

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 801**

51 Int. Cl.:

**C22B 7/00** (2006.01)

**C22B 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2015 PCT/EP2015/076130**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16078959**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2015 E 15794526 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3221480**

54 Título: **Horno de plasma y oxigas**

30 Prioridad:

**19.11.2014 EP 14193771**

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

**25.03.2021**

73 Titular/es:

**UMICORE (100.0%)**

**Rue du Marais 31**

**1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**HEULENS, JEROEN;**

**DE COOMAN, BART y**

**QUIX, MAARTEN**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 813 801 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

Horno de plasma y oxigas

5 La presente descripción se refiere a un aparato adecuado para fundir y separar metales en condiciones flexibles de oxido-reducción.

10 Los quemadores de oxigas han sido utilizados en pirometalurgia para fundir cargas metalúrgicas complejas. Esta tecnología es muy adecuada para mantener condiciones oxidantes, tales como la conversión de las alimentaciones sulfónicas a metales y SO<sub>2</sub>. También es útil cuando se requieren condiciones ligeramente reductoras, tales como para la reducción de metales fácilmente reducibles, tales como los PGM o el cobre. Sin embargo, la reducción de elementos menos nobles tales como el hierro está muy fuera del dominio factible de los quemadores de oxigas.

15 Cuando se necesitan condiciones fuertemente reductoras, un quemador tiene que funcionar con una mezcla muy pobre, produciendo prácticamente CO y poco o nada de CO<sub>2</sub>. La entalpía utilizable de los gases quemadores es, por consiguiente, mucho más baja y puede resultar insuficiente para compensar las pérdidas térmicas del horno y/o para proporcionar suficiente calor para impulsar reacciones endotérmicas tales como la reducción de óxidos metálicos. Los caudales al quemador pueden incrementarse, pero esto también aumenta los volúmenes de gas que serán procesados en la cámara de filtros y en el aparato de postcombustión.

20 Los quemadores de plasma por otra parte son adecuados para generar una entalpía muy altamente utilizable manteniendo los caudales de gas relativamente bajos, también con una mezcla de gas muy pobre. Sin embargo, tienen sus propias limitaciones, siendo una desventaja el consumo de electricidad, una fuente bastante costosa de energía en muchos países. Otra más se refiere al desgaste más alto y a los costos de mantenimiento que siguen.

25 Los procesos metalúrgicos comprenden, frecuentemente, una serie de etapas de oxidación y reducción, a veces mezcladas con separaciones de fases. Típicamente, en cada etapa se utilizan diferentes hornos, transfiriéndose las fases fundidas o solidificadas de un horno a otro. Después, cada horno se optimiza para funcionar en un intervalo específico de condiciones oxidantes o reductoras.

30 Se ha descubierto ahora que un único aparato puede equiparse adecuadamente con un quemador de oxigas y un quemador de plasma, siempre que ambas tecnologías se implementen de manera compatible. Esto asegura una transición suave entre el modo de oxigas y el modo de plasma, sin la necesidad de volver a configurar el aparato de cualquier manera. De hecho, ambos modos podrían ejecutarse simultáneamente si es necesario, p. ej., cuando se necesitara una entrada de energía muy alta. Además, el baño fundido se puede mantener dentro del mismo horno, optimizando en gran medida las etapas secuenciales del proceso.

35 Con este fin, la entalpía se introduce directamente en el baño en forma de gases calientes a través de al menos 2 toberas sumergidas, una equipada con un quemador de oxigas, la otra con un quemador de plasma. Cuando se proporcionan más de 2 toberas, los tipos de quemadores se pueden mezclar y hacer coincidir con la función de la metalurgia deseada.

40 Debe observarse que los hornos equipados con sistemas de calentamiento dobles son conocidos, tales como en US-4 486 229 A. Este documento describe un aparato para la reducción carbotérmica de mezclas que contienen óxido de aluminio y óxido de silicio. Se utilizan fuentes de calor paralelas, especialmente una fuente de calor de combustión y una fuente de calor eléctrica. Sin embargo, la enseñanza se limita a hornos de lecho móvil o altos hornos y no se ocupa de la tecnología del baño fundido.

