

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO 424.659	⑩ A1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 26 MAR. 1974	

PATENTE DE INVENCION

⑤① PRIORIDADES: ⑤② NUMERO 357.012			⑤③ FECHA 3 mayo 1973			⑤④ PAIS U.S.A.		
⑤⑤ FECHA DE PUBLICIDAD			⑤⑥ CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B			⑤⑦ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ---		
⑤⑧ TITULO DE LA INVENCION "Método de tratamiento metalúrgico"								
⑤⑨ SOLICITANTE (S) Q-S OXYGEN PROCESSES, INC.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Island Falls, Maine 04747, U.S.A.								
⑤⑩ INVENTOR (ES) Paul E. Queneau y Reinhardt Schuhmann, Jr.								
⑤⑪ TITULAR (ES)								
⑤⑫ REPRESENTANTE M. Curall Suñol								

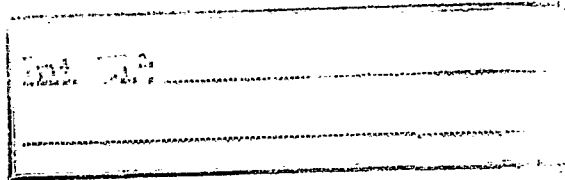
1213-329"Z"-7 sjs
EX-CA-II

POOR
QUALITY

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de Q-S OXYGEN PROCESSES, INC., de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Island Falls, Maine 04747, U.S.A., por "Método de tratamiento metalúrgico", con prioridad de la solicitud norteamericana 357.012 de fecha 3 mayo 1973. - - - - -



MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención.

5. Esta invención se refiere, de manera general, a la extracción de metales pesados no ferrosos a partir de sus menas. - - - - -

De preferencia se refiere a la conversión continua de sulfuros de cobre, níquel, cobalto o plomo. - - - - -

2. Descripción de la técnica anterior.

10. La fusión y la conversión continuas de minerales



- sulfuro en mata o metal es un concepto antiguo bien conocido en la técnica. Ya en el año 1898 Garratson, en la Patente US 596.992 describió un proceso de fusión, conversión y sedimentación de la escoria en tres zonas. Enseña un método para la
5. producción continua de metales no ferrosos a partir de sus minerales sulfuro que comprende las etapas de fundir de manera continua los sulfuros en un horno en el que se queza combustible y que presenta un fondo largo y angosto ligeramente inclinado; la mata resultante fluye de manera continua a uno
10. o más convertidores separados pero que se comunican, localizados en serie en un extremo del horno; ahí la mata es soplada en forma progresiva y continua hasta convertirla en metal que se saca; la escoria rica resultante fluye de regreso en forma continua - a contracorriente respecto a la mata - a
15. través del horno de fusión, se empobrece con el contenido con la mata de bajo contenido que se halla en aquél, fluye hacia el interior de una zona de sedimentación de la escoria, separada pero en comunicación, ubicada en el otro extremo del horno, y se somete ahí a la acción de calentamiento y reducción con carbón vegetal; la mata se sedimenta y fluye de regreso al horno; y la escoria limpiada se descarga. - - - - -
- 20.

El concepto de la producción autógena de mata de cobre a partir de minerales sulfuro fue descrito en 1915 por Klepinger et al. en la Patente US 1.164.653. Enseña la asper

25. sión de concentrados de sulfuro de cobre secos, finamente divididos, con aire precalentado hacia el interior de un horno de tipo reverberatorio. El concepto de la limpieza de la

- escoria por la acción del lavado y de la reducción del sulfuro de hierro fue descrito por Stout en las Patentes US 1.416.262 (1922) y 1.544.048 (1925). Enseña la limpieza progresiva de escorias fundidas que contienen cobre por medio de su agitación y su perfecto mezclado con pirita, mata de bajo contenido o hierro, a lo que sigue la sedimentación de la escoria bajo condiciones de reposo. Gronningsaaster describió en la Patente US 2.426.607 (1947) un aparato para hacer reaccionar escorias con el fin de recuperar metales de las mismas, sometiendo las escorias a reducción y mezclado mediante inyección de combustible y aire, a través de toberas, hacia el interior de la mata de las escorias. - - - - -
- 5.
- 10.

- El concepto de un horno alargado, ligeramente inclinado y giratorio, que sea lo suficientemente largo para proporcionar zonas de fusión y refinación continuas de metal, substancialmente separadas, fue descrito por Sherwood, en 1970, en la Patente US 3.542.350. Mucha de la información relativa a la pirometalurgia de metales no ferrosos es suministrada en muchos de los "Reports of Investigation" del "U.S. Bureau of Mines", por ejemplo en "Autogenous Smelting of Copper Sulfide Concentrate" ("Fusión Autógena de Concentrado de Sulfuro de Cobre"), R. I. 7705 (1973). - - - - -
- 15.
- 20.

- Uno de los inventores de la presente describió en 1954, en la Patente US 2.668.107, una fusión autógena de concentrados de sulfuro de cobre y de níquel, por inyección de sulfuros secos con oxígeno de pureza industrial y fundente dentro de una cámara recubierta impermeable. La mata o metal
- 25.

- y la escoria son producidos continuamente y la mata o metal es descargado desde un extremo del horno y la escoria es descargada desde el otro extremo. Se agotan los contenidos metálicos de la escoria rica procedente del extremo del horno por donde sale la mata de alto contenido empleando el principio del flujo a contracorriente de la mata o metal con relación a la escoria. Si se desea, después de pasar sobre una barrera elevada del horno para separar las capas de escoria y de mata, y en cualquier caso antes de ser descargada del horno, se da a la escoria una limpieza final lavándola con una lluvia de pequeñas gotas de mata fundida de bajo contenido, rica en sulfuro de hierro. Los gases de salida del horno contienen una alta concentración de dióxido de azufre. También describió, en 1961, en la Patente US 3.004.846 y en las posteriores Patentes US 3.030.201, 3.069.254, 3.468.629, 3.516.818, 3.615.361 y 3.615.362, la conversión de materiales sulfuro de cobre, níquel y plomo en metal, en convertidores giratorios de oxígeno, con soplado por la parte superior, que se hacían trabajar de manera apropiada. Enseña las técnicas del soplado por la parte superior utilizando lanzas de gas dirigidas hacia abajo para que los gases del proceso, de análisis controlado, choquen con o atraviesen la superficie del baño, a temperaturas controladas. Asimismo enseña la necesidad de "un grado suficientemente alto de agitación para proporcionar un contacto eficiente y eficaz entre el gas, el sólido y el líquido en todo el baño, que conduce a una eliminación eficiente del hierro, el azufre y las impurezas" y hace énfasis en "la extrema importancia y necesidad de la fuerte turbulencia inducida en el baño del horno". La aplicación de su principio
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- de baño turbulento "mejora la transferencia térmica, aumenta el régimen total de las reacciones químicas, reduce al mínimo los gradientes de la composición dentro de cada una de las fases y reduce significativamente las barreras de difusión entre la escoria y la fase sulfuro". - - - - -
- 5.

- En una publicación aparecida en 1950 "A Survey of the Thermodynamics of Copper Smelting" ("Una Investigación Sobre la Termodinámica de la Fundición de Cobre") (comunicaciones AIME, Volumen 188) uno de los inventores de esta solicitud presentó un análisis de la química-física implicada en la fusión y conversión de las mezclas de sulfuros de cobre y de hierro para producir metal bruto y escoria de desecho. Una de las enseñanzas principales es que "las actividades químicas del oxígeno y del azufre son dos de las medidas termodinámicas más importantes que pueden ser aplicadas a los procedimientos de fusión de cobre". La publicación también incluye demostraciones cuantitativas de que la producción del metal bruto y de la escoria de desecho a partir del concentrado de sulfuro debe ser considerada como un procedimiento de "oxidación progresiva y controlada" en una "secuencia de etapas". Los cálculos termodinámicos proporcionan estimaciones numéricas de las actividades del oxígeno y del azufre que prevalecen en las operaciones convencionales de fusión, conversión y refinado térmico del cobre. La publicación describe que los sistemas de mata-escoria característicos de estas operaciones están sujetos a "tremendas variaciones en la presión del oxígeno", que llegan a ser de 10^6 veces. Enseña que estas variaciones pueden estar relacionadas con problemas prácticos del
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

control de la estequiometría de la mata y de la escoria, las temperaturas de funcionamiento, la formación de magnetita y las pérdidas de escoria. Sus posteriores publicaciones describen las actividades del oxígeno y del azufre en las matas y escorias dentro de las amplias gamas de composición y temperatura presentes en la fusión y conversión de sulfuros que contienen cobre e hierro. - - - - -

10. Durante los últimos años un buen número de investigadores, expertos y con miras en el futuro, han propuesto varias formas y sistemas para resolver los serios problemas relacionados con la transformación pirometalúrgica de los concentrados de sulfuro en metal en un proceso continuo. Si incluyen aquí a Worner, en la Patente US 3.326.671 (1967), Themelis et al., en la Patente US 3.542.352 (1970), Saelzer et al., en la Patente US 3.687.656 (1972), y Morisaki et al. de Mitsubishi Metal Corporation. A pesar de sus esfuerzos, ninguno ha eliminado por completo los cruciales obstáculos implicados. En la primera de estas patentes, se imponen complicaciones y limitaciones de trabajo debido al concepto de tres zonas en el tipo de aparato empleado y debido a que se confía en las técnicas de soplado por la parte superior utilizando lanzas de gas dirigidas hacia abajo. El segundo proceso utiliza un flujo a co-corriente de mata y de escoria. La sección de soplado de metal blanco -en donde son esenciales altas actividades de oxígeno y bajas actividades de sulfuro de hierro- está contigua a la sección de reducción de escoria -en donde son esenciales bajas actividades de oxígeno y altas actividades de sulfuro de hierro. El procedimiento tiene algunas de

- las restricciones que caracterizan las actuales operaciones industriales debido a la similitud del aparato empleado con un convertidor convencional Pierce-Smith. La tercera patente describe una serie semicontinua de operaciones intrincadas en
5. un aparato de compartimentos múltiples, que incluye técnicas de soplado por la parte superior utilizando lanzas de gas dirigidas hacia abajo. El cuarto procedimiento emplea tres hornos individuales separados pero que se comunican entre sí para la fusión, la conversión y la limpieza de escoria continuas; también se confía en técnicas de soplado por la parte superior, utilizando lanzas de gas dirigidas hacia abajo. Este procedimiento conserva varias de las desventajas de la técnica establecida. - - - - -
- 10.

