

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegnings-skrift nr. 127344

Int. Cl. C 01 b 17/06 Kl. 12i-17/06

Patentsøknad nr. 5040/68 Inngitt 17.12.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 19.6.1969

Søknaden utlagt og utlegnings-skrift utgitt 12.6.1973

Prioritet begjært fra: 18.12.-67 og 29.11.1968 USA,
697266 og 779893

The Treadwell Corporation,
277 Park Avenue, New York, N.Y., USA.

Oppfinner: Warren Fuchs, 107 Cherry Lane,
Syosset, New York, N.Y., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Audun Kristensen.

Frengangsmåte for behandling av
kobbersulfidholdige malmer eller
konsentrater ved opplutning med svovelsyre.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for behandling av kobbersulfidholdige malmer eller konsentrater ved opplutning med svovelsyre for omdannelse av sulfidene til sulfater og fritt svovel, og det særegne ved fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen er at

a) malmene eller konsentratene omsettes med varm, vandig svovelsyre, i en mengde på mindre enn 3,8 og fortrinnsvis mindre enn 3,0 mol svovelsyre pr. mol reaktivt svovel i sulfidet, slik at blandingen av produkter, uomsatte malm- eller konsentratkomponenter og vandig syre i det minste i fase b) av omsetningen

127344

har en konsistens som varierer fra plastisk til fast form,

b) omsetningen fortsetter ved en temperatur som i det minste i den senere fase er over 160°C og med en svovelsyrekonsentrasjon som holdes over 80% H_2SO_4 i en tid som er tilstrekkelig til å omdanne hovedmengden av reaksjonskomponentene i malmene eller konsentratene til metallsulfater, idet svovelsyremengden, temperaturen og tiden holdes så lav slik at minst 10%, fortrinnsvis minst 50% av svovelinnholdet i malmene eller konsentratene oppnås i form av elementært svovel, og

c) eventuelt opparbeides metallsulfatene ved oppslemming i vann, hvorpå oppslemmingen filtreres og svovel utvinnes fra filterkaken på i og for seg kjent måte (ekstrahering eller sentrifugering med varmt vann eller løsningsmidler).

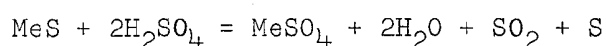
Sulfidiske malmer behandles enten som de er eller konsentreres eller ekstraheres for utvinning av de verdifulle metaller. Röstning, sintring og smelting av disse malmer som de er, eller deres konsentrater, utgjør de vanlige metoder for behandling av disse materialer. Disse metoder resulterer i dannelsen av store mengder svoveldioksyd, som fører til alvorlig luft-forurensning. I noen omgivelser tolereres ikke dette, og for å redusere denne forurensning må noen av de svoveldioksydholdige skorstengasser behandles for omdannelse av svoveldioksydet til svovelsyre, og dette er vanlig ikke lønnsomt på grunn av omkostningene og markedsforholdene.

Rester av tidligere behandlede malmer og konsentrater og fattige malmer underkastes enkelte ganger utluting eller ekstrahering med fortynnet svovelsyre, hvilket omdanner noen av metallsulfidene til sulfater. Fullstendig omdannelse til sulfater kan kreve flere år.

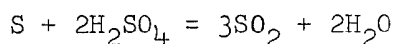
Ved alle de nevnte metoder opptrer det tap som f.eks. slamtap ved flotasjon på grunn av for sterk nedmaling, tap ved slaggdannelse og røk ved smeltingen, i grunnvannet og absorpsjonstap ved utlutningen.

127344

Det er også tidligere foreslått, men ikke kommersielt gjennomført, å behandle metallsulfider med konsentrert svovelsyre, se f.eks. det tidlige US patentskrift nr. 707.506. Den omsetning som finner sted i henhold til dette patentskrift representeres ved følgende reaksjonsligning:



Det er også kjent en annen reaksjon hvor sterk varm svovelsyre oksyderer svovel til SO_2 og vann. Reaksjonsligningen for dette er følgende:



Et annet forslag er beskrevet i tysk patentskrift nr. 109.158 og det tilsvarende norske patentskrift nr. 8.015, men de der anførte forslag har ikke kommet til kommersiell anvendelse i USA. Det tyske og norske patentskrift beskriver en fremgangsmåte hvori malmer som inneholder sinkulfid med noe bly og sølv behandles med 4 mol konsentrert svovelsyre. En del av denne prosess gjennomføres i en beholder av støpejern, og den siste del av omsetningen gjennomføres i en digelovn i pastaform. Det bemerkes at det tyske og norske patentskrift går ut på å gjennomføre en reaksjon tilsvarende begge reaksjonsligninger i det nevnte tidlige US patentskrift, dvs. at det ikke dannes noe elementært svovel og at alt svovelinnhold i malmen omdannes til SO_2 .

