

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770760 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770760

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C22B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **09.03.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **09.03.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.09.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

12.03.1976 SE 7603237

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Boliden Aktiebolag, Box 5508, 11485 Stockholm, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Petersson, Stig, Sverige, SVERIGE, (SE)

2 • Eriksson, Bengt Sune, Sverige, SVERIGE, (SE)

3 • Nordin, Sven Åke, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Raakakuparin valmistus runsaasti antimonia sisältävistä rikasteista

Framställning av blisterkoppar från sliger med höga antimonhalter

Boliden Aktiebolag, Sturegatan 22, Box 5508, 114 85 Tukholma,
Ruotsi.

Raakakuparin valmistus runsaasti antimonia sisältävistä rikasteista
- Framställning av blisterkoppar från sliger med höga antimonhalter

Keksinnön kohteena on menetelmä pyrometallurgista tietä poistaa antimoni rikasteista valmistettaessa raakakuparia antimonipitoisista kupariväkevöitteistä (kuparisulateaineista).

Valmistettaessa korkealaatuista kuparia, esim. sähkötarvikkeita varten, täytyy käyttää elektrolyyttistä puhdistusvaihetta tarvittavan puhtausasteen saavuttamiseksi. Tässä elektrolyysissä lähdetään anodeista, joiden kuparipitoisuus on 98,0-99,5 % Cu ja joissa siis on 2-0,5 %-yksikköä erilaisia epäpuhtauksia, jotka suurimmaksi osaksi poistuvat itse elektrolyysissä. Häiriöttömän elektrolyysin suorittamiseksi ei kuitenkaan ole yhdentekevää, mitä epäpuhtauksia anodikuparissa on tai missä määrissä niitä esiintyy. Tiettyjä epäpuhtauksia varten ovat vaatimukset pienistä pitoisuuksista hyvin suuret, toisia epäpuhtauksia varten ovat vaatimukset sensijaan pienemmät.

Sentähden on välttämätöntä tuottaa anodikuparia sellaisella tavalla, että tiettyjä sallittuja rajapitoisuuksia ei ylitetä.

Valmistettaessa elektrolyyttikuparia on tavallista, että elektrolyyttiin muodostuu kelluva liete, joka koostuu arsenikin ja antimonin oksideista ja jossa myös voi olla vismuttia. Kelluvan lietteen kokoomus riippuu eri komponenttien pitoisuudesta elektrolyytissä. Tämä pitoisuus riippuu ensisijassa mainittujen aineiden pitoisuuksista anodeilla. Kelluvalla lietteellä, kuten nimestäkin käy ilmi, on hyvin vähäinen taipumus sedimentoitua, vaan se leijaillee ympäri elektrolyyttiä, mistä on seurauksena, että katodikupari saastuu kasvannaisten muodostumisen johdosta katodeille ja siitä syystä oikosulkuja katodien ja anodien välillä. Lisäksi liete aiheuttaa elektrolyytin kiertojärjestelmän tukkeutumista. Kasvannaisiin liittyy lisäksi, että laskeutuva anodiliete helposti tarttuu näihin ja sulkeutuu sisään. Jos anodikupari näinollen sisältää antimonia liian suurissa pitoisuuksissa, esim. enemmän kuin 400 g/t, toivotuilla virrantiheyksillä $225-245 \text{ A m}^{-2}$, muodostuu kelluvaa lietettä, koska anodit käytännöllisesti katsoen aina sisältävät muista syistä toivottavan määrän arsenikkiä.

Antimonimineraalia ei voida rikastamalla poistaa kupariraaka-aineesta tyydyttävällä tavalla, koska erottaminen rikastusmenetelmillä samanaikaisesti johtaa liian suuriin kupariaineen häviöihin, ollakseen taloudellisesti toteutettavissa. Suuren antimonipitoisuuden alentamiseksi raakakuparissa ja siten anodeissa on nykyään rajoitettava antimonipitoisuutta valkometallissa tai käytettävä erilaisia metallurgisia erikoisprosesseja, jotka kuitenkin tähän asti ovat sallineet vain rajoitetun antimonipuhdistuksen. Suuri joukko malmilöytöjä, joita nykyään ei pystytä taloudellisesti jalostamaan, voitaisiin niinmuodoin saada käyttöön laatukuparin valmistamiseksi, jos pystyttäisiin kehittämään tehokkaampia antimonin puhdistusmenetelmiä.