RESUMEN DE LA INVENCION

15. Es un objetivo de la presente invención proporcionar elementos para evitar las desventajas de los procesos de la técnica anterior y proporcionar positivas ventajas económicas y ambientales que se describirán posteriormente. - - - - -

- Una realización preferida de la presente invención
20. implica un procedimiento continuo, autógeno, de estadios múltiples y a contracorriente para convertir concentrados de sulfuro (de cobre, de níquel o de otros metales) y fundentes en metal bruto o mata de bajo contenido de hierro, escoria de desecho y dióxido de azufre. Las reacciones de conversión están dispuestas en forma de etapas a lo largo de la longitud
25. de un horno cerrado, que oscila lentamente, alargado, ligera-

- mente inclinado y de sección transversal redondeada, el cual
horno es de una configuración sencilla y simétrica y descarga
el metal bruto o la mata con bajo contenido de hierro por un
extremo y la escoria de silicato empobrecida en contenidos de
metal y un gas rico en dióxido de azufre por el otro extremo,
5. trabaja con la introducción a estadios de concentrados de sul-
furo, fundentes, oxígeno comercial, dióxido de azufre, agua
un agente reductor carbonoso y sulfuro de hierro en puntos in-
termedios de a lo largo de su longitud. La introducción a esta
10. dios de los materiales de carga establece las condiciones
esenciales para la oxidación progresiva a lo largo de la lon-
gitud del convertidor. Cerca del extremo de descarga de metal
bruto o de mata de bajo contenido de hierro, la actividad del
oxígeno en el baño fundido llega a un máximo lo suficiente-
15. mente alto para asegurar un contenido de hierro residual sa-
tisfactoriamente bajo en el metal valioso producido; cerca del
extremo de descarga de la escoria, la actividad del oxígeno
en el baño fundido se hace llegar a un mínimo introduciendo
dióxido de azufre con un material carbonoso, cuyos reactivos
20. reaccionan con el óxido ferroso de la escoria para invertir
la reacción de conversión, de tal manera que se forme, in situ,
un sulfuro de hierro limpiador naciente que lleva metal no fe-
rrroso. - - - - -

- Una proporción substancial del oxígeno comercial se
25. sopla hacia el interior del horno a través de inyectores que
se extienden a través del revestimiento refractario del horno
y tienen aberturas que comunican con el interior del horno
por debajo de la superficie del líquido. Las toberas de los in

vectores y el refractario quedan protegidos durante la introducción del oxígeno en el interior del metal fundido, por inyección, junto con el oxígeno, de fluidos protectores, ya sea mezclados con el oxígeno o rodeando las corrientes de oxígeno.

- 5. La inyección del oxígeno de conversión protegido por gas, dirigida hacia arriba dentro del baño de mata fundida, a través de la pared refractaria y por debajo de la superficie del líquido, reduce al mínimo las dificultades provocadas por la escoria, el polvo, el refractario y otras dificultades tales como las provocadas cuando se confía en las técnicas de soplado por la parte superior utilizando lanzas de gas dirigidas hacia abajo, y proporciona capacidades singulares para lograr en forma práctica un procedimiento progresivo de conversión en etapas múltiples; y el convertidor preferido diseñado para explotar estas capacidades proporciona elementos altamente flexibles para controlar los ambientes químicos y físicos necesarios para diferenciar eficientemente en estadios las operaciones a lo largo del aparato. - - - - -
- 10.
- 15.

- 20. La oscilación del convertidor hace que los gases inyectados barran de un extremo al otro el baño fundido, elimina zonas de quietud y distribuye los concentrados de sulfuro y los fundentes sobre la superficie del baño, y por ello imparte al baño la turbulencia controlada y el contacto íntimo entre las fases, que se requiere para llevar de manera efectiva al equilibrio la separación por estadios. La oscilación del horno también fomenta el flujo positivo de la mata, disminuye la degradación del refractario y aumenta la vida útil de las toberas de los inyectores. - - - - -
- 25.

- El control de la temperatura y de los gradientes de potencial de oxígeno y de actividad del sulfuro de metal a lo largo del convertidor se logra de manera fácil y en forma directa, ajustando y proporcionando los regímenes de flujo de
5. los concentrados de sulfuro, del oxígeno, del dióxido de azufre, del agua, del carbón o de otros materiales de carga, tales como un gas hidrocarbúrico, en sus varios puntos de entrada. No se requiere una zona de fusión con quemado de combustible, que iría acompañada de todas sus desventajas, debido a
10. que la fusión de los concentrados de sulfuro y los fundentes se logra como parte incidental de la conversión, utilizando el calor generado por las reacciones químicas. La fusión de los concentrados de sulfuro y de los fundentes puede lograrse en gran parte por la oxidación repentina parcial de los sulfuros en la atmósfera de encima del baño fundido. No se requiere
15. zona de refinado debido a que el objetivo es producir sólo metal bruto o mata de bajo contenido de hierro, apropiado como material de carga para la refinación u otras etapas de procesamiento. La invención amplía las gamas de actividades del oxígeno y del sulfuro de metal características de la técnica
20. anterior; normalmente incluye la inversión controlada de las reacciones de conversión, de tal forma que se aplique la des conversión en el grado que se requiera con el fin de depurar la escoria. - - - - -
25. Otra característica ventajosa de esta realización preferida de la invención es el empleo de dióxido de azufre recirculado -de preferencia el gas recirculado de salida del horno- para la protección de los inyectores de oxígeno y de

los materiales refractarios, para el control de la temperatura del horno y para la recuperación térmica, para el control de la reacción química en el baño y la agitación física de éste y para la desconversión, todo ello mientras se mantiene un alto contenido de dióxido de azufre en el gas de salida del horno. El dióxido de azufre tiene una capacidad térmica y una densidad significativamente más elevadas que el nitrógeno, y no contamina el gas de salida del horno. - - - - -

La invención se realiza también en un aparato preferido para llevar a cabo el procedimiento. Este aparato incluye un horno cerrado y alargado, ligeramente inclinado, oscilatorio, de sección transversal redondeada, que tiene elementos de descarga en un extremo para una fase rica en metales no ferrosos y elementos de descarga en el otro para la escoria y una descarga de gases de salida en el extremo de descarga de la escoria. El cierre del convertidor es importante para evitar la entrada del aire y/o la fuga de dióxido de azufre. El convertidor está inclinado al menos en 5° hacia abajo, hacia el extremo de descarga del producto rico en metal y su fondo está escalonado para proporcionar una cubeta o depósito en un extremo, para el producto rico en metal, y hacia el otro extremo, para la separación de la escoria. Se proporcionan elementos para cargar los concentrados y el fundente, opcionalmente con oxígeno, a través de la parte superior y sobre la superficie del baño. Unos inyectores se extienden a través del revestimiento refractario del horno a través de aberturas que comunican con el interior del horno por debajo de la superficie del líquido. Los inyectores están equipados

- para soplar un gas protector durante la introducción del oxígeno en el interior del metal fundido, junto con el oxígeno, de tal manera que se protejan los inyectores y el material refractario que los rodean. Hay elementos para hacer oscilar al
5. horno lentamente, por ejemplo a través de un ángulo de 20° a 40° y a una velocidad de 1 a 6 vaivenes por minuto y para inclinarlo, por ejemplo en 75°, para el mantenimiento de los inyectores. Todas las conexiones de carga y de descarga son de tal forma que permiten esa oscilación y esta inclinación.
10. Se proporcionan elementos apropiados para dosificar, regular y analizar los materiales de carga y los materiales producto a fin de efectuar el control apropiado como se describe en la presente. - - - - -

- Otras características de la invención se proporcionan en la siguiente descripción detallada. - - - - -
- 15.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS PLANOS

Los planos adjuntos ilustran realizaciones preferidas de la invención. En los planos: - - - - -

- La Figura 1 es un esquema que ilustra un convertidor en forma de horno alargado, de configuración preferida, en el que puede llevarse a cabo el tratamiento de la invención; en esta figura se utilizan los siguientes símbolos con los significados que se señalan: "REF. = refinado; "CONV. EST. AUT." = conversión estadio autógeno; "CONC. SULF." = concentrado de sulfuro; "DEP. ESC." = depuración de escoria; "SULF, Fe" = sulfuro de hierro; "CARB." = carbón; "ESC." = escoria; "DESC." =
- 20.

desconversión; "Z" = vaporización, recuperación de polvo, fijación de S. - - - - -

5. La Figura 2 es una sección transversal vertical a lo largo de la línea 2-2 de la Figura 1; en esta figura se utilizan los siguientes símbolos con los significados que se señalan: "CON.+FUND.+O₂" = concentrado + fundente + O₂; y - -

10. La Figura 3 es un diagrama de equilibrio que ilustra las relaciones deseadas entre las variables físico-químicas en el procedimiento de conversión secuencial preferido de la invención; en esta figura se utilizan los siguientes símbolos con los significados que se señalan: "A" = "blister", metal blanco; "B" = formación de magnetita sólida. - - - - -

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15. Con referencia más particularmente a la Figura 1, se muestra un convertidor preferido de tratamiento en forma de un horno A, alargado, suavemente inclinado, cerrado y con sección transversal redondeada, que sirve como artesa para un baño en fusión. El convertidor está provisto internamente con un revestimiento refractario que está escalonado hacia adentro en 13 y el convertidor está escalonado hacia afuera como en 4. Si es necesario puede preverse un escalón intermedio.

