



F1000093659B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

93659

(15) Patentti myönnetty

Patent mellelat 10 03 1995

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 22B 5/16, 19/04, 13/02, 17/02

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus

Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	922301
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.05.92
(24) Alkupäivä - Löpdag	20.05.92
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	21.11.93
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.95

(71) Hakija - Sökande

1. Outokumpu Research Oy, PL 60, 28101 Pori, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Talonen, Timo Tapani, Preiviiki, 28660 Pori, (FI)

2. Eerola, Heikki Jorma, Hiekkatie 17, 28400 Ulvila, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Outokumpu Oy, Patenttiosasto

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä helposti haihtuvien metallien, kuten sinkin, lyijyn ja kadmiumin valmistamiseksi sulfidiraaka-aineista

Förfarande för framställning av lättflyktiga metaller, såsom zink, bly och kadmium ur sulfidråmnen

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 60239 (C 22B 15/14), NO C 54190 (C 22b 5/16), US A 2509326 (75-14),
US A 3094411 (75-86), US A 3463630 (C 22b 19/04)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään sinkin, kadmiumin, lyijyn ja muiden helposti haihtuvien metallien valmistamiseksi sulfidiraaka-aineista pyrometallurgisen menetelmän avulla. Menetelmässä sinkkisulfidirikaste syötetään kuparisulaan uuniin atmosfäärissä olosuhteissa lämpötilassa 1450 - 1800°C, jolloin sinkki, lyijy ja kadmium haihtuvat ja rauta ja kupari jäävät metallisulaan tai uuniin muodostuvaan metallisulfidikiveen.

Uppfinningen avser förfarande för framställning av zink, kadmium, bly och andra lättflyktiga metaller av sulfidråmnen genom ett pyrometallurgiskt förfarande. Vid förfarandet inmatas zinksulfidkoncentrat i en kopparsmälta i ugnen under atmosfäriska förhållanden vid en temperatur av 1450 - 1800°C varvid zink, bly och kadmium avdunstar och järn och koppar kvarstår i metallsmältan eller i skärsten som bildas i ugnen.

MENETELMÄ HELPOSTI HAIHTUVIEN METALLIEN, KUTEN SINKIN, LYIJYN JA KADMIUMIN VALMISTAMISEKSI SULFIDIRAAKA-AINEISTA

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään sinkin, kadmiumin, lyijyn ja muiden helposti haihtuvien metallien valmistamiseksi sulfidiraaka-aineista pyrometallurgisen menetelmän avulla.

Pyrometallurgisisessa sinkinvalmistuksessa ovat sellaiset menetelmät olleet vallitsevia, joissa sulfidimalmi tai rikaste on ensin saatettu oksidimuotoon pasuttamalla, ja sen jälkeen sinkki ja muut arvometallit on pelkistetty hiilipitoisella aineella.

US-patentissa 2,598,745 kuvataan oksidiseksi pasutetun, sinkkiä ja rautaa sekä kuparia, hopeaa ja/tai kultaa sisältävän malmin pelkistämistä uppovalokaariuunissa alle 1450 °C olevissa lämpötiloissa pelkistysaineella kiveksi, olennaisesti sinkittömäksi kuonaksi ja metalliseksi sinkkihöyryksi. Keksinnön mukaan syöte sisältää sulfidista rikkiä tai uuniin lisätään rikkipitoista ainetta niin paljon, että muodostuu kivi, johon liukenee ainakin osa raudasta sekä kupari, hopea ja kulta. Vapautunut sinkkihöyry kondensoidaan yhtenäiseksi, sulaksi metalliksi.

US-patentissa 3,094,411 on kuvattu menetelmää, jossa sinkkioksidipitoisen aineen ja hienojakoisen hiilen seos kaadetaan sulaan kupariin tai kuparilejeerinkiin ja upotetaan pinnan alle sopivalla laitteistolla. Sula pidetään lämpötilassa 1900 - 2200 F. (n. 1038 - 1204 °C), jolloin sinkki pelkistyy ja muodostuu sen ja kuparin lejeerinki. Pelkistymättömän kuonan annetaan nousta pinnalle, josta se kaavataan pois. Sen jälkeen lejeerinkiä kuumennetaan joko normaalissa paineessa tai alipaineessa, pelkistävässä tai neutraaleissa olosuhteissa, jolloin

pääosa sinkistä haihtuu ja se otetaan talteen kondensoimalla yhtenäiseksi metalliksi.

US-patentissa 3,892,559 kuvataan prosessia, jossa olennaisesti kuparia ja sinkkiä sisältävää rikastetta, malmia tai pasutetta injektoidaan yhdessä fluksin, polttoaineen ja happea sisältävän kaasun kanssa sulan kuonan muodostamaan kylpyyn. Muodostunut kuparikivi erotetaan kuonasta erillisessä laskeutusuunissa. Sinkkimetalli, haihtuva sulfidi tai rikki haihtuu ja otetaan myöhemmin talteen. Menetelmän mukaisesti happea sisältävän kaasun määrää rajoitetaan siten, että kylvyssä oleva kupari ei hapetu enempää kuin Cu_2S :ksi. Kuparikivi kerää jalometallit.

US- patentissa 3,463,630 on kuvattu menetelmää, jossa sinkkiä, lyijyä ja/tai kadmiumia tuotetaan kyseisten metallien sulfidien ja metallisen kuparin välisen reaktion avulla. Mineraalisulfidia pelkistetään sulan kuparin avulla metallinerotusreaktorissa, jolloin syntyy sulfidikiveä (Cu_2S) ja pelkistettävän metallin ja kuparin lejeerinkiä. Kivi johdetaan konvertteriin, jossa se konvertoidaan hapella tai ilmalla kupariksi ja rikkidioksidiksi. Kupari palautetaan takaisin metallinerotusreaktoriin.