45 Las toberas deben preferiblemente ser cortas, de modo que presenten un mínimo de desgaste. Esto también asegura bajas pérdidas térmicas. Pueden montarse en forma horizontal, perforar la pared del horno bajo el nivel del baño. Los quemadores, ya sean de plasma o de oxigas se encuentran, después, fuera del horno en una posición sumergible (también conocida como "sumergida"); deben ser alimentados constantemente con gas para evitar que la masa fundida fluya de nuevo, causando daños graves. De forma alternativa, las toberas se pueden montar en un ángulo, continuando soplando en el baño, pero permitiendo que los quemadores residan por encima del nivel del baño y fuera del horno. Esta distribución da como resultado toberas ligeramente más largas, pero garantiza que ningún material fundido fluya de nuevo a los quemadores. Aunque esto puede ser menos recomendado en hornos grandes, las toberas también podrían colocarse verticalmente.

50 El aparato es especialmente versátil en cuanto al potencial de oxido-reducción (pO<sub>2</sub>) que se puede conseguir. Aunque el quemador de oxigas se presta a introducir oxígeno adicional en la fusión (aplicando una mezcla rica en oxígeno de gas), el quemador de plasma es idealmente adecuado para la introducción del agente reductor adicional (añadiendo gas natural junto con el gas de plasma o al introducirlo como un gas de impulsión alrededor del plasma).

55 El aparato descrito es especialmente adecuado para tratar cargas metalúrgicas fabricadas de materiales reciclados como las que se recogen en "minas urbanas". Dichas alimentaciones son notoriamente inhomogéneas y se requiere un control de proceso en tiempo real para encauzar la temperatura del baño y la reducción. En la presente descripción la ventaja principal del horno de quemador doble reside en que proporciona un grado adicional de libertad para el operador: la

entrada de entalpía puede modularse, de hecho, independientemente del potencial redox, un logro que es imposible de realizar con un quemador de oxigas solo. El uso de un plasma eléctrico solo resuelve el problema de la entrada de entalpía en condiciones reductoras. Sin embargo, dirigir el proceso hacia un  $pO_2$  preciso es difícil: la cantidad de gas inyectado en el baño es baja, con, como resultado un  $pO_2$  que está dominado por las características ampliamente divergentes de la carga. Esto se realiza mientras se mitiga los gastos de trabajo, un logro que es difícil de alcanzar con un quemador de plasma solo.

Se necesita un proceso que permita mantener más fácilmente estos dos parámetros bajo control.

Con este fin, se presenta un aparato para la fusión de cargas metalúrgicas que comprende un horno de baño susceptible de contener una carga fundida hasta un nivel determinado, caracterizado por que el horno está equipado con: al menos una antorcha de plasma no transferido para la generación de primeros gases calientes; al menos un quemador de oxigas para la generación de segundos gases calientes; e, inyectores sumergidos para inyectar dichos primer y segundo gases calientes por debajo de dicho nivel determinado.

Las antorchas de plasma no transferido contrastan con el plasma transferido, donde el electrodo está hecho, típicamente, de carbono: un electrodo de carbono tiene la desventaja de fijar las condiciones de reducción, y de ese modo, echar a perder la versatilidad del equipo.

Por inyector sumergido se entiende un tubo de conexión o tobera entre una fuente de gas y un punto de inyección ubicado por debajo del nivel del baño, por lo tanto en una posición sumergida. Esto asegura un contacto directo entre el gas y la masa fundida.

Por antorcha de plasma no transferido se entiende un generador de gas térmico utilizando una antorcha de plasma donde se mantiene un arco eléctrico entre los electrodos internos a la unidad de antorcha. Se introduce un gas a través de un puerto de entrada hacia una cámara de circulación continua en la cual se mantiene un arco eléctrico. El gas se calienta hasta temperaturas extremas y se expulsa como plasma a través de una abertura de salida.

Por quemador de gas se entiende un generador de gas térmico que mezcla y quema un combustible que contiene carbono y un gas que contiene oxígeno. La zona de mezclado está dentro de la unidad de quemador, mientras que la zona de combustión puede ser interna o externa a la unidad.