20. Las paredes del horno pueden tener intercambiadores térmicos, por ejemplo tubos de vapor, tubos de enfriamiento por evaporación de aire o casisas de agua, para que se ajusten a las con-

25. diciones del proceso. Se proporcionan mecanismos apropiados

- para introducir la carga, por ejemplo los materiales sulfuro y los fluidos. La introducción de los materiales sulfuro por encima de la superficie del baño en fusión evita la degradación de los refractarios y otras dificultades que resultan de su introducción por debajo de la superficie. - - - - -
- 5.

El convertidor A está montado para oscilar alrededor de su eje longitudinal, por ejemplo a través de unos 30°, y es inclinable, por ejemplo en unos 75° para permitir el entreteneimiento de, por ejemplo, los inyectores. - - - - -

10. Cuando el procedimiento se está realizando el baño en fusión se separa en capas que forman una capa de mata 4, una de escoria 5 y un depósito de cobre fundido bruto 6. - -

- Los concentrados de sulfuro de cobre y el oxígeno se mezclan y se introducen en relaciones en estadios a través de diferentes entradas, por ejemplo, aspersores de torbellino, en 6, con una mínima introducción de oxígeno por la entrada más cercana a la operación de depuración de la escoria, y el fundente se introduce a través de entradas, como las indicadas con 7, en el interior de la atmósfera de encima del baño en fusión. El oxígeno, blindado por dióxido de azufre, es scplado en el interior del convertidor A por debajo de la intertercara de entre la mata y la escoria a través de los diferentes inyectores 8 que se extienden a través del revestimiento refractario del convertidor. La inyección en estadios del oxígeno en 6 oxida progresivamente la ata a medida que fluya hacia el extremo de descarga del cobre, con una formación de ma
- 15.
- 20.
- 25.

ta cada vez más rica en cobre y, finalmente, cobre bruto. Simultáneamente, la escoria de silicato de hierro formada fluye a contracorriente hacia el extremo de descarga de la escoria. El gas desprendido, rico en dióxido de azufre, pasa a co-corriente sobre la escoria en su recorrido hacia la salida 9 del gas que está equipada con una junta 25 de laberinto. - -

5. Se introduce a través del inyector 10, por debajo de la superficie de la escoria: carbón mineral, dióxido de azufre y oxígeno en cantidades suficientes para establecer condiciones fuertemente reductoras y turbulencia en el baño. 10. La reacción de desoxidación resultante depura la escoria formando sulfuro de hierro cuprífero in situ. Simultáneamente, la escoria es opcionalmente lavada con sulfuro de hierro finamente dividido introducido, de preferencia como lluvia, por 15. la entrada 11, lo que agota adicionalmente el contenido de cobre de la escoria. Finalmente la escoria fluye lentamente a través de una zona en calma hasta la descarga 12 de escoria. La mata de bajo contenido que se sedimenta desde la escoria fluye a contracorriente hacia el extremo de descarga del cobre. 20. - - - - -

Mientras tiene lugar el proceso descrito, se hace oscilar lentamente al reactor a través de 30° y con una velocidad de tres vaivones por minuto. La oscilación aumenta el contacto entre el gas, el líquido y el sólido para lograr un calentamiento y una transferencia de masa efectivos. - - - - 25.

La inyección del oxígeno comercial, del dióxido de

azufre y de otros gases a medida que el reactor recibe movimiento de vaivén hace que estos gases entren al baño en fusión con ángulos que son continuamente diferentes con respecto a su superficie y de esta forma llegan al baño en partes del mismo que cambian continuamente, con la turbulencia resultante tanto de origen químico como físico. Simultáneamente, la fracción de la mata rica en cobre fluye hacia el extremo de descarga del cobre y la fracción de escoria rica en silicato de hierro fluye hacia el extremo de descarga de escoria, de tal forma que, en la dirección longitudinal, una nueva fracción del baño está continuamente sujeta al ventajoso contacto entre gas-líquido y líquido-líquido. - - - - -

Asimismo, a medida que el reactor se mueve de un lado a otro en vaivén, los concentrados y el fundente son cargados en el interior de la atmósfera de encima de la superficie del baño. Debido a que la posición de las entradas de carga está cambiando continuamente con respecto a la superficie del baño, los sólidos son distribuidos a través de su superficie. Asimismo, puesto que la atmósfera de encima del baño fluye hacia el extremo de descarga de la escoria, los concentrados y el fundente cargados se mueven a través de la atmósfera transversalmente a su flujo lo que produce un contacto ventajoso entre el gas y el sólido. En resumen, se logra un contacto íntimo entre las fases, lo que produce una conversión eficiente de los concentrados a cobre bruto, a escoria con bajo contenido de cobre y a gas rico en dióxido de azufre. - - - - -

El procedimiento puede iniciarse primeramente por

- difusión térmica lenta en los refractarios hasta aproximadamente 1300°C utilizando un quemador de combustible en el orificio 3. Luego pueden introducirse los concentrados, por ejemplo concentrados que hayan sido convertidos parcialmente en forma rápida durante el tiempo que se requiere para que se acumule un baño con baja profundidad, manteniendo un flujo de gas, por ejemplo dióxido de azufre, a través de los inyectores, que es suficiente para protegerlos, seguido por el funcionamiento normal del convertidor. Alternativamente, después de calentar el refractario, puede introducirse mata dentro del horno, a lo que sigue el trabajo normal. - - - - -
- 5.
- 10.

- La reacción es autógena y la temperatura de trabajo se mantiene por medio de la reacción exotérmica, dentro de una gama efectiva como para mantener en estado fluido satisfactorio al metal y a la escoria y para mantener altos regímenes de reacción, por ejemplo, dentro de la gama de entre unos 1000°C y unos 1650°C. De preferencia, las condiciones de oxidación variarán progresivamente y de forma secuencial dentro de la región de conversión. - - - - -
- 15.

20. Control de proceso

- Algunos de los aspectos cualitativos del control metalúrgico de un convertidor continuo resultarán evidentes para las personas expertas en la conversión normal por lotes u hornadas. Sin embargo, el procedimiento continuo realizado en esta invención proporciona, además, un cierto número de controles de funcionamiento altamente flexibles que se utilizan
- 25.

- en conjunto para establecer y mantener un estado constante de la conversión en estadios que proporciona un compartimento metalúrgico óptimo para una amplia gama de composiciones de concentrados de sulfuro y productos del convertidor. El control estequiométrico principal se basa en la dosificación y
5. proporcionación de los regímenes de carga totales de los concentrados de sulfuro, los fundentes y el oxígeno para obtener una producción continua de un metal bruto o de un producto de mata de bajo contenido de hierro, una escoria de desecho que
10. lleva substancialmente la totalidad del hierro junto con un contenido suficientemente alto de sílice y otros óxidos del fundente como para dar propiedades deseables a la escoria, y un gas efluente rico en SO_2 que contiene un pequeño exceso de oxígeno. Las fluctuaciones a corto plazo en las composiciones
15. químicas y el comportamiento de conversión de los materiales de carga sólidos, u otras divergencias que se apartan de la proporcionación de la totalidad de los materiales de entrada para lograr el estado constante deseado serán absorbidos por la acumulación o agotamiento de las capas de mata y/o de metal en el convertidor, y de esta forma estas capas sirven co
20. mo un gran depósito de estabilización dentro del horno. Según ello, se facilita el control estequiométrico de la relación entre la entrada total de oxígeno y la entrada total de los concentrados de sulfuro por medio de la apropiada vigilancia de la profundidad de la capa de mata en el aparato. - - - -
- 25.

Las distribuciones de las entradas de oxígeno y de las entradas del concentrado de sulfuro entre sus puntos respectivos de carga a lo largo de la longitud del convertidor

- se regulan, como ya se mencionó, para establecer los gradientes apropiados de las condiciones químicas a lo largo del convertidor. En forma más específica, la relación entre el oxígeno y los sulfuros está a un mínimo cerca de la sección de depuración de escoria, en donde se carga mucho menos oxígeno que el que se requiere para convertir totalmente los sulfuros que se están añadiendo en dicha sección. Un criterio práctico conveniente para hacer estos ajustes es la relación entre el hierro férrico y el hierro total en la escoria, que se determina muestreando y analizando la escoria. La gama óptima para una operación determinada se establece por medio de pruebas, pero una gama típica para convertir concentrados de sulfuro de cobre a 1300°C es una relación entre hierro férrico y hierro total de 0,2 o más elevada en el extremo de descarga del metal y tan baja como de 0,06 en el extremo de la descarga de la escoria de desecho. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- En la sección de depuración de escoria, las cantidades de sulfuro de hierro, carbón, SO_2 y O_2 se ajustan de tal forma que se provoque una formación continua, dentro de la capa de escoria, de una mata de bajo contenido, por ejemplo inferior a 20% de cobre, que se sedimenta a través de la escoria y limpia el contenido de metal de la escoria hasta un bajo nivel, antes de que la escoria sea descargada del horno. El oxígeno inyectado con el carbón proporciona la combustión parcial del carbón, para la formación de un gas caliente fuertemente reductor y de calentamiento localizado para que se cumplan los requisitos térmicos de las reacciones de descomposición. Como ya se indicó, la relación entre el hierro férrico
- 20.
- 25.

co y el hierro total proporciona un criterio útil de trabajo, a fin de guiar los ajustes de los materiales de entrada en la etapa de depuración de la escoria, y esta relación, de preferencia, se hace llegar substancialmente a un mínimo por medio de dichos ajustes. - - - - -

5. El operario dispone de una amplia gama de control de temperatura, independientemente de la proporción entre el oxígeno y el sulfuro, por variación de la cantidad de SO_2 que se circula. Se obtiene una mayor flexibilidad, según sea necesario, utilizando agua o por la substitución de los fluidos hidrocarbúricos de blinaje por SO_2 o por variación de la temperatura del SO_2 . Por medio de todos estos elementos, el operario puede controlar fácilmente la temperatura, en alto grado, a través del convertidor, por ejemplo, de tal manera que se logre la escoria fluida de alto contenido de sílice necesaria para una rápida reacción y una limpia separación, sin que haya sobrecalentamiento localizado ni que se obtenga como resultado una erosión excesiva de los inyectores y del material refractario. - - - - -

10. Se vigilan de forma continua las diferentes corrientes producto, utilizando instrumentos sumergidos en la corriente o de análisis rápido. Asimismo, las temperaturas se determinan continuamente a lo largo de la longitud del convertidor.