Den foreliggende oppfinnelse er basert på den erkjennelse at under passende, meget bestemte betingelser vil de ovennevnte reaksjoner med fremstilling av elementært svovel og forbruk av elementært svovel foregå med forskjellig reaksjonshastighet. De kan derfor betraktes som konkurrerende reaksjoner, og forskjellen i reaksjonshastighet anvendes for å frembringe en maksimal mengde av elementært svovel. Når den annen reaksjon bringes til et minimum og en stor andel av det sulfidiske svovelinnhold gjenvinnes som elementært svovel, kan dette fremby en stor økonomisk fordel. Svovel har et meget stort marked og kan økonomisk skipes over store avstander.

127344

En annen reaksjon er også mulig, nemlig en reaksjon hvor svovel reagerer med de dannede metallsulfater for å frembringe et sulfid, som f.eks. covellitt i tilfelle av kobber. Denne siste reaksjon setter en ønskelig grense for den temperatur som skal anvendes i forbindelse med den syremengde som deltar i reaksjonen. Denne siste reaksjon er også en konkurrerende reaksjon og i mange tilfeller kan det tillates at den omvendte reaksjon i noen grad får foregå, da det dannede produkt kan behandles i ytterligere operasjoner og således ikke skadelig påvirker den totale utvinning, men bare involverer en beskjedne grad av etterbehandlingstrinn.

Ved den foreliggende oppfinnelse er mengden av svovelsyre betraktelig mindre enn den som er i stand til å omdanne alt svovel i de sulfidiske malmer til SO_2 . Minst 10% av sulfidinnholdet omdannes til elementært svovel og foretrukket 50% eller mer. Det er ikke mulig å undertrykke den annen reaksjon som er omhandlet i det nevnte tidlige US patentskrift fullstendig eller 100%, slik at noe av det fremstilte svovel alltid vil bli videreoksydert til SO_2 . Denne første reaksjon frembringer også selvfølgelig SO_2 , men dette er fra svovelsyren og ikke fra sulfidene i malmen, mens derimot i den annen reaksjon de ekstra 3 mol SO_2 kommer fra svovelet som oksyderes videre.

De fleste metaller er toverdige i sulfidet i malmen, og derfor kan antall H_2SO_4 på den ene side angis på basis av molekvalenter metall i sulfidet. Når sulfidene har formel MeS er ekvivalenten selvfølgelig en, men i tilfellet av kupro-sulfid er der dobbelt så mye kobber. Hvis alt svovel i sulfidet utvinnes som elementært svovel, blir forholdet mellom mol syre og mol ekvivalenter sulfid 2:1. Hvis det foregår fullstendig oksydasjon av svovelet til SO_2 vil dette forhold bli 4:1. Når minst 10% av svovelet utvinnes som elementært svovel, som er den laveste grense for praktisk gjennomføring av oppfinnelsen, ville dette forhold tilsvare 3,8 mol, 50% svovel ville tilsvarende svare til 3 mol, og 100% svovel, hvis dette var mulig ved reaksjonen, ville tilsvare 2 mol. Da dette er en praktisk umulighet, må det foreligge et lite overskudd av svovelsyre. For praktiske prosesser kan et slikt overskudd være 20 til 25 vektprosent som tilsvarer omtrent 2,4 til 2,5 mol H_2SO_4 pr. mol omsatt sulfid.

127344

Som det skal forklares nærmere i det følgende, er der i enkelte malmer sulfider som overhodet ikke reagerer, f.eks. molybden-disulfid eller pyritt, og da må mengden av anvendt svovelsyre baseres på de sulfider som virkelig reagerer, og disse vil i det følgende benevnes "reagerte sulfider". Enndog når der er en utstrakt omsetning av et spesielt sulfid, vil denne omsetning sjelden være 100% i noen praktisk operasjon, slik at forholdet mellom mol svovelsyre bare vil ha en mening når det baseres på sulfider som virkelig reagerer med syren for å fremstille sulfater.

Ved den foreliggende fremgangsmåte, i det minste i dens senere trinn, foregår denne nesten med et fast stoff eller pasta med de små mengder svovelsyrer som anvendes, og i mange eller de fleste tilfeller vil utseendet av reaksjonsmassen mot slutten av prosessen tilsvare et praktisk talt tørt material. Denne arbeidsmåte benevnes i praksis i industrien som "bake"-metoden.