Nykyään tavallisesti käytetyn tekniikan mukaisesti suoritetaan ennen elektrolyyttistä puhdistusta kupariraaka-aineen esipuhdistus, joka tekniikka käsittää joukon metallurgisia käsittelyvaiheita, kuten pasutuksen, metallikiven sulatuksen ja konvertoin. Jokaista vaihetta voidaan käyttää tiettyyn asteeseen antimonin puhdistukseen. Pasutuksessa se tapahtuu esim. antimonia haihduttamalla, jolloin haihtuminen kuitenkin harvoin ylittää n. 20 % kokonaisantimonipitoisuudesta saapuvassa metallissa.

Pasutusaines sulatetaan lisäten kuonanmuodostajaa, tavallisin piidioksidia, jolloin muodostuu kuonaa ja ns. metallikuparikiveä, joka sisältää käytännöllisesti katsoen koko saapuvassa aineessa läsnäolevan kuparimäärän.

Sulatettaessa pasutusainesta, mitä tavallisesti sanotaan metallikiven sulattamiseksi, jakautuu antimonisisältö kuona- ja metallikuparikivifaasien välillä. Tähän jakautumiseen mainittavasti vaikuttaminen, esim. muuttamalla kuonan kokoomusta tai kuonamäärää, ei tähän saakka ole ollut mahdollista.

Senjälkeen kun kuonafaasi on erotettu, muutetaan metallikuparikivi sulaan muotoon konvertteriin, missä se hapetetaan ilmalla tai happikaasulla rikastetulla ilmalla, jolloin muodostuu pääasiallisesti kuparimetallia, rikkidioksidia ja rautaoksideja. Rautaoksidit kuonataan samanaikaisesti lisäämällä kvartsihiekkaa. Suhteellisen kauan kestävä hapetuskäsittely konvertterissa on sinänsä tehokas puhdistusmenetelmä, mutta mitä juuri antimoniin tulee, se ei ole riittävä suurilla antimonipitoisuuksilla ja erityisesti ei metallikuparikiven suurilla kuparipitoisuuksilla.

Kuten aikaisemmin mainittiin, ei anodien antimonipitoisuus saa ylittää 400 g/t, jotta häiriötön elektrolyysi voitaisiin toteuttaa. Antimonipitoisuuden pitämiseksi tällä tasolla, on havaittu, että antimonipitoisuus metallikuparikivessä, joka sisältää 40 % Cu, ei saa ylittää 0,15 %, kun metallikuparikivi konvertoidaan tavanomaisessa PS-konvertterissä. Jos kuparipitoisuus nostetaan 45 %:iin Cu, ei antimonipitoisuus saa ylittää 0,13 %. Tavanomaisissa kuparimenetelmissä ei antimonipitoisuus metallikuparikivessä saa keskimäärin ylittää 0,1-0,3 % kuparipitoisuudesta riippuen. Tuskin lie nee mahdollista tavanomaisessa prosessissa tyydyttävällä taloudellisuudella ja tyydyttävin tuloksin käsitellä ainetta, jossa on enemmän kuin 0,2 % Sb. Puhallettaessa tällaista metallikuparikiveä tavanomaisessa konvertterissä laskee antimonipitoisuus n. 0,08 %:iin muodostuneessa valkometallissa (Cu_2S). Tällä epäpuhtaustasolla tulee antimonipitoisuus konverttoimisen jälkeen valmistetussa raakakuparissa eli anodikuparissa olemaan pienempi kuin 400 g/t (0,04 %), mikä on hyväksyttävä elektrolyysiprosessia varten.

Useita pyrometallurigisia menetelmiä antimonin poistamiseksi metallikuparikivestä, valkometallista ja/tai raakakuparista on kokeiltu. Näiden menetelmien teho on liian alhainen tai muuten

menetelmät ovat taloudellisesti epärealistisia ja näihin asti ei ole esitetty yhtään teknisesti ja taloudellisesti hyväksyttävää menetelmää antimonipitoisuuden vähentämiseksi raakakuparissa alle 0,04 %:n.