15. Cuando la fijación de la totalidad del azufre en el gas de salida del convertidor -por ejemplo, principalmente como azufre elemental- no puede ser justificada, se prefiere co

- mo alternativa tratar el gas por lo que se denomina "desconversión". En esta operación, que se lleva a cabo en un aparato separado, el gas de salida rico en SO_2 se inyecta, junto con agente reductor carbonoso y oxígeno comercial, en el interior de la escoria de silicato de hierro de desecho fundida, procedente del convertidor, de tal manera que se fije la mayor parte del azufre en el gas como sulfuro de hierro líquido. Este puede ser vaciado y acumulado para conservar tanto el azufre del gas como el hierro de la escoria para consumo posterior. Una fracción del sulfuro de hierro líquido puede ser granulada en agua y reciclada al convertidor para fines de limpieza de la escoria. Si se desea fijar substancialmente la totalidad del azufre en esta forma, el hierro adicional que se requiere puede ser suministrado por carga en el horno de desconversión de cualquier material fuente de hierro apropiado, por ejemplo chatarra, tal como chatarra de automóviles, u otras escorias. Como es natural se pueden emplear cantidades juiciosas de cal para mantener la fluidez de la escoria. - - - - -

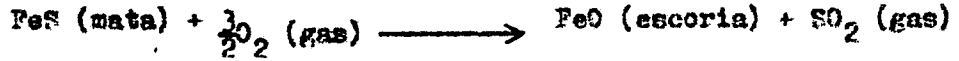
20. La fijación del azufre en esta forma representa una extensión del proceso de limpieza de la escoria utilizado en el convertidor continuo de oxígeno, y de esta manera puede llevarse a cabo en un horno de operación continua de diseño muy similar, con la inyección apropiada de oxígeno, dióxido de azufre y agente reductor carbonoso. Las personas expertas en la técnica reconocerán que la desconversión, utilizando gas rico en SO_2 , también puede llevarse a cabo en otros aparatos, muy similares a los hornos de vaporización de escoria
- 25.

con camisa de agua que comunmente se utilizan en el tratamiento de las escorias, con mezclas de carbón pulverizado y de aire, para otras finalidades, por ejemplo para la recuperación del zinc. - - - - -

5. Variables fisico-químicas

El diagrama de equilibrio de la Figura 3 ilustra la relación entre algunas de las más importantes variables fisico-químicas en las diferentes etapas del procedimiento secuencial de conversión de cobre de esta invención. Siguiendo la práctica común en la metalurgia química, la actividad del oxígeno se mide por medio de $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ y la temperatura se mide por medio del recíproco de la temperatura absoluta. La actividad mínima de oxígeno que se requiere para formar cobre metálico a partir de sulfuro de cobre de metal blanco, a una temperatura determinada, se muestra por medio de la línea de la parte superior de la figura. Si hay presente una escoria de silicato de hierro con actividad de FeO (a_{FeO}) igual a 0,35, por otra parte, la actividad del oxígeno a una temperatura determinada debe mantenerse por debajo de la línea correspondiente a la formación de magnetita sólida. La serie de líneas de diferentes valores de actividad del sulfuro de hierro corresponden a las etapas sucesivas de conversión, debido a que el contenido de cobre de la mata aumenta a medida que disminuye la actividad del sulfuro de hierro. Las condiciones correspondientes a matas de bajo contenido y a bajos contenidos de metal en la escoria de desecho quedan justamente por encima de la línea para a_{FeS} igual a 1,0. - - - - -

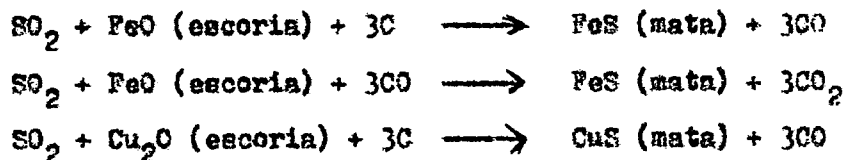
La Figura 3 también muestra la capacidad de inversión de la reacción de conversión principal: - - - - -



5. Si la actividad del oxígeno se mantiene por debajo de la línea para a_{FeS} igual a 1 -utilizando un agente de reducción apropiado- entonces el gas SO_2 a presión atmosférica reaccionará con el FeO y los óxidos de cobre, níquel y cobalto de la escoria, para formar un sulfuro de hierro que lleva metal no ferroso, lo que es lo inverso de la reacción de conversión usual. Por lo tanto, parece apropiado, como se ha hecho en esta descripción, llamar "desconversión" a estas reacciones. - - - - -
- 10.

Las siguientes son ejemplos de reacciones de desconversión, con utilización de agentes de reducción carbonosos y dióxido de azufre: - - - - -

15.



20. Para lograr los bajos niveles de actividad de oxígeno de la escoria que se requieren para la desconversión, es necesario reducir el contenido de óxido férrico de la escoria a un nivel relativamente bajo por medio del uso de un agente de reducción. Por ejemplo, si a 1.350°C se desea una actividad de oxígeno de la escoria equivalente a $\log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$ de

0,5 -de tal manera que quede por debajo de la línea para $a_{FeS} = 1$ de la Figura 3- la proporción del hierro férrico presente debe ser inferior al 6% del contenido total de hierro de la escoria. - - - - -

5. De esta forma, un logro principal de la presente invención ha sido el proporcionar un procedimiento que incluye una secuencia progresiva y controlada de actividades de oxígeno y de otras actividades, que van de manera sistemática desde una alta actividad de oxígeno (necesaria para oxidar el
10. gran volumen del hierro y del azufre en el material de carga, de manera que se descargue un producto con alto contenido de metal en un extremo del convertidor) hasta la baja actividad de oxígeno que se requiere en el otro extremo del convertidor para descargar una escoria con bajo contenido de metal. - - -
15. Para las condiciones específicas representadas en la Figura 3 y para una temperatura de trabajo de aproximadamente 1.600°Kelvin (1327°C), la gama general de actividades de oxígeno que se debe establecer y controlar es desde una relación CO_2/CO de unos 100:1 hasta una relación CO_2/CO de unos 5:1, que corresponde a una gama de 400 veces en actividad de O_2 . A fin de lograr dicha gama de actividades oxígeno en un reactor continuo, substancialmente de estado constante, es necesario suministrar oxígeno a una presión superior a la correspondiente a $CO_2/CO = 100$ y proporcionar un agente reductor capaz de bajar la relación de CO_2/CO por debajo de 5.
20. Así, cuando se tienen en cuenta todas las necesidades del procedimiento, en el caso del tratamiento de concentrados de
- 25.

cobre, la plena realización total del moldeo termodinámico del procedimiento requiere un control positivo y efectivo de la actividad del oxígeno superior a una gama de hasta más de 1.000 veces. - - - - -

5. La viabilidad termodinámica de un moldeo de equilibrio, aún cuando es un requisito esencial, no es, naturalmente, suficiente para demostrar la viabilidad de un procedimiento pirometalúrgico continuo a gran escala. El diseño de esta invención está basado en balances estequiométricos y térmicos entre las corrientes de interacción de los sólidos, líquidos y gases que fluyen a través del sistema. Se han previsto tiempos de permanencia y condiciones de flujo de fluido apropiados para lograr el calor y la transferencia de masa necesarios. El aparato de la invención también tiene las configuraciones y capacidades físicas necesarias para cumplir los requisitos del proceso que, en forma eficiente, incluyen el control de variables de funcionamiento esenciales. De esta forma, el convertidor puede diseñarse para muy alta capacidad, adecuada para el tratamiento diario, en una sola unidad, de varios miles de toneladas de carga sólida. Una información importante con respecto de estas consideraciones puede obtenerse en los libros técnicos escritos o editados por los inventores de la presente en las dos décadas pasadas. La apreciación de los inventores, con respecto a las dificultades e inconvenientes de las prácticas pirometalúrgicas existentes, y su estudio de los intentos de otras personas para resolver estos problemas ha conducido a mejoras sobre las técnicas anteriores detalladas en esta descripción. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Concentrados particulares

Los concentrados tratados son también aquellos que contienen suficiente cantidad de hierro y azufre para que sean substancialmente autógenos cuando se hacen reaccionar con un gas rico en oxígeno. Los siguientes ejemplos contienen análisis típicos preferidos. La invención también abarca modalidades en que una parte de la totalidad del material de carga sulfuro puede ser en forma de un concentrado húmedo granulado, por ejemplo 8% de humedad libre, y aún una pasta de concentrado con agua, por ejemplo con un 75% de contenido de sólidos.-