Metallilejeerinki johdetaan metallinerotusreaktorista höyrystimeen, jossa helposti haihtuvat metallit höyrystetään sulasta kuparilejeeringistä ja jäljelle jäävä kupari johdetaan konvertteriin tai metallinerotusreaktoriin. Höyrystyneet metallit tiivistetään kondenserissa tai ne jakotislataan, sekä sinkki ja kadmiun tiivistetään erikseen.

Lejeerinki voi sisältää 1 - 17 % sinkkiä. Optimilämpötila sen poistuessa metallinerotusreaktorista on 1200 °C. Lejeerinkiä voidaan valmistaa aina lämpötilaan 1450 °C

saakka. Lämpötilan nouseminen lisää sen rikkiipitoisuutta ja pienentää sinkkipitoisuutta.

Sinkin saantoa pienentävä ilmiö on sinkin haihtuminen metallinerotusreaktorista kaasuna. Kun kiveen liukenevan sinkin määrää pyritään pienentämään lämpötilaa nostamalla, lisääntyy kaasuun haihtuvan sinkin määrä. Samoin vaikuttaa metallinerotusreaktoriin konvertterista lisättävä rikkidioksidikaasu tai polttoaineen poltosta saatava savukaasu.

GB-patenttihakemuksessa 2048309 on kuvattu menetelmää ei-rautametallin tuottamiseksi sen sulfidimalmista. Menetelmässä malmi liuotetaan tai sulatetaan sulaan sulfidinkuljetusseokseen, kuten kuparikiveen, joka kiertää metallinerotuspiirissä. Sen jälkeen seos saatetaan kosketuksiin hapen kanssa ja sitä hapetetaan esim. konvertterissa siten, että ainakin osa kivistä hapettuu. Kuljetusseos absorboi kehittyneen lämmön ja kuljettaa sen erotuspiirin endotermisiin paikkoihin.

Erotettava metalli voi olla sinkkiä, sula sulfidiseos kuparikiveä ja hapetus konvertoi kiven kuparisulfidin kupariksi, joka sitten kykenee pelkistämään sinkkisulfidimalmin suoraan sinkiksi, tai seos sisältää rautasulfidia ja rautasulfidi konvertoituu rautaoksidiksi, joka voi jatkoprosessoinnin jälkeen pelkistää sinkkisulfidimalmin sinkiksi, joka jatkoprosessointi sisältää rautaoksidin pelkistämisen raudaksi.

Edelläesitetylle menetelmälle on olennaista, että prosessi käsittää astian, jossa on alennettu paine ja jossa haihtuva aine kyseisenä metallina tai sulfidina erotetaan tai epäpuhtaus erotetaan imun avulla. Erotettava metalli voi olla myös tinaa, jolloin tinasulfidi poistetaan haihtuvana aineena. Sula seos saatetaan ainakin osaksi kiertämään edellä mainitun imun avulla. Seos voidaan

saattaa myös kiertämään injektoimalla siihen kaasua paikallisten tiheysalentumien aikaansaamiseksi. Koska prosessi toteutetaan alipaineessa, prosessin lämpötila on alueella 1150-1350°C. Kontaktireaktorissa ja alipaine-astiassa tapahtuvien endotermisten reaktioiden vaatima lämpö saadaan kierrättämällä konvertterissa ylimäärin sulfidikiveä, joka kuumenee konvertterissa tai sitä voidaan vielä kuumentaa polttimien avulla.

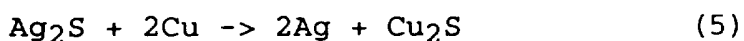
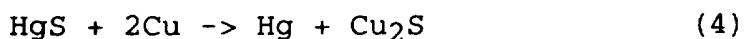
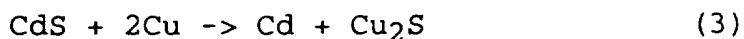
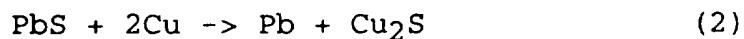
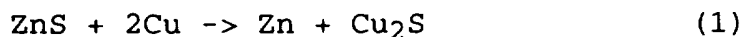
Nyt tehty keksintö liittyy pyrometallurgiseen sinkin valmistukseen, jossa haihdutetaan sinkkiä suoraan sulfidirikasteesta sähköuunissa normaalipaineessa lämpötilan ollessa 1450-1800°C kuparisulan läsnäollessa ja se otetaan talteen sulana metallina tiivistämällä sähköuunin poisto-kaasusta. Menetelmällä saadaan myös talteen rikasteen tavallisesti sisältämät muut arvometallit, lyijy, kadmium, kupari, hopea, kulta ja elohopea. Keksinnön olennaiset tunnusmerkit käyvät esille oheisista patenttivaatimuksista.

Keksintöä on myös havainnollistettu oheisten kuvien avulla, joissa

kuva 1 kuvaa käyrän muodossa kuonan ja kiven lyijypitoisuuksien suhdetta kuonan kuparipitoisuuden funktiona, ja

kuva 2 esittää metallin ja kiven sinkkipitoisuutta ja metallin rikkipitoisuutta lämpötilan funktiona.