I tillegg til den nevnte begrensning med mengde svovelsyre, dvs. mindre enn 3,8 og foretrukket mindre enn 3,0 mol pr. mol reaktivt svovel i sulfidet, er temperaturen og syrekonsentrasjonen, basert på vanninnholdet, noe kritisk. Syrekonsentrasjonen bør holdes på minst 80%. Ved den nevnte "bake"-metode er det lett å fordampe det vann som dannes ved reaksjonen, og mot slutten av reaksjonen vil syrekonsentrasjonen nærme seg eller enndog nå 100%. Selv om det i en roterende ovn er lett å tilføre varme, f.eks. med varme gasser, i en grad slik at vann fordampes praktisk like fort som det dannes, er dette ikke av vesentlig betydning så lenge vannet fjernes i tilstrekkelig grad, i det minste periodevis, slik at i de senere trinn synker ikke konsentrasjonen under 80%. Selv om det derfor er fordelaktig å fjerne vannet i det vesentlige etterhvert som det dannes, er dette ikke av avgjørende betydning, og derfor kan fremgangsmåten gjennomføres slik at syrekonsentrasjonen holdes på 80% eller over dette selv om det vann som dannes ikke avdampes stort sett etterhvert som det dannes.

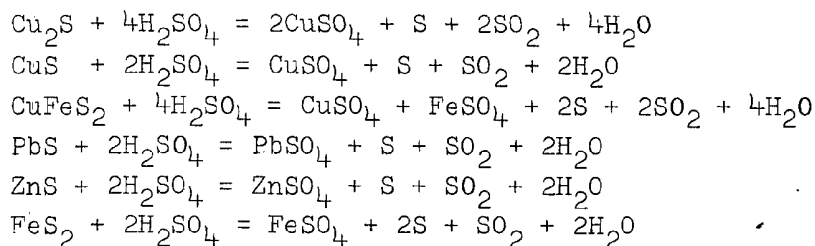
Ved denne "bake"-prosess er jevn fordeling ganske viktig, og en slik jevn fordeling kan oppnås ved nærvær av relativt store

127344

partikler sammen med den malte malm, idet disse partikler ikke bør være grovere enn 8 mesh (US Standard mesh) selv om den eksakte partikkelstørrelse ikke er kritisk. De store partikler, som f.eks. relativt inerte kuler eller andre kuleformete legemer, er foretrukket større enn 6,5 mm. Det er også mulig å danne kuler av tilførselsmateriale inklusive syre. Etter som reaksjonen foregår og vann avdampes, enten intermittent eller kontinuerlig, vil dette føre til at det resulterende produkt kittes sammen. Når det anvendes større inerte partikler vil den finmalte malm hefte til dem og belegge dem og sørge for både tilfredsstillende fordeling og å forhindre skadelig variasjon med hensyn til temperatur og syrekonsentrasjon under reaksjonen.

Selv med de nevnte begrensninger med hensyn til syre, temperatur og syrekonsentrasjon, er det ønskelig å holde reaksjonstiden innenfor den tid hvor reaksjonen har foregått til et praktisk brukbart punkt. Anvendelsen av de begrensede mengder syre er også et viktig trekk. Den annen reaksjon, dvs. oksydasjon av det fremstilte elementære svovel, kan foregå hvis den får tilstrekkelig tid til dette. Som en praktisk foranstaltning bør derfor reaksjonstiden fastsettes til et punkt hvor den annen reaksjon minimaliseres i ønsket grad. Denne tid kan ikke angis kvantitativt da den vil variere med temperaturen, reaktiviteten for sulfidene, og andre faktorer. Visse metallsulfider, som f.eks. molybden-disulfid, vil ikke reagere med mindre betingelsene er så drastiske at de vil oksydere alt det fremstilte svovel, hvilket ikke skal foregå. Når derfor molybden-disulfid er tilstede i malmen, vil det meste gjenvinnes i form av dets oksyd eller uomsatt sulfid og ikke i form av sulfat.

Reaksjonsligninger for typiske mineraler er følgende:



En av de ovennevnte reaksjons-ligninger vedrører reaktivt jernsulfid. Som det skal gåes nærmere inn på i det følgende, kan visse jernsulfider, som f.eks. pyritt, enkelte ganger i det vesentlige etterlates uomsatt. Dette er ennå en grunn til at syremengdene baseres på de sulfider som virkelig reagerer. De angitte reaksjonsligninger er bare for den første omsetning og forutsetter ingen videre oksydasjon av det dannede elementære svovel. Som det er nevnt i det foregående vil det bestandig foregå noen oksydasjon av dette svovel, men denne oksydasjon minimaliseres slik at minst 10% og foretrukket 50% eller mer av svovelinnholdet i sulfidet gjenvinnes som elementært svovel.

Noen sulfider, som f.eks. blyulfid, er i stand til å reagere med svovelsyre og frembringer blyulfat og hydrogensulfid, idet reaksjonen foregår med betraktelig svakere syre. Hydrogensulfidet kan lett omdannes til svovel ved kjent teknikk, f.eks. ved omsetning med det dannede SO_2 eller kan anvendes på annen måte. I de fleste tilfeller, og med mindre det er store mengder blyulfid, sfaleritt eller pyrrotitt, er det ønskelig at man ikke prøver å oppslutte malmen i et foregående trinn med en mer fortynnet syre. Valget av fremgangsmåte er derfor vesentlig basert på lønnsomhetsbetraktninger.