La invención es particularmente útil en la recuperación de níquel y de cobalto a partir de concentrados de pentlandita. Los concentrados se tratan en el convertidor continuo de oxígeno de la invención, para la producción de una mata que contiene una gran proporción de níquel y cobalto en el concentrado y una escoria que contiene una gran proporción de hierro y un gas rico en dióxido de azufre. El cobalto se saca de la mata fundida descargada para su recuperación por separado. Esto puede hacerse a través de su conversión en cloruro por la reacción de los sulfuros líquidos con cloro gaseoso o por extracción con disolventes, utilizando una mezcla de sal fundida de cloruros de sodio y de níquel. La mata fundida, limpiada de esta forma, puede después ser refinada térmicamente para proporcionar níquel metálico en un convertidor soplado por el fondo, no giratorio, que sea cerrado e inclinable, utilizando inyectores protegidos por gas para soplar oxígeno comercial a través de la mata o del metal de debajo de

la superficie de liquido, empleando un gas hidrocarbúrico como blindaje para el oxígeno durante las etapas finales del soplado. - - - - -

- La invención también se puede emplear ventajosamente para tratar concentrados de cobre y níquel o cuproníquel de acuerdo con la invención, para formar aleaciones metálicas de cobre y níquel como fase metálica. La aleación puede disolverse por medio de cloración acuosa y los cloruros de metal disueltos se pueden someter a extracción con disolventes para aislar el cobre y el níquel y pueden recuperarse cobre y níquel puros de los extractos acuosos por medio de extracción electrolítica. - - - - -
5. te para tratar concentrados de cobre y níquel o cuproníquel de acuerdo con la invención, para formar aleaciones metálicas de cobre y níquel como fase metálica. La aleación puede disolverse por medio de cloración acuosa y los cloruros de metal disueltos se pueden someter a extracción con disolventes para aislar el cobre y el níquel y pueden recuperarse cobre y níquel puros de los extractos acuosos por medio de extracción electrolítica. - - - - -
10. te para tratar concentrados de cobre y níquel o cuproníquel de acuerdo con la invención, para formar aleaciones metálicas de cobre y níquel como fase metálica. La aleación puede disolverse por medio de cloración acuosa y los cloruros de metal disueltos se pueden someter a extracción con disolventes para aislar el cobre y el níquel y pueden recuperarse cobre y níquel puros de los extractos acuosos por medio de extracción electrolítica. - - - - -

- Al convertir concentrados de sulfuro de plomo en plomo, de acuerdo con la invención, puede emplearse el siguiente proces: Los concentrados de plomo se dejan caer continuamente sobre la superficie de un baño de plomo fundido cubierto de escoria en un convertidor cerrado del tipo descrito en la presente, a través del cual se sopla continuamente oxígeno comercial, empleando inyectoras sumergidas protegidas con fluido.
15. Se produce de esta manera, en forma continua, una masa fundida substancialmente exenta de zinc y un gas rico en dióxido de azufre. La escoria producida se hace vaporizar continuamente en el convertidor inyectando un material carbonoso para la producción de una escoria con bajo contenido de plomo y bajo contenido de zinc. El plomo de las partículas de materia del gas de convertidor puede ser reciclado continuamente. - - - - -
20. Se produce de esta manera, en forma continua, una masa fundida substancialmente exenta de zinc y un gas rico en dióxido de azufre. La escoria producida se hace vaporizar continuamente en el convertidor inyectando un material carbonoso para la producción de una escoria con bajo contenido de plomo y bajo contenido de zinc. El plomo de las partículas de materia del gas de convertidor puede ser reciclado continuamente. - - - - -
25. Se produce de esta manera, en forma continua, una masa fundida substancialmente exenta de zinc y un gas rico en dióxido de azufre. La escoria producida se hace vaporizar continuamente en el convertidor inyectando un material carbonoso para la producción de una escoria con bajo contenido de plomo y bajo contenido de zinc. El plomo de las partículas de materia del gas de convertidor puede ser reciclado continuamente. - - - - -

Pueden aplicarse ciertos principios de la invención

- para la producción de cobre, de níquel y de cuproníquel a partir de sus sulfuros substancialmente exentos de hierro. Por ejemplo, puede introducirse por debajo de la superficie del baño fundido de los sulfuros contenidos en un convertidor inclinable, cerrado, soplado por el fondo y no giratorio, un gas rico en oxígeno que tenga un contenido de oxígeno suficiente para la conversión autógena de los sulfuros en metal. De acuerdo con la invención, el gas se sopla a través del baño por medio de inyectores apropiadamente colocados y protegidos con fluido que se extienden a través de las paredes refractarias del convertidor hasta aberturas de su parte inferior por debajo de la superficie del baño. Se crea, de esta forma, una turbulencia neumática del baño para el contacto efectivo entre fases. Los regímenes de flujo de gas se regulan de tal manera que la temperatura del baño se mantenga a niveles controlados uniformes que sean efectivos para los altos regímenes de reacción entre el oxígeno y el azufre y de tal manera que la cantidad de oxígeno reaccionada sea sólo aproximadamente la cantidad estequiométrica necesaria para convertir substancialmente la totalidad del azufre presente en el baño en dióxido de azufre. Deseablemente, el fluido de protección para los inyectores de azufre es dióxido de azufre o agua o ambos, hasta que el contenido de azufre del baño sea inferior a unos 5%, y luego puede emplearse un gas hidrocarbúrico como fluido de blindaje durante el resto de la operación de soplado. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Casea

Se prefiere emplear oxígeno comercial y la expresión

- "oxígeno comercial" se define como un gas que normalmente tiene más de 90% de oxígeno libre. El empleo de dicho oxígeno permite, además de la producción de un gas rico en SO_2 , que el horno funcione a temperaturas más elevadas que las convencionales, con las ventajas cinéticas y de funcionamiento con comitante por lo que se refiere a altos regímenes de reacción, al control de la mata y a una mayor fluidez de la escoria, siempre y cuando los inyectores de metal y el material refractario que los rodea estén protegidos, como se enseña en la
5. presente invención, del aumento de temperatura. Con algunos concentrados, puede llevarse a cabo un procedimiento autógeno utilizando aire enriquecido con oxígeno, que contenga una cantidad tan baja como de 40% de oxígeno, aunque la introducción de proporciones tan grandes de nitrógeno en el sistema puede ser indeseable para el ambiente y por otras razones. Este es un nivel de oxígeno más alto que el normalmente tolerado por el convertidor normal de Pierce-Smith, que sufre la desventaja de sobreoxidación y sobrecalentamiento cerca de las toberas, así como de un mal contacto relativo entre las fases,
10. de una mala distribución de la temperatura y de un control limitado de la actividad del oxígeno. - - - - -
15. - - - - -
20. - - - - -

- En el procedimiento de la invención, el gas de salida del horno tiene normalmente un contenido de dióxido de agua superior al 70%, en base seca, y de preferencia superior al 80% y substancialmente está exento de óxidos de nitrógeno.
25. El gas de salida del convertidor se hace pasar a través de calderas productoras de vapor para la generación de energía. Después se limpia de modo apropiado de substancialmente todo

su contenido de materia en partículas y la mayor parte del cobre, del níquel y del plomo de esta última se recicla de nuevo al proceso. El dióxido de azufre inyectado en la operación de conversión es normalmente gas reciclado de salida del convertidor. - - - - -

5.

Las cantidades de SO_2 que se añaden, como fluido de protección o en cualquier otra forma, estarán normalmente comprendidas entre unos 0 y unos 150% en volumen del oxígeno, medidas a las condiciones normales de temperatura y presión, es decir, a 0°C y a una atmósfera de presión. Puede añadirse agua, como una niebla atomizada, en una cantidad dentro de la gama de entre 0 hasta 25% en peso del oxígeno. El agua puede ser añadida con la corriente de oxígeno, en una corriente de gas de blindaje o con ambas corrientes. - - - - -

10.

15.

Escoria

Una ventaja adicional del método y del aparato de la invención, con los controles flexibles descritos, es que se logra la posibilidad de producir fácilmente, cuando se desea, escorias de silicato ferroso a temperaturas más elevadas que las convencionales, por ejemplo superiores a 1.300°C y con contenidos de sílice superiores a los convencionales, por ejemplo con más de 39% de sílice, con pérdidas consiguientes inferiores a las convencionales del cobre, el níquel o el cobalto, debido a la fluidez satisfactoria de las escorias, a su baja densidad y a su baja concentración de hierro férrico. - -

20.

25.

Productos

- El producto final de los concentrados de sulfuro de cobre puede ser un metal bruto con un contenido de cobre superior al 95%, un contenido de hierro inferior a 0.2%, un contenido de azufre inferior a 2% y con una recuperación de cobre de más de 98%, o el procedimiento puede producir una mata de más de 75% de cobre, menos de 1% de hierro, siendo el resto azufre e impurezas, nuevamente con una recuperación de cobre de más del 98%. En el caso del níquel, el producto final puede ser un metal bruto que tenga más de 90% de níquel, menos de 1% de hierro y menos de 5% de azufre, para lograr una recuperación de níquel de más de 95%; o una mata de más de 65% de níquel y menos de 5% de hierro y con una recuperación de cobalto de más de 75%. En cada caso la recuperación del níquel será de más de 95%. En el caso del plomo, el producto final puede ser una masa fundida que tenga más de 95% de plomo, menos de 1% de hierro y menos de 1% de azufre, con una recuperación superior al 95% del plomo. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

Inyección del oxígeno

- La inyección sumergida del oxígeno, empleada por los solicitantes para la conversión, implica soplar gas rico en oxígeno protegido por fluidos en el interior de un baño en fusión a través de la pared refractaria de un convertidor y por debajo de la superficie del líquido. En ciertas aplicaciones de la presente invención, dicha protección de fluido puede ser similar al concepto de Savard-Lee descrito en la Patente FR
- 20.
- 25.