Eräs hyvin tavallinen tapa antimonipitoisuuden pienentämiseksi raakakuparissa on käsitellä tätä soodalla konvertoimisen jälkeen. Sooda muodostaa kuonan, joka pystyy vastaanottamaan pienempiä määriä antimonia ja sitä käytetään normaalisti ainoastaan hätätapauksissa kun tilapäisesti suurempi määrä antimonia on sattunut joutumaan prosessiin. Kemikaalikustannukset tulevat suureksi ja soodaan liittyy myös merkittävä tiilien kuluminen konvertterissa sekä lisääntynyt kuparin palautusmäärä, joka seuraa muodostunutta kuonaa.

Toinen menetelmä epäpuhtauksien pitoisuuden alentamiseksi aivan yleisesti on kuvattu amerikkalaisessa patentissa 3 432 289 (Franklin Smelting and Refining Co.). Patentissa kuvataan menetelmää raakakuparin valmistamiseksi, jolla on alhainen epäpuhtaus-taso, mustakuparista, kupariromusta ja kuparipitoisista metalliseoksista. Kupariaines sulatetaan vaakasuorassa kiertouunissa polttimen avulla n. 12 minuutin aikana. Senjälkeen sulatetta käsitellään happikaasulla, jolloin epäpuhtaudet hapettuvat ja poistuvat savuna ja kuonautuvat. Kylpylämpötila pidetään 1430°C :n (2300°F) yläpuolella. Patentti ei kerro missä määrin antimonipuhdistusta aikaansaadaan eikä liioin mistä alkuantimonipitoisuuksista on lähdetty. Kokemukset osoittavat kuitenkin että käsittely happikaasulla mainitun menetelmän mukaisesti ensikädessä johtaa helpommin haihtuvan antimoni(III):n hapettumiseen vaikeasti haihtuvaksi antimoni(V):ksi, mistä syystä antimonin poisto vaikeutuu.

Eräs toinen menetelmä on kuvattu ruotsalaisessa patenttihakemuksessa 5999/69 (julkaisu no. 335 603), jossa menetelmässä käytetään hyväksi kuparin suurta kykyä liuottaa antimonia ja muita epäpuhtauksia. Konvertoinnissa valkometalliksi viedään happikaasupuhallus niin pitkälle, että muodostuu pienempi määrä kuparifaasia, joka valkometallista liuottaa antimonia yhdessä muiden epäpuhtauksien kanssa, minkä jälkeen kuparifaasi poistetaan. Menetelmä on tehokas, mutta se on taloudellisesti vähemmän houkutteleva, koska siinä kupari, joka on kuparifaasissa, poistetaan yhdessä epäpuhtauk-

sien kanssa ja täytyy erikseen jalostaa. Edelleen voi olla vaikeata keskeyttää puhallus täsmälleen oikeana ajankohtana.

Ruotsalaisen patentin 346 807 mukaisesti voidaan antimonია jossain määrässä poistaa kuparista lisäämällä valkometallipuhalluksen aikana hapettuvaa rautaa, esim. rikkikiisua tai rautaromua, jolloin osa valkometallin sisältämästä antimonista menee muodostuneeseen kuonaan. Menetelmä sallii ainoastaan pienempien määrien antimonian poistamisen, jos muodostunut kuonamäärä aiotaan pitää kohtuullisella tasolla, koska kuparihäviöt kuonassa muuten tulevat liian suuriksi.

Ruotsalaisessa patentissa 208 226 kuvataan menetelmä nikkelin ja kupari-nikkeliseosten valmistamiseksi ja puhdistamiseksi sulfidaineista. Puhallettaessa happikaasulla tai happikaasulla rikastetulla ilmalla samalla lisäten propaanikaasua, nousee lämpötila sulatteessa yli 1538°C , jolloin ilmoitetaan, että epäpuhtaudet, kuten lyijy, sinkki, vismutti ja antimoni haihtuvat ja saadaan hyvin puhdas metallisulatte. Kun lämpötilat savutuksessa ovat äärimmäisen korkeat, on tuskin yllättävää, että mainitut aineet haihtuvat. On ilmeistä, että tällaisessa savutuksessa saadaan myös kuparihäviöitä ja turhan suuria energiakustannuksia.

Ivan Imriksen ja Ludmilla Komorovan artikkelissa aikakauslehdessä "Hutnicke Listy". vihko 10 1972 s. 737-742 käsiteltiin antimonin poistoa pyrometallurgisissa prosesseissa ja tunnettujen menetelmien mukaan menee n. 38 % kokonaisantimonimäärästä anodikupariin. Kirjoittajien mukaan lienee antimoniongelma ratkaistavissa ainoastaan poistamalla antimoni ennen pyrometallurgista käsittelyä, esim. sekalaisilla uuttomenetelmillä.