De materialer som behandles omfatter kobber-sulfid fysisk forbundet med andre sulfider, som f.eks. sulfider av jern eller sink. I komplekse sulfidmineraleer som f.eks. sjalkopyritt, kan det resulterende kobbersulfat tilslutt behandles for å utvinne kobberinnholdet som metallisk kobber under anvendelse av den sure cyanidprosess med hydrogen-reduksjon som beskrevet i US patentskrift nr. 3.321.303, og det vil da ikke bli noen forurensning av det oppnådde kobber endog selv om jernsulfater eller andre metallsulfater er tilstede, på grunn av at det er en enestående og viktig egenskap ved den metode som er omhandlet i det nevnte US patentskrift at kupro-cyanidet selges ut omtrent uten forurensning av de andre metaller fra en sur løsning som inneholder disse andre metaller.

Temperaturområdet fra omtrent 160 til 250°C tillater valg av den

127344

beste temperatur på basis av arten av malmen eller andre materialer. I nærvær av visse substanser, som f.eks. selenium og dets forbindelser, kan reaksjonen foregå med lavere temperaturer, og hvor disse forbindelser er tilstede eller et innhold derav bygges opp ved resirkulasjon kan noe lavere temperaturer anvendes. Med visse andre substanser, som f.eks. arsenforbindelser, kan temperaturer nærmere den høyere grense behöves. Den lille mengde syre som anvendes i "bake"-metoden tillater drift noe over 250°C, men dette kan være mindre ønskelig da noe konsentrert svovelsyre kan avdestilleres, hvilket skaper problemer. Ved høyere temperaturer i "bake"-metoden kan det bli noen reaksjon mellom svovel og sulfater for dannelse av metallsulfider, dvs. en reversert reaksjon, men dette er ikke nødvendigvis et alvorlig problem da sulfidene kan gjenvinnes ved videre behandling. Det bemerkes at i denne "bake"-metoden, hvor det dreier seg om behandling av halvfast materialer, refererer de ovennevnte temperaturer til temperaturene i selve de reagerende faststoffer, idet selvfølgelig oppvarmingsinnretninger som f.eks. oppvarmingsgasser må ha en noe høyere temperatur for å opprettholde den passende temperatur i selve reaksjonskomponentene.

Under visse økonomiske forhold og med visse mineraltyper kan det være fordelaktig å gjennomføre de senere trinn i reaksjonen under betingelser for tid, temperatur og konsentrasjoner som vil gjøre svovelproduksjonen så stor som mulig, selv om dette ikke fører til fullstendig omdannelse av de sulfider som er i stand til å reagere til å danne sulfater. Uomsatte sulfider kan selvfølgelig resirkuleres etter separering fra resten. Med malmer som inneholder store mengder kobbersulfid er reaktiviteten vanlig tilstrekkelig slik at meget lite kobbersulfid forblir uomsatt, og i enkelte tilfeller er mengden så liten at den foretrukket bare kan kastes.

Det ovennevnte temperaturområdet representerer praktiske grenser. Med malmer inneholdende sulfider av nikkel, kobber og jern, foretrekkes det vanlig å arbeide mellom 180 og 220°C.

Reaksjonsproduktene behandles for å fraskille svovel og danne en vandig løsning av løselige sulfater. Denne løsning er praktisk

syrefri, og hvis malmen eller konsentratet til å begynne med inneholdt vesentlige mengder av selen, tellur eller sølv, kan disse fjernes og utvinnes ved å behandle løsningene med svoveldioksyd, på kjent måte. Da den foreliggende fremgangsmåte alltid frembringer betraktelige mengder av svoveldioksyd, selv under de mest gunstige betingelser for fremstilling av elementært svovel, er det alltid tilstrekkelig svoveldioksyd til disposisjon. Hvor der er tilstrekkelige mengder av edle metaller kan disse lønnsomt utvinnes på kjent måte, f.eks. ved cyanidering.