1.450.716 (1966) que se cita en la presente como referencia. De acuerdo con dicho concepto, el baño de metal se refina, en hornadas, soplando oxígeno comercial en el interior de un ba
5. ño en fusión a través de inyectores que se extienden atrave-
sando el recubrimiento refractario de un convertidor normal
y que tienen aberturas que comunican con la parte inferior del
convertidor, por debajo de la superficie del metal. Los inyec
tores y el material refractario que los rodea están protagi-
dos, por medio del rodeo de la corriente de oxígeno con un hi
10. drocarburo de blindaje. - - - - -

Por el contrario, para la conversión continua de
concentrados de sulfuro, en su convertidor especial, los soli
citantes normalmente prefieren emplear el gas no combustible
(dióxido de azufre) como fluido protector. Asimismo, cuando
15. es deseable para fines de mayor enfriamiento, los solicitan-
tes han empleado agua atomizada en la corriente central de
oxígeno; asimismo, el agua atomizada puede ser introducida
dentro de un fluido de blindaje. En circunstancias apropiadas,
se introduce dióxido de azufre o agua atomizada o ambos den
20. tro de la corriente de oxígeno como alternativa o además de
su uso en un fluido de blindaje que la rodea. El oxígeno pue-
de ser soplado en una dirección que es substancialmente hori-
zontal hasta una dirección vertical ascendente. - - - - -

El procedimiento preferido de la invención ha sido
25. descrito como un procedimiento continuo formado por una combi
nación integrada de etapas y características de control que
proporcionan los resultados especiales descritos. Dicha com-

- binación incluye, por ejemplo, el procedimiento continuo en el que la fase rica en metal y la fase de escoria fluyen a contracorriente, las fases de escoria y de gas fluyen a co-corriente y hay conversión secuencial en etapas y etapas de limpieza de escoria y en el que el reactor se hace oscilar. Algunas de estas soluciones y otras soluciones del procedimiento preferido son nuevas en sí mismas y pueden ser empleadas sin los otros aspectos. Por ejemplo, el uso descrito de la inyección sumergida de oxígeno puede emplearse con otras modalidades de limpieza continua de escoria. De igual forma, el estadio descrito de depuración o de desconversión de escoria también puede ser aplicado a un baño de escoria fundida resultante de otros estadios de conversión distintos del de los solicitantes. Aún cuando la oscilación del recipiente proporciona los efectos preferidos, pueden lograrse resultados aceptables sin la oscilación del recipiente. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- El aparato de los solicitantes puede ser modificado para ser utilizado en la conversión discontinua de mata de cobre o de níquel o en operaciones de refinado térmico, por ejemplo en un convertidor cerrado inclinable, no giratorio, soplado por el fondo, utilizando inyectoros protegidos con fluidos para soplar oxígeno comercial directamente en forma ascendente o substancialmente de manera horizontal, es decir, a menos de unos 10° por debajo de la horizontal a través de la mata o el metal de debajo de la superficie del líquido. El aparato de los solicitantes también puede ser modificado para la producción continua de hierro y para la conversión continua por oxígeno de arrabio en acero. - - - - -
- 20.
- 25.

- La presente invención satisface la necesidad que existe de un procedimiento de conversión continuo sencillo, flexible y económico con una superior capacidad para la conservación del ambiente, de lo que carecen las proposiciones de la técnica anterior. Las pérdidas de los metales valiosos en las que se incurre utilizando la unidad de un solo horno continuo nuevo son menos de la mitad de las que se experimentan con la práctica de la pirometalurgia convencional. Asimismo, el costo del tratamiento del gas de salida del proceso para la fijación del azufre -ya sea como sulfuro de hierro o como azufre elemental- es menor que la mitad de la fijación similar de azufre en los gases de salida de la práctica convencional. Un objetivo principal de la invención de los solicitantes es el uso máximo de la mena dentro de los límites impuestos por la ubicación del mercado, lo que en los procedimientos de la técnica anterior no se logra enfocar de forma adecuada. El uso del método y del aparato de los solicitantes permite simultáneamente una mayor capacidad de la producción de metal de la unidad, una disminución en los costos de la producción del metal, una mayor recuperación de los valiosos componentes de la mena y una menor degradación del medio ambiente. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Se darán ahora ejemplos específicos de los procesos preferidos para ilustrar la invención más detalladamente. - -

25.

EJEMPLO 1

Se cargan continuamente, a estadios, mil toneladas métricas diarias de concentrados de sulfuro de cobre con un

- análisis de 28% de Cu, 28% de Fe, 30% de S, 7% de SiO₂ (base en seco) y conteniendo 1% de agua, en el interior de un convertidor de 6 metros x 36 metros construido y accionado en la forma en que se indica en la Figura 1; se convierten rápidamente a una temperatura de unos 1330°C con 320 toneladas diarias de un fundente con un análisis de 70% de SiO₂ (base en seco) y con un contenido de 5% de agua, y 280 toneladas diarias de oxígeno comercial con un análisis de 98% de O₂ y 2% de argón. Los regímenes de introducción tanto del oxígeno como del concentrado se controlan cuidadosamente, en las diferentes entradas de aspersión por torbellino, y la relación de la mezcla entre el oxígeno y el concentrado introducido se aumenta progresivamente desde un mínimo en la entrada más cercana a la región de la depuración de la escoria hasta un máximo en la entrada de carga, más cercana a la región de producción de cobre metálico. Se introduce una cantidad adicional de agua de 50 toneladas diarias en el interior de la atmósfera del convertidor con el fin de controlar la temperatura. La mata fundida, producida de esta forma, es soplada en etapas controladas a una temperatura aproximada de 1.330°C inyectando 135 toneladas diarias de oxígeno comercial y 320 toneladas diarias de dióxido de azufre, como gas de blindaje que rodea al oxígeno, y los concentrados se oxidan progresivamente hasta producir cobre metálico en una secuencia controlada de etapas. Se descargan continuamente 248 toneladas diarias de cobre bruto con un análisis de 98% de Cu, 0,1% de Fe y 1% de S, del convertidor indicado en la Figura 1. Este producto contiene unos 9% del cobre del concentrado de sulfu
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- ro cargado en el convertidor. La escoria fundida producida por estas operaciones es depurada a una temperatura de unos 1.330°C por medio de la inyección de 50 toneladas diarias de una mezcla de carbón mineral subbituminoso, dióxido de azufre y oxígeno en una relación aproximada de 5:4:1 en peso. Al mismo tiempo la escoria se lava por medio de una lluvia de 25 toneladas diarias de sulfuro de hierro, después de lo cual la escoria se deja sedimentar en un depósito en calma y luego se descarga de manera continua a un régimen de 800 toneladas diarias en una corriente con un análisis de 0,2% de Cu, 35% de Fe y 40% de SiO₂. Este producto contiene substancialmente la totalidad del hierro de los concentrados de sulfuro cargados en el convertidor. El gas procedente de las operaciones de conversión se descarga de manera continua a una temperatura de unos 1330°C y a un régimen de 645 toneladas por día en una corriente que tiene un análisis de 88% de SO₂, 9% de CO₂, 2% de Ar, 1% de O₂ (base en seco). Este producto contiene más del 90% del azufre del concentrado de sulfuro cargado en el convertidor y está exento de óxidos de nitrógeno. El gas caliente fluye hasta unas calderas para la producción de vapor y generación de energía y luego a precipitadoras electroestáticas secas, limpiadores en húmedo y/o filtros de bolsa para la recuperación del polvo. Las fracciones controladas del material en partícula recogido y el gas limpiado son descargados para el tratamiento apropiado y para deshacerse de ellos, y el resto es reciclado al convertidor. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 2

Un concentrado de pentlandita, con un análisis de

- 15% de Ni, 0,6% de CO, 40% de Fe, 39% de S y 10% de SiO₂, se trató en un convertidor continuo de oxígeno de acuerdo con la invención para la producción de una mata que dio en el análisis más de 65% de Ni y que contenía más del 95% del níquel y más de 75% del cobalto del concentrado, de una escoria que contenía más de 95% del hierro del concentrado y un gas que, en el análisis, tenía más del 75% de SO₂ (base en seco) y que contenía más del 75% del azufre del concentrado. El cobalto se separó de la mata fundida descargada, para su recuperación por separado, a través de su conversión en cloruro por procedimientos conocidos, por ejemplo, por la reacción de los sulfuros líquidos con cloro gaseoso o por la extracción con disolventes, utilizando una mezcla de sal fundida de sodio y cloruros de níquel. Si se desea, la mata fundida y limpiada de esta forma se refina térmicamente hasta producir níquel metálico en un convertidor no giratorio soplado por el fondo, que está cerrado y es inclinable, utilizando inyectoros protegidos con gas para soplar oxígeno comercial directamente en forma ascendente, a través de la mata o el metal, desde la parte inferior de la superficie de líquido, empleando un blindaje de gas hidrocarbúrico para el oxígeno durante los estadios finales del soplado. - - - - -