Nyt on yllättäen käynyt ilmi, että sulattamalla panoksittain kupariväkevöitetä, joka sisältää enemmän kuin 0,1 % antimonია, voidaan valmistaa raakakupari, jolla on niin alhainen antimonipitoisuus, että elektrolyysipuhdistus voi tapahtua ilman kelluvan lietteen muodostumisvaaraa. Joka tapauksessa on sulattaminen raaka-aineella, jossa on yli 0,3 % antimonია, käytännöllisesti katsoen mahdotonta, koska aivan liian suuria pitoisuuksia saadaan metallikuparikiveen. Uusi menetelmä käsittää kupariväkevöitteen sulattamisen kaltevassa, pyörivässä uunissa yhdessä lisätyn rautapitoisen kuonan kanssa sellaisessa määrässä, että raudan kokonaismäärä uunissa on vähintään 44 kertaa suurempi kuin antimonin määrä. Lämpöä tuodaan polttimella, joka edullisesti toimii öljyllä ja happi-

kaasulla, jolloin lämmittäminen edullisesti tapahtuu kahdessa eri vaiheessa, jolloin ensimmäinen vaihe suoritetaan pelkistävänä, ts. pienemmällä määrällä happea kuin määrä, joka vastaa stökiometristä määrää, joka vaaditaan lisätyn öljyn kokonaan polttamiseksi, ja toisessa vaiheessa hapettavana, ts. happimäärällä, joka ylittää tuodun öljyn polttamiseen stökiometrisesti vaadittavan määrän. Niinmuodoin ensimmäisessä vaiheessa on n. 80 % stökiometrisestä hapen tarpeesta ja toisessa vaiheessa n. 120 %. Ensimmäisen vaiheen tulee jatkua kunnes täyttö on saavuttanut lämpötilan väliltä 850-950°C ja toisen vaiheen kunnes on saavutettu lämpötila väliltä 1150-1300°C.

Uunina käytetään pyörivää uunia, joka käsittelyn aikana pyörii kaltevan pyörmisakselin ympäri. Esimerkki tällaisesta uunista on Kaldo-konvertteri, jota myös nimitetään yläpäästä puhaltavaksi pyöriväksi konvertteriksi (top blown rotary converter, TBRC). Tällainen konvertteri pyörii sellaisella nopeudella, että ainetta kylvystä tempautuu pyörivän seinän mukaan ja saatetaan putoamaan alas kylpyyn, jolloin saadaan erityisen tehokas kosketus kylvyn ja kylvyn yläpuolella olevan kaasufaasin välille, mikä tekee mahdollisesksi hyvin nopeat reaktiot ja tasapainon kylvyn eri osien välillä. Nopeus lasketaan sopivasti kehänopeutena uunin sylinterin muotoisen osan sisäseinämällä. Tämän nopeuden tulee olla 0,5-7 m sekunnissa, edullisesti 2-5 m sekunnissa. Tämä vastaa 10-60 kierrosta minuutissa, riippuen uunin läpimitasta. Suuri uuni, joka on suuruusluokaltaan halkaisijaltaan 5 m, voi saavuttaa sopivan kehänopeuden jo pyörimisnopeudella 10 kierrosta/minuutti, kun taas hyvin pienten uunien, läpimitaltaan alle 1 m, pyörimisnopeuden tulee olla yli 40 kierrosta/min.

Keksintöä valaistaan seuraavalla esimerkillä.

Esimerkki

Kaltevaan, pyörivään konvertteriin, joka oli esikuumennettu 1000°C:seen, pantiin osaksi 1500 kg pasutusainetta ja osaksi 450 kg fajaliittikuonaa. Pasutusaineen kokoomus oli seuraava:

0,59 %	Sb
35,2 %	Cu
20,9 %	S
18,7 %	Fe
11,7 %	SiO ₂

Kuonan kokoomus oli:

35 %	Fe
65 %	SiO ₂

Lisätty aine sulatettiin lämmön avulla, joka tuotiin polttamalla öljyä öljy-happikaasu-polttimessa.