Kjente metoder for fjernelse og utvinning av metall-innhold fra løsninger er tallrike, og de følgende eksempler er typiske selv om mange andre også er kjent. Når det viktigste metall er kobber inkluderer kjente metoder for utvinning elektrolyse og den metode som er omhandlet i US patentskrift nr. 3.321.303, hvor løsningen behandles med hydrogencyanid og enten svoveldioksyd eller metallisk kobber. Dette resulterer i utfelling av kuprocyanid som deretter isoleres og reduseres med hydrogen og gir metallisk kobber og hydrogencyanid for resirkulasjon. Elektrolyse er av begrenset nytte da forholdet mellom jern og kobber i løsningen er høyt og man kan da ty til behandling med kalk og lufting for å utfelle jern som ferri-hydroksyd som fraskilles før elektrolysen. Når sink eller nikkel er tilstede forblir disse i løsning for etterfølgende utvinning. Sulfatene av sink og nikkel så vel som av jern forblir i løsning etter utvinning av kobber ved den metode som er omhandlet i det nevnte US patentskrift, og ved denne metode, så vel som ved elektrolytisk utvinning av kobber, utvikles svovelsyre.

Når sink er det viktigste metall i løsningen, kan dette gjenvinnes ved elektrolyse etter foreløpig rensing av løsningen. Elektrolysen av sink resulterer i utvikling av svovelsyre. Rensing av den sinkholdige løsning resulterer i utfelling av nikkel ved behandling av løsningen med sinkpulver.

De ovennevnte utvinningsmetoder resulterer i avløps-løsninger som inneholder svovelsyre sammen med metallsulfatsalter. Fraskilling av syren fra disse salter og gjenvinning av syren for fornyet

127344

anvendelse i syrebehandlingstrinnene er viktig for lønnsomheten. Som angitt ovenfor må syren gjenvinnes i konsentrert form ved avdamping av vann. Heldigvis nedsettes løseligheten av sulfatene av jern, kobber, nikkel og sink når konsentrasjonen av syren nærmer seg 70%, hvilket tillater filtrering.

Etter faskilling av faststoffene er syren egnet for resirkulering eller etter ytterligere konsentrering eller oppfrisking for anvendelse i de ovenfor beskrevne senere trinn.

Det bemerkes at den foreliggende fremgangsmåte innbefatter en sulfat-likevekt såvel som en vann-likevekt, som beskrevet i forbindelse med resirkulerings-operasjonene. I mange tilfeller kan det være nødvendig med tilsetning av ekstra svovelsyre, på grunn av at noe av sulfatene kan kastes, f.eks. enkelte ganger jernsulfater, og det vil selvfølgelig opptre tap av syre. Den syre som forbrukes i reaksjonene med sulfidene må erstattes. Dette kan selvfølgelig gjennomføres ved utnyttelse av den SO_2 som dannes i de senere trinn. Den mengde erstatningssyre som kreves avhenger også av arten av de metaller som utvinnes, og av de prosesser som anvendes for utvinningen. Hvis f.eks. kobber er det viktigste metall, frembringer den sure cyanidprosess under anvendelse av SO_2 som reduksjonsmiddel ytterligere svovelsyre, og endog med den alternative bruk av kobber som reduksjonsmiddel i kuprocyanid-utfellingstrinnet eller ved anvendelse av elektrolytiske prosesser vil det være lite eller intet tap av svovelsyre. På den annen side, hvis noen av metallene utvinnes i form av deres sulfater, hvilket enkelte ganger forekommer (f.eks. er der et marked for kobbersulfat med passende renhet) blir kravene til syretilsetningen større.

Når molybden er tilstede som et sulfid er det enkelte ganger ved begge modifikasjoner ønskelig å anvende betingelser som er tilstrekkelig milde til at det meste eller alt molybdensulfid ikke reagerer. Det forblir da sammen med bergarten hvorfra det lett og effektivt kan fjernes ved skum-flotasjon. På grunn av det gode marked for molybdensulfid er dette enkelte ganger en økonomisk ønskelig komponent. På den annen side, hvis det anvendes noe mer strenge reaksjonsbetingelser, som f.eks. høyere

127344

temperaturer vil molybdenoksyd bli dannet, idet dette kan fjernes ved kjente metoder, som f.eks. ved alkali-ekstraksjon.

Når jern er tilstede som pyritt er det enkelte ganger ønskelig å anvende betingelser som er tilstrekkelig milde (f.eks. 200°C, 90% H₂SO₄) slik at man vesentlig unngår omsetning av pyrittet mens det gjennomføres reaksjon med andre mineraler, f.eks. sjalkopyritt, sjalkositt og kovelitt. Pyritt vil da forbli sammen med bergarten hvorfra det kan fraskilles ved skum-flotasjon. Den nettopp beskrevne operasjon påpeker på nytt viktigheten av at man tar hensyn til at forholdet mellom syre og sulfid må baseres på reaktivt sulfid og ikke på det totale sulfidinnhold i malmen.

Det er en fordel at reaksjonen kan gjennomføres ved et vanlig atmosfæretrykk. Om man ønsker kan man imidlertid anvende trykk over eller under atmosfæretrykket.