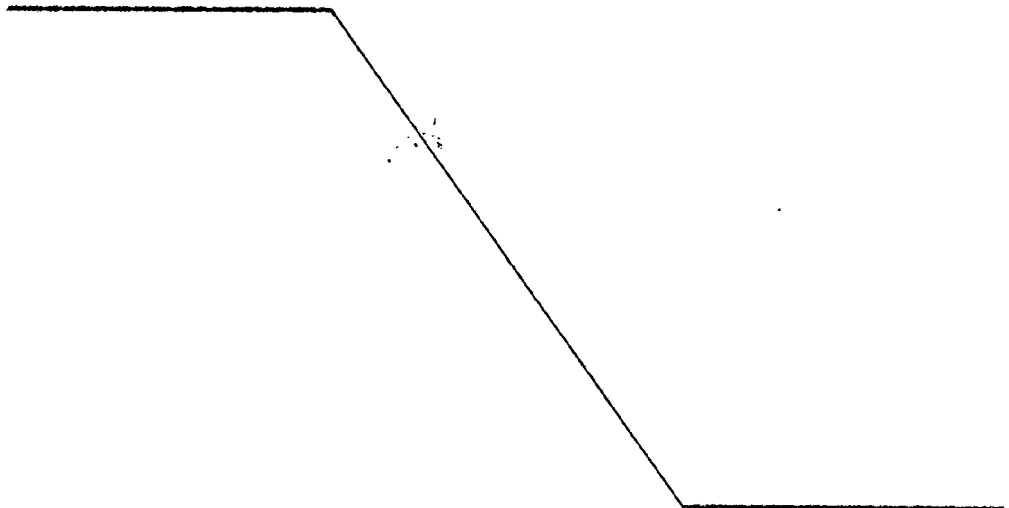
25. En el caso del níquel, se puede producir cualquier material desde una mata rica en níquel, por ejemplo sulfuro de níquel que contiene más de 65% de níquel y menos de 5% de hierro y en que se recupera la mayor parte del cobalto de la carga del horno, hasta metal de níquel bruto que contiene menos de 5% de azufre y menos de 1% de hierro. - - - - -

EJEMPLO 3

- Se trata un concentrado de cobre-níquel en un convertidor continuo de oxígeno similar al descrito en la presente, como el que se muestra en las Figuras 1 y 2, y el cual
5. concentrado tiene el siguiente análisis: 16% de cobre, 4% de níquel, 32% de hierro, 27% de azufre y 10% de sílice. Se producen: (a) una aleación metálica de cobre-níquel que, en el análisis, da más de 98% de cobre y níquel combinados y menos de 2% de hierro y azufre combinados y que contiene más del
10. 98% del cobre y del níquel combinados del concentrado de sulfuro, (b) una escoria que contiene más del 98% del hierro del concentrado de sulfuro, y (c) un gas que en el análisis da más del 80% de dióxido de azufre (base en seco) y que contiene más del 90% del azufre del concentrado de sulfuro cargado
15. en el convertidor. Solamente cuando el cobre del concentrado llega a más de 70% del contenido combinado de cobre y níquel, la fase metálica se separará de la mata y se hundirá en la parte inferior de la misma, durante la operación de conversión. - - - - -
20. La aleación metálica producto, de cobre y níquel, se disuelve por cloración acuosa y los cloruros de metal disueltos se someten a extracción con disolventes para aislar el cobre y el níquel; los metales puros, cobre y níquel, se recuperan de los extractos acuosos por extracción electrolítica.
25. - - - - -

EJEMPLO 4

- Se introduce continuamente en un convertidor un con centrado de plomo, con un análisis de 72% de plomo, 3% de zinc y 17% de azufre, y fundentes, como gránulos de galena de malla más 4, para evitar que el material que contiene el sulfuro de plomo en partículas quede en suspensión en el gas o en la escoria, y se dejan caer sobre la parte superior de un baño de plomo cubierto con la escoria, que se sopla desde el fondo con oxígeno empleando inyectores protegidos con fluidos,
- 5.
- 10.
- 15.
- para producir una masa fundida de plomo substancialmente exenta de zinc con un análisis de más de 95% de plomo y menos de 1% de azufre, y que contiene más del 95% del plomo del concentrado, y un gas que al análisis dió más de 70% de dióxido de azufre (base en seco) y que contiene más de 90% del azufre del concentrado. La escoria producida se vaporiza continuamente en el convertidor, por inyección de carbón mineral, para recuperar el plomo y el zinc, y se recicla el plomo de la materia en forma de partículas del gas del convertidor. - - - - -



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Método de tratamiento metalúrgico y, más particularmente, para recuperar en continuo contenidos metálicos de concentrados de sulfuros de metales no férreos, en el cual se establece un baño en fusión que comprende una fase rica en metal y una fase de escoria y se mantiene por debajo de una fase gaseosa que contiene dióxido de azufre, en un horno cerrado, alargado, inclinable y forrado con refractario en el que se introducen concentrados, fundente y un gas oxidante al tiempo que se sacan por separado material rico en metal valioso, escoria y gases de salida y en el cual, antes de sacar la escoria de dicho horno, ésta se somete a un tratamiento de limpieza para reducir su contenido de metal valioso, caracterizado porque - - - - -
- 10.
- 15.
20. (a) los concentrados tratados se eligen del grupo compuesto por cobre, níquel, cobalto y plomo y sus combinaciones; - - - - -
25. (b) las fases rica en metal y de escoria se extraen de extremos opuestos del horno, por lo que dichas fases se hacen circular a contracorriente entre sí en corrientes lineales substancialmente continuas hacia sus respectivas salidas; -

- (c) se introduce oxígeno con concentraciones de gas y en cantidades capaces de hacer que el proceso sea autógeno; - - - - -

- 5. (d) por lo menos una porción substancial del oxígeno introducido se sopla hacia arriba en el interior del baño en fusión a través de varios inyectores subsuperficiales regulados independientemente y distribuidos a lo largo de dicho horno, a lo largo de una porción substancial del baño en fusión; - - - - -

- 10. (e) los materiales sólidos de carga se introducen en estadios en dicho horno a través de varios cargadores regulados independientemente y distribuidos a lo largo de dicho horno, a lo largo de una porción substancial del baño en fusión; - - - - -

- 15. (f) los puntos y los regímenes o caudales de introducción de oxígeno y de materiales sólidos de carga están situados y regulados de modo que proporcionen un gradiente de actividad de oxígeno en el baño en fusión que disminuye progresiva y secuencialmente desde un máximo, capaz de producir un material rico en metal valioso y de bajo contenido de hierro, a su salida, a un mínimo capaz de producir escoria de bajo contenido de metal valioso, a su salida; - - - - -

- 20.

- 25.

5. (g) se introduce con el oxígeno fluido protector a través de los inyectores subsuperficiales, en cantidades reguladas capaces de proteger los inyectores y los refractarios que los rodean y de facilitar el control de la temperatura del proceso; y - - - - -

10. (h) se controlan los regímenes o caudales combinados de inyección subsuperficial de gases para proporcionar un grado mínimo de turbulencia en el baño capaz de determinar un contacto íntimo entre fases de los reactivos sin una interrupción subatencial de dicha circulación de corriente lineal y de dicho gradiente de actividad del oxígeno. - - - - -

15. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el oxígeno se introduce a concentraciones volumétricas de gas de por lo menos unos 40%. - - - - -

20. 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque una porción del oxígeno introducido se mezcla con concentrados secos finamente divididos en cantidades capaces de oxidar repentinamente por lo menos una porción de los mismos y la mezcla se aspersiona dentro de la atmósfera de encima de la superficie del baño en fusión. - - - - -

25. 4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque por lo menos unos dos tercios del oxígeno introducido están mezclados con los concentrados. - - - - -

5. 5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de descargar la escoria del horno se depura dirigiendo hacia arriba, a través de la escoria, un agente reductor carbonoso, dióxido de azufre y oxígeno en cantidades capaces de crear condiciones fuertemente reductoras y una turbulencia controlada en dicha escoria, para formar sulfuros metálicos in situ en dicha escoria, y porque dichos sulfuros metálicos se separan de dicha escoria. - - - - -

10. 6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el horno está cerrado y está ligeramente inclinado hacia abajo, hacia su salida de material rico en metal valioso y se hace oscilar lenta y continuamente alrededor de su eje longitudinal. - - - - -

15. 7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el fluido protector comprende dióxido de azufre. - - -

8.- Método según la reivindicación 7, caracterizado porque el dióxido de azufre producido por el proceso se recicla para proporcionar fluido protector. - - - - -

20. 9.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el fluido protector rodea las corrientes de oxígeno de los inyectores y porque el fluido protector comprende por lo menos un fluido elegido del grupo formado por dióxido de azufre, agua y un hidrocarburo. - - - - -

25. 10.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el dióxido de azufre producido por el proceso se reci-

cla para la depuración de la escoria. - - - - -

5. 11.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la escoria sacada del horno es transferida en forma líquida a otro reactor en el que se inyecta, en la escoria, dióxido de azufre producido por el proceso junto con un agente reductor carbonoso y oxígeno para fijar azufre de dicho dióxido de azufre como sulfuro de hierro. - - - - -

10. 12.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se tratan concentrados de cobre-níquel, el material rico en metal valioso producido es una aleación de cobre-níquel, dicha aleación se disuelve por medio de cloración acuosa y los cloruros metálicos disueltos se someten a ulterior tratamiento para el aislamiento de cobre y níquel. - - - - -

15. 13.- "MÉTODO DE TRATAMIENTO METALÚRGICO". - - - - -
Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y cuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