Menetelmässä käytetään hyväksi jo Fournetin 1833 kuvaamaa kuparin kykyä sitoa rikkiä halukkaammin kuin sinkki tai lyijy. Samoin käyttäytyvät myös kadmium, elohopea tai hopea. Kyseisten metallien sulfidit saatetaan reagoimaan korotetussa lämpötilassa uunissa olevan sulan kuparin kanssa, jolloin tapahtuvat seuraavat reaktiot:



Sinkin ja muiden metallien pelkistäminen suoritetaan niin korkeassa lämpötilassa, että haihtuvat metallit poistuvat sähköuunista kaasumaisina. Syntynyt, oleellisesti sinkitön kuparikivi lasketaan uunista ja johdetaan hapetusreaktoriin, jossa se hapetetaan takaisin kupariksi ja palautetaan sähköuuniin. Oleellisesti pelkkää sinkkihöyryä sisältävä kaasu kondensoidaan jollakin tunnetulla tavalla nestemäiseksi metalliksi.

Korkeasta lämpötilasta johtuen kupariin liuenneen sinkin määrä on pieni. Sillä ei kuitenkaan tässä menetelmässä ole merkitystä, sillä kuparia ei poisteta oleellisesti uunista, vaan se kuluu reaktioissa pelkistettävien metallisulfidien kanssa.

Sulien lämpötilan alaraja sähköuunissa määräytyy vaadittavan sinkin saannon perusteella. Suorittamissamme laboratoriokokeissa oli saanto kaasuun 1300 °C:ssa, sen jälkeen kun uunissa olevan kuparin sinkkipitoisuus oli saavuttanut kyllästysarvonsa, n. 55 %, 1400 °C:ssa vastaavasti n. 84 % ja 1500 °C:ssa yli 99 %. Hyväksyttävä sinkin saanto edellyttää siten, että sulien lämpötila sähköuunissa on vähintään 1450 °C.

Sulien lämpötilan yläaraja määräytyy uunin rakenne- materiaalien kestävyys perusteella. Käytännössä vuora-

usmateriaalien lämpötilankesto rajoittaa toimintalämpötilan 1800 °C:n alapuolelle.

Tuotetun sinkin rikkipitoisuus kasvaa lämpötilan noustessa. Suorittamissamme kokeissa kaasusta talteen otetun sinkin rikkipitoisuus oli 1400 °C:ssa 0,004 % ja 1500 °C:ssa 0,02 %.

Lyijy haihtuu sulista huomattavasti huonommin kuin sinkki, koska sen höyrynpaine on pienempi. Erityisesti seosrikasteissa, jotka sisältävät sinkin lisäksi myös lyijyä, lyijyn ja sinkin määrien suhde saattaa olla niin suuri, että lejeeringin suuresta lyijypitoisuudesta huolimatta lyijyn osapaine ei ole riittävä raaka-aineen mukana tulevan lyijyn höyrystämiseksi. Erityisesti alhaisessa lämpötilassa lyijyä kertyy sähköuuniin kupariin liuenneena runsaasti. Lyijyllä ja kuparilla on kuparin sulamispisteen yläpuolella aukoton liukoisuus.

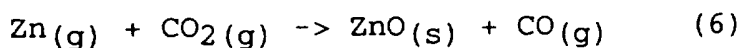
Jotta lyijyn pitoisuus sähköuunissa olevassa kivessä ja metallissa voitaisiin pitää pienenä kohtuullisissa käyttölämpötiloissa, voidaan lyijyn haihtumista edistää huuhtelemalla uunissa olevaa metallisulaa sen sisään puhallettavan inertin kaasun, esim typen avulla. Tällöin lyijy voidaan haihduttaa sulasta kantokaasun mukana pienemmällä höyrynpaineella. Myös sinkkikaasu toimii lyijyn kantokaasuna. Tarvittavan huuhtelukaasun määrä riippuu rikasteen sisältämän lyijyn ja sinkin määristä.

Huuhtelukaasun käyttäminen on edullista myös käsiteltäessä rikastetta, joka sisältää pelkästään sinkkiä, sillä sen avulla voidaan saavuttaa jo alemmassa lämpötilassa sellainen sinkin saanto, joka muuten edellyttäisi korkeamman lämpötilan käyttöä.

Jatkuvatoimisessa prosessissa, jossa sähköuuniin lisätään jatkuvasti kuparia ja injektoidaan jatkuvasti sulfidirikastetta, kiven ja kuparin sinkkipitoisuudet ovat suurempia kuin panosprosessissa. Jatkuvatoimisessa prosessissa kivi voidaan poistaa sähköuunista erityisen laskeutumis- ja haihdutusvyöhykkeen kautta, jossa kiven sisältämät kuparipisarat poistuvat kivistä ja kiven lyijy- ja sinkkipitoisuuksia pienennetään haihduttamalla inerttikaasun avulla.

Kun käytetään edellä kuvattua huuhtelukaasua, on edullista käyttää sitä samalla kantokaasuna, jonka avulla malmi tai rikaste injektoidaan sähköuunissa olevaan sulan kuparin kylpyyn. Injektoitavan kaasun määrän lisääminen pienentää sulfidikiven ja kuparin lyijy- ja sinkkipitoisuuksia, mutta toisaalta vaikeuttaa metallien talteenottoa kaasusta laimentamalla sitä.