Además se prefiere tener al menos un quemador y al menos una antorcha situada por debajo de dicho nivel determinado. De hecho, esta configuración permite tubos de conexión muy cortos, estando el generador de gas caliente localizable al nivel del punto de inyección, en el exterior del horno. Sin embargo, se necesitan medidas para evitar la inundación del generador por la masa fundida. Se puede usar un flujo de gas protector continuo a través del inyector.

La metalurgia prevista requiere que la entalpía sea proporcionada de una forma versátil por las antorchas de plasma y por los quemadores de oxigas. Ambos sistemas deben poder suministrar el calor necesario en las diferentes etapas del proceso. Para este fin, la relación de la entalpía nominal total expresada como MJ/s del(de los) quemador(es) de oxigas a la de la(s) antorcha(s) de plasma debe ser preferiblemente de 1:5 a 5:1. De forma similar, la relación del caudal de gas nominal total expresado como  $Nm^3/s$ , susceptible de ser alimentado en el(los) quemador(es) de oxigas al que es susceptible de ser alimentado a la(s) antorcha(s) de plasma, debe ser preferiblemente de 1:10 a 10:1. Por "nominal" se entiende el valor máximo de la placa de identificación.

El horno debe tener una relación de altura a diámetro bastante alta para hacer frente a la salpicadura intensiva de materia fundida además de la inyección de gas sumergida. Suponiendo un horno con un fondo cilíndrico de diámetro  $d$  final una altura  $h$ , la relación  $h/d$  debe ser, preferiblemente, mayor que 4.

Dicho aparato es útil para muchas hojas de flujo de fusión diferentes en el campo de la metalurgia.

En una primera realización, el aparato puede usarse en un proceso para la fusión de cargas metalúrgicas, que comprende las etapas de alimentar una carga metalúrgica que incluye metales de transición y formadores de escoria en el horno; fundir la carga usando el(los) quemador(es) de oxigas como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una aleación que comprende una primera parte de los metales de transición y un escoria que comprende una segunda parte de los metales de transición; tratar la escoria en condiciones fuertemente reductoras usando la(s) antorcha(s) de plasma como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una aleación enriquecida en metales de transición y un escoria agotada en metales de transición transfiriendo dicha segunda parte de los metales de transición de la escoria a la aleación; y, separar la aleación y la escoria agotada por golpeteo.

En una segunda realización, el aparato puede usarse en un proceso para la fusión de cargas metalúrgicas, que comprende las etapas de alimentar una carga metalúrgica que incluye metales de transición y formadores de escoria en el horno; fundir la carga usando el(los) quemador(es) de oxigas como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una primera aleación que comprende una primera parte de los metales de transición y un escoria que comprende una segunda parte de los metales de transición; separar la primera aleación por golpeteo,

dejando la escoria en el horno; tratar la escoria en condiciones fuertemente reductoras usando la(s) antorcha(s) de plasma como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una segunda aleación enriquecida en metales de transición y una escoria agotada en metales de transición transfiriendo dicha segunda parte de los metales de transición de la escoria a dicha segunda aleación; y, separar la segunda aleación y la escoria agotada por golpeteo.

Estas dos realizaciones dan como resultado la producción de una escoria “limpia”, es decir, libre de elementos no deseables. Elementos volátiles tales como Zn o Cd se pueden extraer mediante humo; los elementos no volátiles tales como Cu y Co pueden transferirse a la fase de aleación. Las condiciones de reducción adecuadas son necesarias en ambos casos; estas son bien conocidas por el experto en la técnica, en términos del  $pO_2$  que se desea obtener. Pueden obtenerse por una menor entrada de gas que contiene oxígeno o por una entrada de especies que contienen carbono. La idoneidad de las condiciones puede verificarse y, de ser necesario, corregirse mediante el análisis de la composición de las fases. Dicho análisis puede realizarse en tiempo real durante la finalización del proceso.