MADRID, 26 MAR. 1974
P.A. M. CURELL SUÑOL



FIG. 2

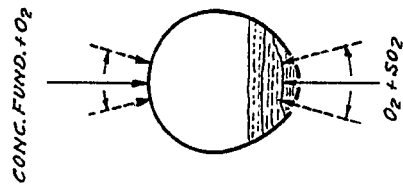


FIG. 1

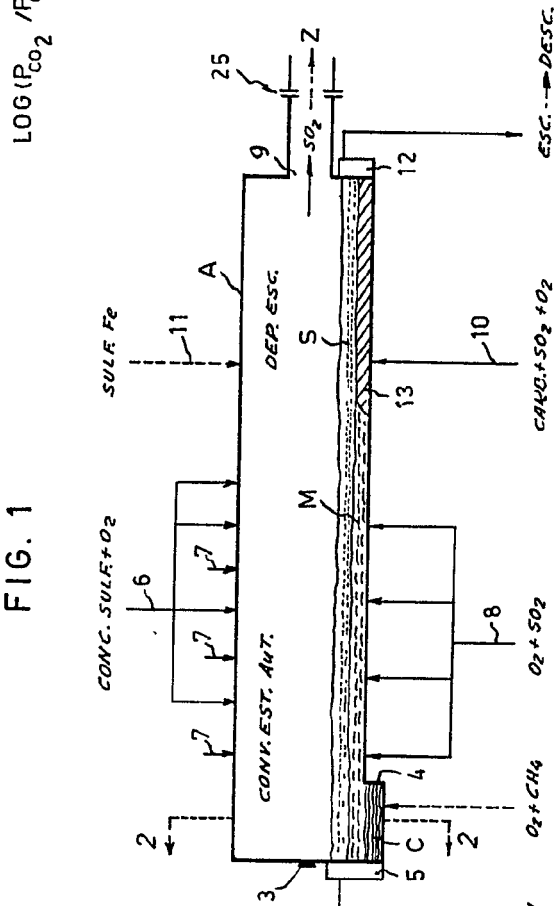
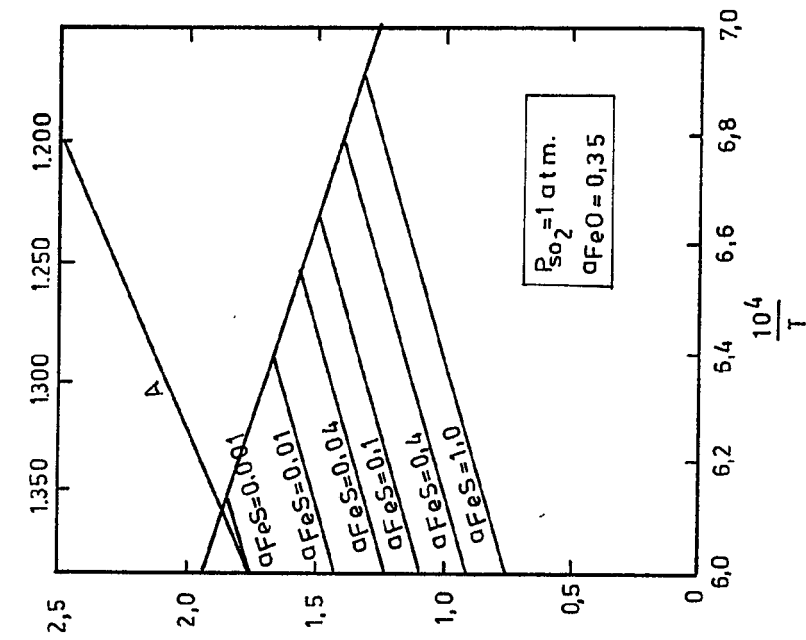


FIG. 3



Ullent

FIG. 2

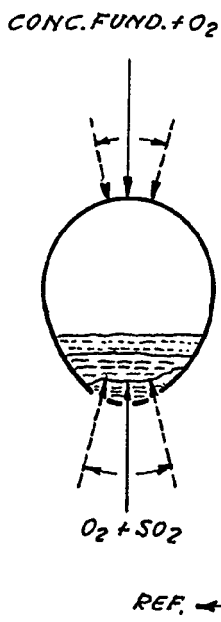
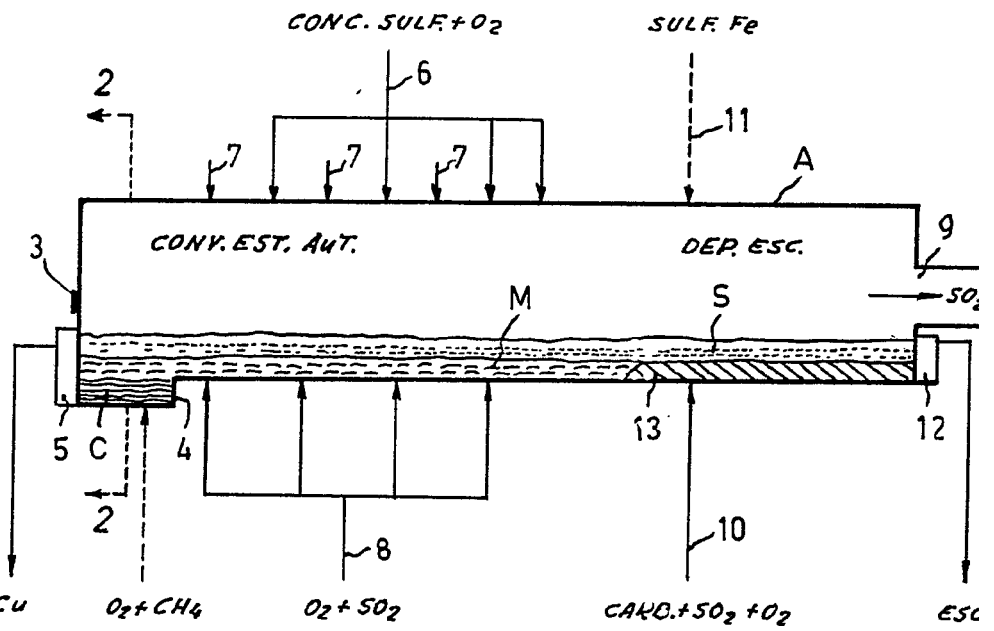
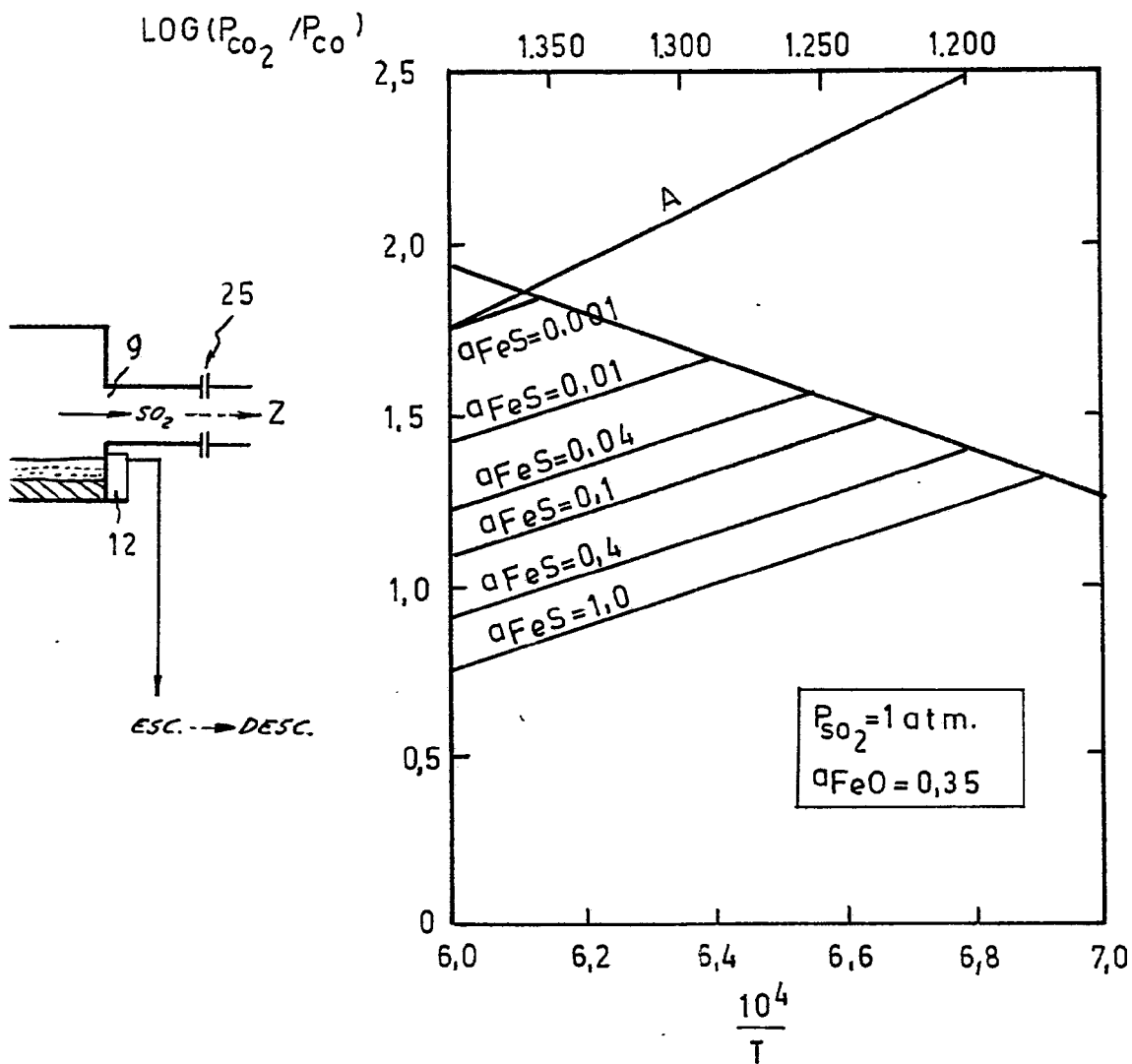


FIG. 1



LI

FIG. 3



Alcalá