Tavanomainen tapa valmistaa sinkkiä pyrometallurgisesti on pelkistää hiilellä tai hiilipitoisella aineella oksidista tai oksidiseksi pasutettua malmiä tai rikastetta. Näissä menetelmissä sinkki haihtuu ja kulkee ulos reaktorista kaasumaisena hiilimonoksidi- ja hiilidioksidipitoisen kaasun mukana. Sinkin tiivistäminen tällaisesta kaasusta on ongelmallista, koska sinkki pyrkii jäähdytettäessä hapettumaan hiilidioksidin vaikutuksesta:



Tämä ongelma on ratkaistu suorittamalla kaasulle niin nopea jäähdytys, että reaktion (6) mukainen hapettuminen ei ehdi tapahtua. Nopea jäähdytys voidaan suorittaa esim. kaasuun suihkutettavan sulan sinkin avulla tai edullisesti sulan lyijyn avulla, jolloin tiivistyvä sinkki liukenee lyijyyn, ja sen aktiivisuus pienenee. Sinkki voidaan toisessa vaiheessa erottaa lyijystä jäähdyttämällä.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä sinkki poistuu reaktorista pelkkänä sinkkihöyrynä, joka sisältää sinkin lisäksi oleellisesti vain raaka-aineen sisältämiä muita helposti haihtuvia ja kuparin vaikutuksesta pelkistyviä metalleja. Jos raaka-ainetta reaktoriin syötettäessä käytetään inerttiä kantokaasua, esim. typpeä, sisältää reaktorista poistuva kaasu myös sitä, mutta se ei sisällä oleellisesti happea sisältäviä kaasumaisia yhdisteitä. Tästä johtuen tavanomaisissa pyrometallurgisissa menetelmissä kohdattavaa sinkin hapettumisongelmaa ei tässä menetelmässä ole. Sinkki ja muut haihtuneet metallit voidaan ottaa talteen tavanomaisilla menetelmillä jäähdyttämällä kaasua niin että ne tiivistyvät.

Pyrometallurgisissa sinkkiprosesseissa tuotettava raakasinkki sisältää mm. lyijyä ja kadmiumia. Usein raakasinkki puhdistetaan erottamalla siitä mainitut sivumetallit jakotislauksen avulla. New Jersey-menetelmässä raakasinkki tislataan kahdessa peräkkäisessä kolonnissa, joissa erotetaan toisistaan mm. lyijy, sinkki ja kadmium.

Energiankulutus sinkin jakotislauksessa on suuri, n. 7 GJ/t sinkkiä. Energia kuluu pääosin sinkin höyrystämiseen tislauskolonneissa.

Koska tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä sinkki on pelkistysreaktorista poistuessaan oleellisesti pelkkänä sinkkihöyrynä tai höyrystyneenä inertin kantokaasun seassa, voidaan se johtaa tislauskolonniin suoraan reaktorista tiivistämättä sitä välillä nesteeksi. Sinkin takaisin hapettumista ei tapahdu, koska tislauskolonnissa ei ole happea tai hapettavia yhdisteitä. Tällä tavalla säästetään pääosa tislauksen normaalisti vaatimasta energiasta.

Kun suorittamissamme kokeissa sulfidinen sinkkiraaka-aine on syötetty pelkistysreaktoriin kuparikylpyyn injektoidulla inertin kantokaasun avulla, reaktorin poistokaasusta tiivistetyn sinkin rikkipitoisuus ja myös sivumetallien pitoisuudet ovat olleet suurempia kuin ilman kantokaasua suoritetuissa kokeissa. Osaksi tämä johtuu siitä, että kantokaasu tempaa mukaansa reagoimatonta metallisulfidia, joka sitten kulkee kaasun mukana sinkin tiivistysreaktoriin. Reaktorista poistuvan kaasun määrän lisääntyminen lisää myös raaka-aineesta ja kivistä haihtuvien ja kaasuna poistuvien rikin ja metallisulfidien määriä.

Ilmavuotojen johdosta sähköuuniin tai kaasuputkiin saattaa joutua happea, joka muodostaa yhdessä metallien kanssa korkealla sulavia metallioksiedeja.

Sinkin tiivistysreaktorissa mainitut epäpuhtaudet muodostavat kiinteää drossia tai erillisen sulakerroksen sinkin päälle. Se voidaan poistaa tunnetulla tavalla ja palauttaa pelkistysreaktoriin tai konvertteriin.

Jos kaasu johdetaan pelkistysuunista suoraan tislauskolonniin, edellä mainitut epäpuhtaudet saattavat aiheuttaa tukkeutumia tislauskolonnin välipohjille tai vaikuttaa muuten haitallisesti kolonnin toimintaan. Vaikeuksien välttämiseksi kaasu voidaan puhdistaa suihkuttamalla siihen ennen sen tislauskolonniin johtamista oleellisesti lyijyä ja/tai sinkkiä sisältävää sulaa metallia. Lämpötila suihkutuskammiossa säädetään niin korkeaksi, että kaasun sisältämä sinkki ei oleellisesti tiivisty kaasusta pois, mutta sen sijaan edellä mainitut epäpuhtaudet samoin kuin osa kaasun sisältämästä lyijystä liittyvät pesussa kiertävään lyijy- ja/tai sinkkivirtaan.

Osa poistetuista epäpuhtauksista muodostaa kiinteää drossia kammiossa olevan sulan metallin pinnalle ja se

poistetaan tunnetulla tavalla. Osa liukenee sulaan metalliin tai muodostaa sen pinnalle metalliin liukenemattoman tai heikosti liukoisen, erillisen sulakerroksen. Pesureaktorista puhdistettu kaasu johdetaan suoraan tislaukskolonniin, jossa sen sisältämät lyijy, sinkki, kadmium ja muut haihtuvat metallit erotetaan toisistaan.

Nostamalla kammiossa olevan sulan metallin lämpötilaa voidaan pesuvyöhykkeessä kaasusta sulaan siirtyvien sinkin ja lyijyn määriä pienentää. Tällöin niiden saanto tislaukskolonnista lisääntyy. Tämä on edullista, koska tislauksesta saatavat metallit ovat puhtaampia kuin edellä mainitusta pesureaktorista saatavat. Metallin lämpötilaa voidaan korottaa aina pesureaktoriin tulevan kaasun lämpötilaan saakka. Lämpötilan alaraja on sinkin kiehumispiste, n. 905 °C.