En una tercera realización, el aparato puede usarse en un proceso para la fusión de cargas metalúrgicas, que comprende las etapas de alimentar una carga metalúrgica que incluye metales de transición y formadores de escoria en el horno; fundir la carga en condiciones fuertemente reductoras mediante el uso de la(s) antorcha(s) de plasma como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una aleación que comprende metales de transición y una primera escoria agotada en metales de transición; separar la primera escoria por golpeteo, dejando la aleación en el horno; tratar la aleación usando el(los) quemador(es) de oxigas como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una aleación parcialmente agotada en metales de transición y una segunda escoria enriquecida en metales de transición transfiriendo parte de los metales de transición de la aleación a la segunda escoria; y, separar la aleación agotada y la segunda escoria por golpeteo.

La tercera realización describe el uso del aparato en una secuencia que comprende una reducción seguida de una oxidación. La escoria final no está “limpia”, pero en la práctica se podría hacer recircular a la primera etapa del proceso, como parte de la alimentación.

Por fuente de entalpía primaria se entiende que la fuente proporciona más de 50 % de la entalpía total expresada en MJ suministrada al horno.

En los procesos anteriores, se prefiere realizar las inyecciones sumergidas a un nivel donde los gases se soplan en la escoria. Sin embargo, p. ej., la etapa de tratamiento de la aleación según la tercera realización mencionada anteriormente también podría realizarse inyectando los gases en la aleación.

Esta combinación permite una reducción profunda, una entrada suficiente de entalpía, y proporciona suficiente versatilidad para mantener las condiciones deseadas, incluso en caso de un suministro altamente variable.

**Ejemplo:** Separación de Cu-Ni-Fe en un horno equipado con quemador de oxigas y antorcha de plasma.

Se procesa un lote de 6 toneladas de concentrado de Cu-Ni-Fe calcinado con la composición según la Tabla 1 en un horno de baño abierto para valorar Cu y Ni en una forma económica y eficiente. El horno de baño está equipado con una antorcha de plasma no transferido de 3 MW conectada a una tobera sumergida por un lado, y otra tobera sumergida en la que reside un quemador de oxigas de 1,5 MW. El diámetro interior del horno es de 1,5 m y la altura utilizable (inferior al puerto de alimentación) es de 7 m.

Tabla 1: Composición de la alimentación (% en peso)

Cu	Ni	Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
2,5	5	22	3,8	40	3,8	4

En una primera etapa, las condiciones ligeramente reductoras se imponen a 1200 °C con un quemador de oxigas para reducir gran parte del Cu presente en el concentrado y recoger Ni y Fe en una fase de escoria. En un proceso discontinuo de 12 h, el concentrado mencionado anteriormente se carga a 0,5 ton/h junto con 0,1 ton/h de caliza como agente fundente. Para mantener el equilibrio térmico del horno con una temperatura de baño de 1200 °C y  $\lambda$  apropiada de 0,7, el quemador de oxigas inyecta 200 Nm<sup>3</sup>/h de gas natural y 240 Nm<sup>3</sup>/h de oxígeno en el baño. Después de un lote de 12 h, se forman aproximadamente 160 kg de una primera aleación y 5,8 toneladas de una escoria que contiene Ni-Fe. Las composiciones respectivas se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2: Composición de la primera aleación (% en peso)

Cu	Ni	Fe
94	1,8	4

Tabla 3: Composición de la escoria (% en peso)

Cu	Ni	Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
0,025	5	22,5	15	41	3,9	4,1

5 La aleación se golpea, el quemador de oxigas se cierra, manteniendo un flujo de seguridad de nitrógeno a través de la tobera, y la antorcha de plasma se inicia para calentar el baño de escoria a 1500 °C para recuperar Ni y Fe. Después de un lote de 3 h, se obtienen aproximadamente 1,6 toneladas de una segunda aleación de Fe-Ni y 4,1 toneladas de una escoria limpia. Las respectivas composiciones se muestran en las Tablas 4 y 5.