Svoveldioksyd som er et produkt fra reaksjonene i de senere trinn forlater reaksjonssonen med mindre mengder vann og svoveldamp, som begge lett kan fjernes ved kondensering for frembringelse av en gass-strøm som er rik på svoveldioksyd og som er egnet for omdannelse til oleum og 98% svovelsyre og for annen bruk eller for utvinning for salg. Fremstilling av den nevnte SO₂ rike gass er en vesentlig fordel.

Ved den foreliggende "bake"-metode, hvor vann fjernes ved avdamping, er den totale varmebalanse endotermisk og det er derfor nødvendig å tilføre varme. Varmeenergi er imidlertid meget billig i sammenligning med de foranstaltninger som kreves for fjernelse og gjenvinning av overskuddssyren. Kravet til ganske jevn fordeling av reaksjonskomponenter og temperaturer i denne "bake"-metode krever en viss grad av påpasselighet. Konstruksjonen av reaktoren og måten denne drives på må være slik at skikkelig fordeling av faststoffer og syre sikres. Slike apparaturelementer er imidlertid vel kjente, som f.eks. roterovner, omrørings-herd-røstere av Herreshoff-typen, Wedge-typen eller Bethlehem-typen, eller reaktorer av typen med fluidisert lag. Oppvarming gjennomføres foretrukket ved hjelp av varme gasser som sirkuleres gjennom apparaturen. På den annen side kan varme innføres gjennom

127344

apparaturlveggene eller en kombinasjon av de to måter kan anvendes. Varmemengden bestemmes selvfølgelig ut fra de temperaturer som skal opprettholdes i reaksjonsmassen. Jevn fordeling av temperaturen kan noen ganger gjennomføres hvor apparaturen utnytter mekanisk omrøring eller andre blandeinnretninger som tvangsmessig rører rundt i faststoffene. Hvor imidlertid blandingen bare skyldes omvalling, f.eks. i en roterovn, er det ønskelig å anordne spesielle innretninger for å opprettholde jevn fordeling. Man kan således anordne større partikler slik at de findelte sulfider, som foretrukket er av finhet 8 mesh eller mindre, blandet med syre, samles til partikler som belegger de større partikler. Når slike større partikler anvendes bør de være store nok til å tillate fraskilling fra reaksjonsproduktene ved hjelp av sikting eller kombinert vasking og sikting. De større partikler kan være porselenskuler, grus eller keramiske biter. Materialene må være reaktivt uoppløselige i svovelsyre. Relativt sur, uoppløselig grov malm er også egnet.

En annen metode for fremstilling av en egnet tilførsel til reaksjonssoenen i ovnen er å tildanne kuler av mateslam med resirkulert fint ovnsprodukt.

Jevn fordeling av reaksjonskomponentene kan også oppnås ved først å blande syre med sulfidene og gjennomføre en slamreaksjon inntil konsistensen er slik at tendensen til bunnfelling blir redusert i meget sterk grad, og så tildanne kuler av størrelse egnet for behandling med findelte stoffer fra ovnsproduktet.

Når større partikler som f.eks. porselenskuler eller grus anvendes, er det også mulig å tilveiebringe en vesentlig varmemengde ved å innføre disse partikler ved temperaturer over den temperatur som skal opprettholdes i reaksjonsmassen. Det er enkelte ganger fordelaktig å tilføre noe av den nødvendige varme for avdamping av vannet på denne måte. Selvfølgelig må temperaturen for disse partikler ikke være så høy at det frembringes lokale for høye temperaturer i reaksjonsmaterialet. Temperaturstyringen er imidlertid på ingen måte kritisk. Da det vanligvis ikke er praktisk å tilføre all varmen ved hjelp av slike varme, større partikler,

er det vanlig nødvendig å anvende andre midler, og for dette formål er varme gasser godt egnet og kan betraktes som en foretrukket varmekilde. I det foregående er det nevnt grus og andre kule typer, og det er selvfølgelig ikke på noen måte nødvendig at disse består av stenmaterialer som sådanne, da også andre egnete syrefaste materialer kan anvendes.

Når "bake"-metoden i henhold til oppfinnelsen anvendes, kan det resulterende produkt bestående av faststoffer, med eller uten ærskuddssyre, ekstraheres med vann for frembringelse av et slam og fraskilling av uoppløselige bestanddeler ved hjelp av filtrering blir da lett.