Rikasteessa olevat rauta- ja kuparisulfidi eivät reagoi sähköuunissa, vaan ne ainoastaan liukenevat kivifaasiin. Pyriitti menettää labiilin rikkinsä, joka reagoi kuparin kanssa muodostaen kuparisulfidia.

Rikasteen sisältämä kupari kerääntyy siten prosessissa kiertävään kupariin. Se voidaan poistaa kierrosta ja ottaa talteen joko metallina konvertterin jälkeen tai kivenä sähköuunista.

Rikasteen sisältämä rauta hapetetaan konvertterissa oksidiksi. Konvertteriin lisättävien sopivien fluksiaineiden, esimerkiksi piidioksidin kanssa se muodostaa sulan kuonan, joka poistetaan jätteeksi.

Sinkkirikaste sisältää yleensä myös pieniä määriä jalometalleja. Hopean höyrynpaine on sähköuunissa vallitsevissa lämpötiloissa riittävä kaiken sulfidi-

rikasteen mukana tulevan hopean höyrystämiseksi. Sen liukeneminen suuriin metalli- ja kivimääriin kuitenkin pienentää aktiivisuutta niin paljon, että merkittävä osa hopeasta jää höyrystymättä. Kullan höyrönpaine on niin pieni, että oleellisesti kaikki kulta liukenee metallilejeerinkiin ja kiveen.

Artikkelissa S. Sinha, H. Sohn ja M. Nagamori: Metallurgical Transactions B, March 1985, vol. 16B on mainittu, että suoritettujen mittausten mukaan kullan pitoisuus sulfidikiven kanssa tasapainossa olevassa kuparissa 1400 K:ssa on n. 100-kertainen verrattuna pitoisuuteen kivessä. Lämpötilan kohoaminen lisää pitoisuutta kuparissa ja pienentää pitoisuutta kivessä. Saman tutkimuksen mukaan hopean pitoisuus kuparissa 1400 K:ssa on n. 2,1-kertainen pitoisuuteen kuparisulfidikivessä verrattuna.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä on edullista antaa edellä mainittujen jalometallien rikastua sähköuunissa olevaan kupariin ja kiveen ja aika ajoin poistaa uunista pieni määrä metallilejeerinkiä, josta sitten jalometallit otetaan talteen tunnetulla tavalla esim. jossakin kuparinvalmistusprosessissa.

Joskus saattaa olla edullista poistaa uunista jatkuvasti pieni metallilejeerinkivirta sen sisältämien jalometallien ja mahdollisesti metalliin kertyvien epäpuhtauksien poistamiseksi uunista. Näin on edullista tehdä, jos raaka-aineen jalometallien pitoisuus on erityisen suuri tai rikasteessa on runsaasti haitallisia epäpuhtauksia. Eräs tällainen haitallinen epäpuhtaus, joka rikastuu kupariin on arseeni.

Koska raaka-aine usein sisältää pieniä määriä kuparia, ei metallilejeeringin poistaminen kierrosta välttämättä

aiheuta vajausta prosessissa kiertävään kuparimäärään vaan rikasteen kuparisisältö voidaan tällä tavalla poistaa prosessista ja hyödyntää.

Kiveen liuenneet jalometallit menevät kiven mukana konvertointiprosessiin, jossa tunnetusti oleellinen osa jalometalleista siirtyy kupariin ja sen mukana takaisin sähköuuniin.

Joissakin tapauksissa saattaa olla edullista poistaa prosessista metallilejeeringin sijaan sulfidikiveä, josta sitten otetaan talteen edellä mainitut metallit ja epäpuhtaudet.

Tämän prosessin toiminnalle on edullista, että sähköuunissa ei esiinny happea sellaisissa yhdisteissä, joista se voisi joutua kaasuun vaikeuttamaan sinkin kondensointia tai tislausta. Vaikka syötteen sisältämä rauta voikin sitoa pieniä happimääriä hapettumalla rautaoksidiksi kuonaan, on edullista, että konvertterista saatava kupari sisältää mahdollisimman vähän happea. Toisaalta kuparin ei tarvitse olla niin rikitöntä kuin mihin kuparinvalmistusprosesseissa on totuttu. On edullista, että konvertteripuhallus keskeytetään ennen kuin kaikki kivi häviää konvertterista ja kuparin happipitoisuus alkaa kasvaa.

Suorittamissamme tutkimuksissa konvertoitiin kuparikiveä ilmapuhalluksella siten, että syntynyt blisterkupari oli tasapainossa sulfidikiven kanssa n. 1300 °C:ssa. Tällöin syntyneen blisterkuparin happipitoisuus oli keskimäärin 0,07 % ja rikkipitoisuus vastaavasti n. 1 %.

Sähköuunista poistettava sulfidikivi voidaan konvertoida tunnetulla tavalla esim. Pierce-Smith-konvertterissa tai konvertteriprosessi on edullisesti jatkuvatoiminen, jossa

prosessiin lisätään jatkuvasti sähköuunista sulfidikiveä ja sieltä poistetaan jatkuvasti metallista kuparia sähköuuniin. Sähköuunista poistettavan kiven määrä on lähes stökiometrinen uuniin syötettyyn sulfidin määrään nähden, sillä kiveä ei tarvitse kierrättää endotermisten reaktioiden ylläpitämiseksi. Sen sijaan meidän menetelmässämme voidaan konvertterissa kehittyvää lämpöä käyttää erilaisiin hyötytarkoituksiin, esim. vanhojen sinkkitehtaiden jarosiittijätteiden käsittelyyn, jolloin jätteestä tehdään ympäristöystävällistä kuonaa.