24 minuutin ajan tuotiin lämpöä lisättyyn aineeseen polttamalla plekistäväällä liekillä, ts. johdettu happimäärä oli pienempi kuin määrä, joka vastasi stökiometrisesti vaadittavaa määrää. Öljyn, litroissa, suhde happikaasuun, normaalikuutiometreinä, oli 3:4,8. Lämpötila nostettiin kaltevassa, pyörivässä konvertterissä 900°C:seen. 26 minuutin ajan tuotiin senjälkeen lämpöä hapettavalla liekillä, ts. johdettu happimäärä oli suurempi kuin määrä, joka vastasi stökiometrisesti vaadittavaa määrää. Öljyn, litroissa, suhde happeen, normaalikuutiometreinä, oli 3:7,5. Tällöin nousi syötön lämpötila n. 1200°C:seen, jolloin muodostui sulate. Antimonipitoisuuden metallikuparikivessä määritettiin olevan 0,33 % Sb ja kuparipitoisuuden 48,3 %.

Kaltevassa, pyörivässä konvertterissä konvertoitiin senjälkeen metallikuparikivi valkometalliksi käsittelemällä happikaasulla. Muodostunut valkometalli sisälsi 78,0 % kuparia ja 0,08 % antimonia. Tässä tapauksessa oli piidioksidin määrä riittävä kuonaamaan läsnäolevan raudan. Raudan suhde antimoniin sisäänmenevässä pasutusaineessa oli 49,5.

Suoritettiin sarja kokeita sen määrittämiseksi, mikä määrä rautaa tarvittiin tehokkaasti alentamaan antimonipitoisuutta. Kokeet suoritettiin edellä esitetyn mukaisesti, mutta vaihtelevin rautamäärä/antimonimäärä-suhtein. Seuraavassa taulukossa esitetään eri tulokset.

Koe no.	Fe:Sb	% Sb metallikupariki- vessä
1	51,3	0,36
2	58,5	0,33
3	49,0	0,33
4	42,3	0,50
5	38,9	0,52
6	46,9	0,33

Taulukosta käy ilmi, että jos raudan suhde antimoniin alittaa luvun 44, tapahtuu jäljelläolevan antimonipitoisuuden lähes hyppäyksittäinen nousu n. 0,35:stä n. 0,50:een. 0,35 %:n antimonipitoisuus on riittävän alhainen, että voidaan valmistaa anodikuparia, joka sisältää vähemmän kuin 400 g antimoniasia tonnia kohti, mikä tekee mahdolliseksi elektrolyysin ilman hankalaa kelluvan lietteen muodostumista.

Patenttivaatimukset.

1. Menetelmä yli 0,1 % antimonian sisältävän kuparisulatelteen sulattamiseksi metallikuparikiveksi poistamalla samanaikaisesti antimonian ja puhaltamalla senjälkeen valkometalliksi, t u n n e t t u siitä, että kupariväkevöite sulatetaan kaltevassa, pyörivässä uunissa yhdessä lisätyn rautapitoisen kuonan kanssa sellaisessa määrässä, että raudan kokonaismäärä nousee vähintään 44 kertaiseksi antimonimäärän suhteen, johtamalla lämpöä polttimesta, minkä jälkeen muodostunut metallikuparikivi, kuonan poiston jälkeen, happikaasulla puhaltamalla tukkimistangon kanssa samassa uunissa muutetaan valkometalliksi ja että muodostunut kuona sen jälkeen poistetaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallikuparikiven sulattaminen kaltevassa, pyörivässä konvertterissa tapahtuu siten, että sulattamisen ensimmäisen vaiheen aikana lämmön tuominen tapahtuu polttimella pelkistäväällä liekillä ja toisen vaiheen aikana hapettavalla liekillä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila nostetaan välille $850-950^{\circ}\text{C}$ pelkistävän liekin avulla ja lopuksi välille $1150 - 1300^{\circ}\text{C}$ hapettavalla liekillä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalteva, pyörivä konvertteri pyörii niin, että kehänopeus uunin sylinterimäisellä sisäseinällä on väliltä 0,5-7 m/sekunti.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kehänopeus on väliltä 2-5 m/s.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happea tuodaan korkeintaan 80 %:n määrä stökiometrisesti vaadittavasta määrästä pelkistysvaiheen aikana ja vähintään 120 %:n määrä hapetusvaiheen aikana.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland K 49731 (C22B 15/06)

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:



Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.