Ved et stort antall sulfidmalmer, hvor en av hovedbestanddelene er kobber, forekommer pyritt i betydelige mengder. Kobberminerale som kalkositt og kalsopyritt (kobberglans og kopperkis) er mer reaktive med sterk svovelsyre enn pyritt, og de fremstilte sulfater vil derfor ha et høyere forhold mellom kobber og jern enn den opprinnelige malm hvis bare syremengder og reaksjonstemperaturer er riktig avgrenset. I mange tilfeller er denne anriking på kobber tilstrekkelig slik at når syreløsningen fra ekstraksjonen behandles ved hjelp av den kuprocyanidprosess som er omhandlet i US patentskrift nr. 3.321.303 vil den løsning som er tilbake etter kuprocyanid-utfellingen inneholde mindre jernsulfat som må behandles. Når prosessen kan gjennomføres fullstendig, dvs. at alt kobber overføres til sulfat, er dette selvfølgelig det ideelle, men i praksis er det vanlig foretrukket å ikke gjennomføre reaksjonen fullt ut. I dette tilfelle vil reaksjonsproduktet også inneholde uomsatt kobbersulfid så vel som jernsulfid, og etter ekstrahering opptrer disse som en del av faststoffene. Det er realtvt enkelt å utføre en separasjon av kobbermineralet ved selektiv flotasjon på kjente måter og kobbersulfidet eller konsentratet som inneholder en høyere prosentandel kobbersulfid kan da resirkuleres og jernsulfidet enten kastes eller på annen måte brukes hvor lønnsomheten i et spesielt anlegg tilsier slike operasjoner. Den selektive skumflotasjon er en meget gammel prosess og det er en fordel ved den foreliggende fremgangsmåte at denne separasjon ikke krever utvikling av ny flotasjonsteknikk.

127344

Når den opprinnelige tilførselsmalm inneholder molybdendisulfid, vil dette vanligvis forbli uomsatt og kan selvfølgelig utvinnes ved skumflotasjon før den selektive flotasjon for å skille kobbersulfidene fra jernsulfidene, som gjennomføres på vanlig måte. Tilsvarende, når malmene inneholder edelmetaller som f.eks. gull eller sølv, kan disse fjernes ved cyanidering, som er en vanlig fremgangsmåte. Det skal også bemerkes at når metallisk kobber fremstilles som slutt-produkt ved kuprocyanid-prosessen i henhold til det nevnte US patentskrift, foretrekkes den modifikasjon beskrevet i patentskriftet hvor SO_2 er reduksjonsmidlet i kuprocyanidutfellingstrinnet, på grunn av at svoveldioksyd fremstilles ved den foreliggende fremgangsmåte ved begge metoder. Når fremgangsmåten anvendes med kobberholdig malm tillater kuprocyanidprosessen med anvendelse av SO_2 som reduksjonsmiddel en effektiv utnyttelse av noe eller all SO_2 som frembringes ved omsetningen, og den ekstra svovelsyre som dannes ved kuprocyanidutfellingsprosessen kan etter konsentrering anvendes lønnsomt som tilsetningssyre.

Kort beskrivelse av tegningen.

Tegningen er et produksjonsskjema for "bake"-metoden i henhold til oppfinnelsen og er i hovedsaken selvforklarende. Hvor det imidlertid er sulfider som kan omsettes med svakere syrer, så vel som sulfider, som f.eks. kobbersulfid, som krever den sterke, varme syrebehandling, kan en foregående behandling med svakere syre anvendes, idet dette vil omdanne visse mer reaktive sulfider, som f.eks. blyglans, til tilsvarende sulfater under avgivelse av H_2S som kan behandles på vanlig måte for fremstilling av svovel, SO_2 og lignende. Denne foregående behandling er ikke illustrert i tegningen.

Tegningen viser som nevnt "bake"-metoden idet "bake"-innretningen er vist som en roterovn gjennomstrømmet av varme gasser. Tilførselen som vist i tegningen utgjør de tilførte faststoffer pluss den nødvendige svovelsyre. I tilfelle det brukes fint ovnsprodukt for fremstilling av kuler av det tilførte råmaterialet, tas dette produkt fra ovnsproduktstrømmen. I tilfelle det brukes

127344

store partikler av inert material, innføres disse i ovnen sammen med tilførselen. Disse store partikler kan fjernes fra ovnsproduktet etterfulgt av sikting eller annen separeringsbehandling av masseoppslemningen. I slike tilfeller kan de resirkulerte større partikler tørres og forvarmes før de tilbakeføres til ovnstilførselen. Resirkuleringen av de større partikler kan alternativt foretas direkte fra ovnsproduktet før oppløsningsbehandlingen, idet de større partikler fraskilles ved tromling eller sikting eller lignende og forvarmes om dette ansees hensiktsmessig.

Som det fremgår av tegningen følger filtrering etter oppløsningsbehandlingen. Filtreringen tilveiebringer som produkt en sulfatoppløsning og en uoppløselig filterkake. Sulfatoppløsningen behandles for metallutvinning. Filterkaken behandles for svovelutvinning ved hjelp av kjent teknikk, f.eks. ved varm trykkvannsentrifugering eller ved oppløsningsmiddel-ekstraksjon. De resulterende faststoffer, som nå er relativt fri for elementært svovel, behandles som vist i den skjematiske fremstilling. I tilfelle av innhold av gull og sølv er f.eks. det neste trinn cyanidbehandling på kjent måte. I tilfelle av molybdenitt blir det neste trinn vanlig flotasjon av molybdenittet. Hvis der er en rest av uomsatt kobber, blir den neste behandling vanlig selektiv flotasjon for utvinning av dette kobberinnhold. Midten av tegningen viser i heltrukne linjer bearbeidelsen av material innbefattende alle de ovennevnte behandlingsmåter.