Konvertterissa muodostuvan kuonan kuparipitoisuus on niin suuri, pienimmilläänkin yli 6 %, että sitä on pienennettävä kuonanpuhdistusprosessissa ennen jätteeksi poistamista. Käyttämällä fayaliittikuonan sijaan kalsiumferriittikuonaa konvertterikuonan kuparipitoisuutta voidaan pienentää.

Kuonanpuhdistukseen voidaan käyttää tunnettuja menetelmiä, esim. pelkistämistä hiilipitoisella pelkistimellä sähköuunissa. Tästä prosessista saatava kupari tai kuparia sisältävä kivi voidaan syöttää sinkinerotussähköuuniin tai konvertteriin.

Sulfidikivi voidaan hapettaa konvertterissa myös täydellisemmin siten, että reaktorissa konvertoinnin lopputilanteessa on vain blisterkuparia ja kuonaa. Tällöin syntyneen blisterkuparin happipitoisuus on suurempi ja rikki-pitoisuus pienempi sekä kuonan kuparipitoisuus on suurempi kuin edellisessä tapauksessa. Ennen sinkinerotussähköuuniin palauttamista kuparin happipitoisuutta voidaan pienentää tunnetussa anodiuuniprosessissa, jossa blisterkuparia pelkistetään hiilipitoisella pelkistimellä.

Jos raaka-aine sisältää oleellisesti lyijyä, kiven ja kuparin lyijypitoisuudet kasvavat stationäärisessä käyttö-

tilanteessa lyijyn pienestä höyrynpaineesta johtuen merkittäviksi. Pilot-kokeissa, joissa käsiteltiin n. 14 % lyijyä sisältävää rikastetta, kiven lyijypitoisuus oli enimmillään n. 4 % ja metallin lyijypitoisuus n. 14 %. Lyijyn saannon kannalta merkittävä on kiven lyijypitoisuus, koska kivi poistetaan sähköuunista konvertointiprosessiin.

Hyvä lyijyn saanto edellyttää, että konvertointiprosessia ja kuonanpuhdistusta ohjataan siten, että mahdollisimman suuri osa kiveen liuenneesta lyijystä palaa kuparin mukana sähköuuniin. Tämä on mahdollista esim. käyttämällä konvertoinnissa kalsiumferriittikuonaa.

Keksintöä on havainnollistettu kuvan 1 avulla, jossa on käyrän muodossa esitetty kuonan ja kiven lyijypitoisuuksien suhde lyijypitoisen kuparisulfidikiven konvertoinnissa ja kuonan puhdistuksessa.

Lyijyn jakautuminen konvertoinnissa on riippuvainen hapetusasteesta. Suorittamiemme mittausten mukaan lyijyn pitoisuudet konvertterikuonassa ja kuparissa jakautuvat kuvan 1 mukaisesti siten, että kuonan kuparipitoisuuden ollessa pieni, lyijyn pitoisuus kuparissa on suuri sen pitoisuuteen kuonassa verrattuna ja päin vastoin.

Jotta lyijyn hävikki jätekuonaan olisi mahdollisimman pieni, on edullista ohjata konvertointiprosessia siten, että syntyvän kuonan kuparipitoisuus on mahdollisimman alhainen. Tämä saavutetaan tilanteessa, jossa sekä syntyvä kupari että kuona ovat tasapainossa sulfidikiven kanssa.

Konvertterikuonan lyijypitoisuus voidaan edelleen pienentää minimiinsä suorittamalla kuonalle tehokas pelkistys kuonanpuhdistusprosessissa, jolloin myös kuonan kuparipitoisuus saadaan pieneksi. Edellä mainituissa suoritta-

missamme kokeissa jätekuonan lyijypitoisuus oli pienimmillään n. 0,3 %.

Keksintöä kuvataan vielä oheisten esimerkkien avulla, jolloin esimerkit, joissa lämpötila on alle 1450°C, ovat vertailuesimerkkejä.

Esimerkki 1.

800 g elektrolyyttikuparia ja 500 g sinkkirikastetta suljettiin upokkaaseen ja kuumennettiin induktiouunissa 1300°C:een. Kehittynyt kaasu kerättiin ja jäähdytettiin sinkin tiivistämiseksi siitä. Kokeen jälkeen upokas ja siinä olleet aineet jäähdytettiin ja analysoitiin. Analyysitulokset ovat seuraavassa taulukossa.

	rikki	sinkki	kupari
	paino-%	paino-%	paino-%
rikaste	33,8	46	0,8
metalli upokkaassa	0,38	13,9	
sulfidikivi upokkaassa	23,1	14,9	54,1

Kun sama koe toistettiin lämpötilassa 1400°C:ssa, tulokset olivat seuraavat:

	rikki	sinkki	kupari
	paino-%	paino-%	paino-%
rikaste	33,8	46	0,8
metalli upokkaassa	0,65	7,8	
sulfidikivi upokkaassa	22,2	4,8	66
kaasusta tiivistetty metalli	0,001	99	

Esimerkki 2

Esimerkissä kuvattu koe toistettiin sillä erolla, että upokas kuumennettiin 1500°C:een. Tällöin saatiin seuraavat tulokset:

	rikki	sinkki	lyijy
	paino-%	paino-%	paino-%
rikaste	31,2	53,3	2,3
metalli	1,1	1,6	2,3
sulfidikivi	19,8	0,96	0,59
kaasusta tiiv. met.	0,01	99	

Esimerkki 3.

Esimerkissä 1 kuvattu koe toistettiin siilä erolla, että upokas kuumennettiin 1600°C. Tällöin saatiin seuraavat tulokset:

	rikki	sinkki	kupari
	paino-%	paino-%	paino-%
rikaste	33,8	46	0,8
metalli upokkaassa	0,78	0,34	
sulfidikivi upokk.	20,9	0,1	
kaasusta tiiv. met.	0,01		

Metallin ja kiven sinkkipitoisuus sekä metallin rikkipitoisuus on esitetty kuvassa 2 lämpötilan funktiona.