10 Tabla 4: Composición de la segunda aleación (% en peso)

Cu	Ni	Fe
0,09	18,5	81,4

Tabla 5: Composición de la escoria limpia (% en peso)

Ni	Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
0,02	0,3	30	58	5,5	5,8

15 La antorcha de plasma funciona en condiciones fuertemente reductoras con 700 Nm<sup>3</sup>/h de aire como gas plasma y 500 Nm<sup>3</sup>/h de gas natural para obtener un lambda media de 0,3 para los gases inyectados. La energía eléctrica para la antorcha de plasma en esta etapa del proceso es de 2,3 MW. Para mantener una escoria líquida, se añaden 0,2 ton/h de caliza durante la etapa de limpieza de la escoria. El ejemplo ilustra el uso de ambas tecnologías de calentamiento según diferentes metales que se van a recuperar.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Aparato para la fusión de cargas metalúrgicas que comprende un horno de baño susceptible de contener una carga fundida hasta un nivel determinado, caracterizado por que el horno está equipado con:
  - 5 - al menos una antorcha de plasma no transferido para la generación de primeros gases calientes;
  - al menos un quemador de oxigas para la generación de segundos gases calientes; y,
  - inyectores sumergidos para inyectar dichos primer y segundo gases calientes por debajo de dicho nivel determinado.
- 10 2. El aparato según la reivindicación 1, en donde dicho al menos un quemador y al menos una antorcha se ubican por debajo de dicho nivel determinado.
3. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la relación de la entalpía nominal total expresada como MJ/s del(de los) quemador(es) de oxigas a la de la(s) antorcha(s) de plasma es de 1:5 a 5:1.
- 15 4. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación del caudal de gas nominal total expresado como Nm<sup>3</sup>/s, susceptible de ser alimentado en el(los) quemador(es) de oxigas al que es susceptible de ser alimentado en la(s) antorcha(s) de plasma debe ser preferiblemente de 1:10 a 10:1.
- 20 5. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el horno tiene una forma generalmente cilíndrica, que tiene un fondo circular con un diámetro d, y paredes laterales con una altura h, siendo la relación de h a d superior a 4.
- 25 6. Uso del aparato según las reivindicaciones 1 a 5 para la fusión de cargas metalúrgicas.
7. Proceso para la fusión de cargas metalúrgicas utilizando el aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:
  - alimentar una carga metalúrgica que incluye metales de transición y formadores de escoria en el horno;
  - fundir la carga usando el(los) quemador(es) de oxigas como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una aleación que comprende una primera parte de los metales de transición y un escoria que comprende una segunda parte de los metales de transición;
  - tratar la escoria en condiciones fuertemente reductoras usando la(s) antorchas(s) de plasma como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una aleación enriquecida en metales de transición y un escoria agotada en metales de transición transfiriendo dicha segunda parte de los metales de transición de la escoria a la aleación; y,
  - 30 - separar la aleación y la escoria agotada por golpeteo.
- 35 8. Proceso para la fusión de cargas metalúrgicas utilizando el aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:
  - alimentar una carga metalúrgica que incluye metales de transición y formadores de escoria en el horno;
  - fundir la carga usando el(los) quemador(es) de oxigas como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una primera aleación que comprende una primera parte de los metales de transición y un escoria que comprende una segunda parte de los metales de transición;
  - separar la primera aleación por golpeteo, dejando la escoria en el horno;
  - 40 - tratar la escoria en condiciones fuertemente reductoras usando la(s) antorcha(s) de plasma como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una segunda aleación enriquecida en metales de transición y un escoria agotada en metales de transición transfiriendo dicha segunda parte de los metales de transición de la escoria a dicha segunda aleación; y,
  - 45 - separar la segunda aleación y la escoria agotada por golpeteo.
- 50 9. Proceso para la fusión de cargas metalúrgicas utilizando el aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:
  - alimentar una carga metalúrgica que incluye metales de transición y formadores de escoria en el horno;
  - fundir la carga en condiciones fuertemente reductoras usando (las) antorcha(s) de plasma como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una aleación que comprende metales de transición y una primera escoria agotada en metales de transición;
  - 55 - separar la primera escoria por golpeteo, dejando la aleación en el horno;
  - tratar la aleación usando el(los) quemador(es) de oxigas como fuente de entalpía primaria, formando de este modo una aleación parcialmente agotada en metales de transición y una segunda escoria enriquecida en metales de transición transfiriendo parte de los metales de transición de la aleación a la segunda escoria; y,
  - 60 - separar la aleación agotada y la segunda escoria por golpeteo.
10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde los inyectores sumergidos se ubican para inyectar dichos primer y segundo gases calientes en la escoria.