Esimerkki 4.

Pienoisähköuuniin lisättiin 300 kg kuparia sinne edellisestä kokeesta jääneen 200 kg:n lisäksi. Kupari sulatettiin ja lämpötila säädettiin 1380°C:een. Tämän jälkeen kuparin sisään syötettiin yhteensä 195 kg sinkkiä ja lyijyä sisältävää rikastetta syöttönopeudella 57 kg/h injektiolanssin avulla käyttäen kantokaasuna typpikaasua n. 87 l/kg rikaste. Injektionnin päätyttyä uuniin muodostuneet sulat analysoitiin, Tulokset ovat seuraavassa taulukossa:

	sinkki	lyijy
	paino-%	paino-%
rikaste	29,3	14,2
metalli	3,75	8,3
sulfidikivi	1,7	3,0

Esimerkki 5.

Koe toistettiin samoin kuin esimerkissä 4, mutta kuparia sulatettiin lisää 400 kg ja lämpötila säädettiin 1530°C:een. Rikastetta injektointiin yhteensä 210 kg syöttönopeudella 41 kg/h käyttäen kantokaasuna typpeä n. 200 l/kg rikaste. Tulokset seuraavassa taulukossa:

	sinkki	lyijy
	paino-%	paino-%
rikaste	29,3	14,2
metalli	1,1	5
sulfidikivi	0,25	1,75

Esimerkki 6.

Pienoisähköuuniin lisättiin kuparia 300 kg ja lämpötila säädettiin 1570°C:een. Rikastetta injektointiin yhteensä 320 kg syöttönopeudella n 60 kg/h käyttäen kantokaasuna typpeä n. 132 l/kg rikaste. Tulokset alla:

	sinkki	lyijy
	paino-%	paino-%
rikaste	29,3	14,2
metalli	0,71	9,4
sulfidikivi	0,28	2,8

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä helposti haihtuvien metallien kuten sinkin lyijyn ja kadmiumin valmistamiseksi pyrometallurgisesti sulfidiraaka-aineesta, jolloin myös raaka-aineen sisältämät muut arvometallit saadaan talteen, jolloin pelkistysuuniin muodostuvaa kiveä kierrätetään hapetusreaktorissa kuparisulfidin konvertoimiseksi metalliseksi kupariksi, joka johdetaan takaisin pelkistysuuniin, t u n n e t t u siitä, että sinkkisulfidirikaste syötetään kuparisulaan, pelkistysuuniin, joka toimii normaali-paineessa ja jonka lämpötila on 1450 - 1800°C, jolloin kuparisulan avulla rikasteen sisältämä sinkki, lyijy ja kadmium konvertoidaan metalliseen muotoon, poistetaan uunista kaasumaisena ja tiivistetään, kun taas jalometallit, rauta ja kupari pääosin jäävät metallisulaan tai uuniin muodostuvaan metallisulfidikiveen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistysuuni on sähköuuni.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikaste injektoidaan kantokaasun avulla metallisulaan.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisulaa huuhdellaan sinne puhallettavan inertin kaasun avulla.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisulfidikiveä huuhdellaan inertillä kaasulla ennen sen poistamista hapetusreaktoriin.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inerttinä kaasuna käytetään typpeä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistysuunista poistetaan sulfidien syöttöön nähden stökiometrinen määrä sulfidikiveä hapetusreaktoriin.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihtunut sinkki ja muut metallit johdetaan tiivistysreaktoriin.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihtunut sinkki ja muut metallit johdetaan tislauksreaktoriin.

10. Patenttivaatimusten 1 ja 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen haihtuneiden metallien johtamista tislauksreaktoriin niihin suihkutetaan lyijyä ja/tai sinkkiä sisältävää sulaa metallia.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistysuunista tai hapetusreaktorista poistetaan metallisulaa jalometallien talteenottamiseksi.

PATENTKRAV

1. Förfarande för framställning av lättflyktiga metaller såsom zink, bly och kadmium genom ett pyrometallurgiskt förfarande av sulfidråämne varvid också de övriga värde-metaller som råämnet innehåller återvinns varvid i reduktionsugnen bildad sten cirkuleras i en oxidations-reaktor för konvertering av kopparsulfid till metallisk koppar som leds tillbaka till reduktionsugnen, k ä n n e - t e c k n a t av att zinksulfidkoncentratet inmatas i kopparsmältan, i reduktionsugnen som fungerar under normalt tryck och vars temperatur är 1450 - 1800°C, varvid i koncentratet ingående zink, bly och kadmium konverteras med hjälp av kopparsmältan till metallisk form, avlägsnas från ugnen i gasform och kondenseras, medan ädelmetaller, järn och koppar i huvudsak kvarstår i metallsmältan eller i skärstenen som bildas i ugnen.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att reduktionsugnen är en elektrisk ugn.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att koncentratet injekteras i metallsmältan med hjälp av en bärgas.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att metallsmältan spolas med hjälp av inert gas som blåses däri.

5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att skärstenen bespolas med inert gas innan den avlägsnas till oxidationsreaktorn.

6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att som inert gas används kväve.

7. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att ur reduktionsugnen avlägsnas till oxidationsreaktorn en i förhållande till inmatningen av sulfider stökiometrisk mängd skärsten.

8. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den avdunstade zinken och andra metaller leds till en kondensationsreaktor.

9. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den avdunstade zinken och andra metaller leds till en destillationsreaktor.

10. Förfarande enligt patentkrav 1 och 9, k ä n n e t e c k n a t av att innan de avdunstade metallerna leds till destillationsreaktorn sprutas i dem smält metall innehållande bly och/eller zink.

11. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att ur reduktionsugnen eller oxidationsreaktorn avlägsnas metallsmälta för återvinning av ädelmetaller.

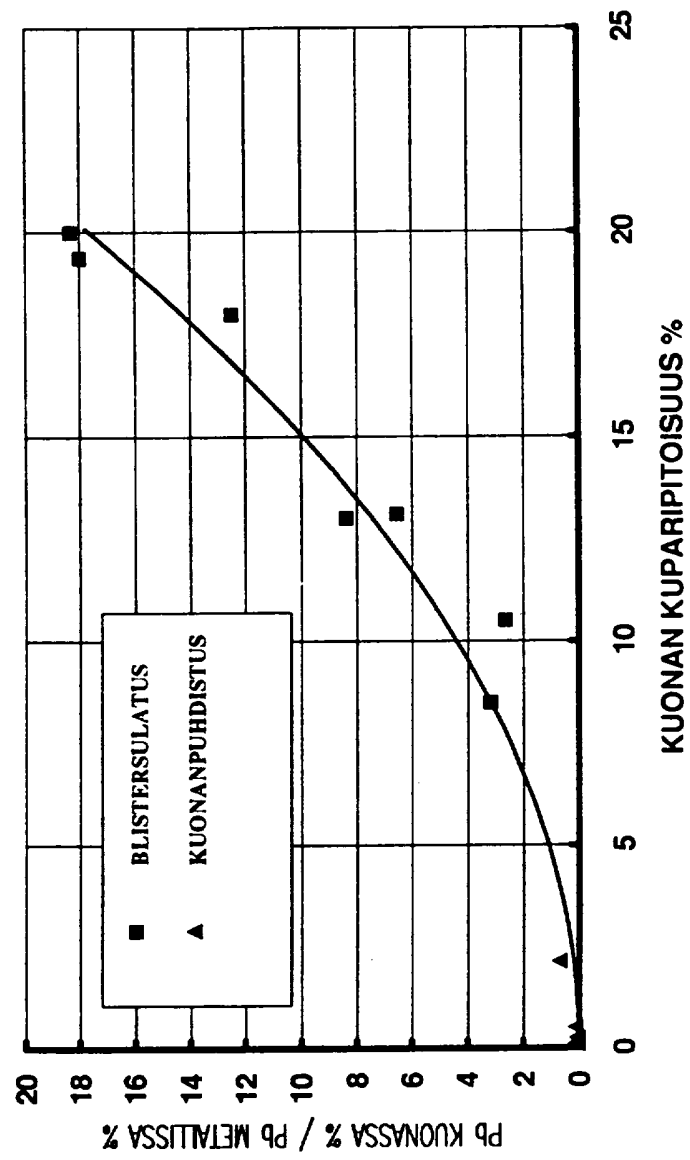


FIG. 1

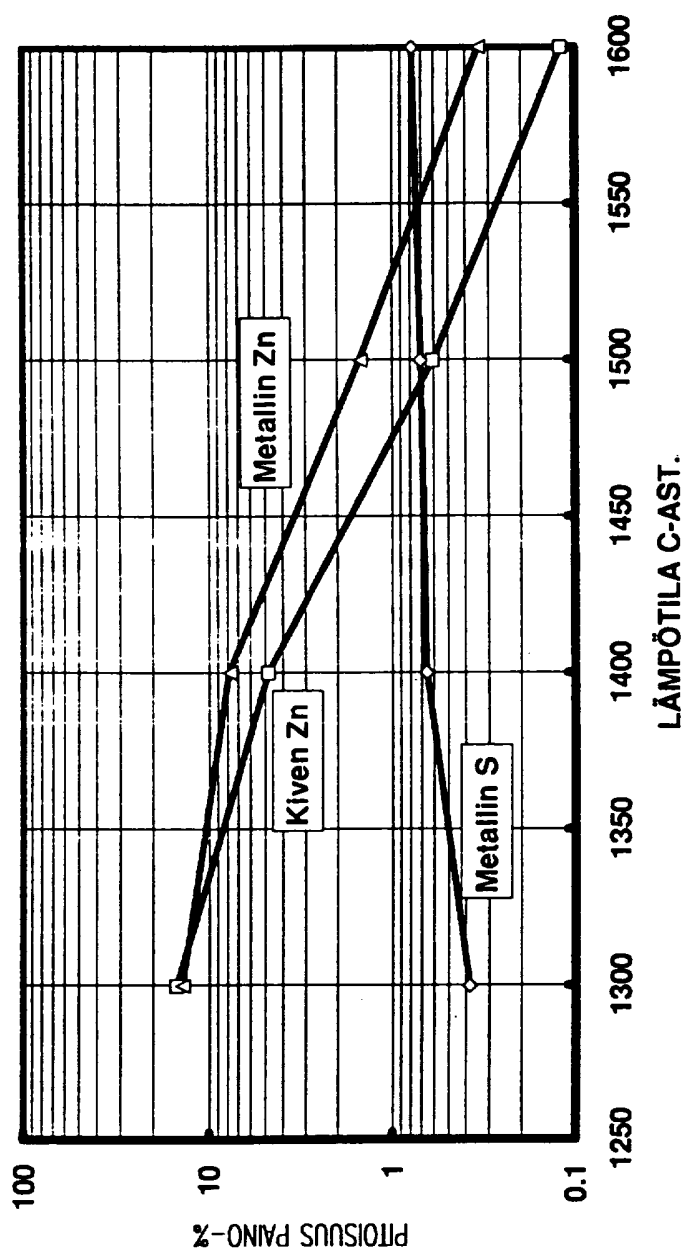


FIG. 2