Hvis noen av de ovennevnte bestanddeler ikke er tilstede, eller hvor arten av noen av dem krever det, kan noen av de beskrevne behandlinger utelates eller kombineres i alternative sekvenser som antydnet med stiplede linjer. Et alternativ til den selektive kobberflotasjon er å anvende en slamreaksjon, som antydnet nederst til venstre i figuren. Da de mengder av materialer som behandles i denne slamreaksjon er relativt små, utelates fraskillingen av den sterke syre. Hele blandingen fortynnes for å gjøre kobbersulfatet løselig, og filtreres for å fjerne eventuelle gjenværende faststoffer. Filtratet som inneholder både svovelsyre og kobbersulfat konsentreres så i nødvendig grad og returneres til ovnstilførselen. Tap av kobber er nesten eliminert.

127344

Oppfinnelsen skal beskrives mer detaljert i forbindelse med de følgende spesifikke eksempler som omhandler typiske behandlingsbetingelser. De angitte deler er vektdeler hvis ikke annet spesielt er angitt.

EKSEMPEL 1.

Flotasjonskonsentrater med følgende sammensetning:

Cu	29,6%
Fe	24,3%
S	28,8%
SiO ₂	<u>17,3%</u>
Total	100,0%

ble blandet med konsentrert svovelsyre. Konsentratmengden var 100 vektdeler, syremengden 228 vektdeler og syrekonsentrasjonen var 96,1%. Denne blanding fikk reagere under omrøring ved 190°C i en time. Blandingen som nå var fortykket, ble holdt ved 220°C i en time. Bakeproduktet ble løst i vann og den resulterende oppslemning ble filtrert. Filtratet ble analysert på kobber og svovelsyre. Filterkaken ble også analysert på kobber og svovel.

Resultatene var som følger:

	Innhold		Fordeling	
	Deler Cu	Deler S	% Cu	% S
Tilførsel	29,35	28,8	100,0	100,0
Filtrat	29,13	0,0	99,2	0,0
Rest	0,22	27,3	0,8	94,8

Det bemerkes at det ble oppnådd en meget høy utvinning av kobber sammen med en ganske høy utvinning av svovel. Dette representerer

127344

omtrent optimale forhold da det ikke er mulig å unngå oksydasjon av noe av svovelet med SO_2 som tidligere påpekt. Antall mol H_2SO_4 basert på molekvivalenter av sulfidene som virkelig reagerer er omtrent 2,5, hvilket representerer 25% molart overskudd utover de teoretiske 2 mol.

EKSEMPEL 2.

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt med den unntagelse at blandingen ble holdt på en temperatur av 220°C i 4 timer. Bakeproduktet ble behandlet på samme måte som produktet i eksempel 1 med følgende resultater:

	Innhold		Fordeling	
	Deler Cu	Deler S	% Cu	% S
Tilførsel	29,39	28,7	100,0	100,0
Filtrat	29,29	0,0	99,6	0,0
Rest	0,10	23,6	0,4	82,1

Det bemerkes at ved 220°C behandling i lengere tid ble noe av det dannede svovel oksydert, men utvinningen er fremdeles meget høy.

EKSEMPEL 3.

Et kobberkonsentrat med samme sammensetning som i eksempel 1 ble blandet som følger ved omgivelsenes temperatur:

300 deler konsentrat
675 deler 98% svovelsyre.

Blandingene ble innført i en innvendig oppvarmet roterovn som inneholdt kvarts-stener, med følgende egenskaper:

127344

Volumdensitet	1,4 g/cm ³
Hulrom	45%
Størrelse	100% (6,4-12,7 mm)

Disse stener var tilstede i et volumforhold på 3 deler stener til 1 del blanding. Reaksjonen fikk foregå i to timer ved en temperatur på 220°C. Hele ovnsinnholdet ble vasket med vann og siktet og filtrert til tre fraksjoner:

1. Sten
2. Oppløsning
3. Rest

Analyse av resten og løsningen ble utført med følgende resultater:

	<u>% Kobber</u>	<u>% Svovel</u>
Tilførsel	100,0	100,0
Filtrat	95,7	0,0
Rest	4,3	89,7

PATENTKRAV.

1. Fremgangsmåte for behandling av kobbersulfidholdige malmer eller konsentrater ved oppslutning med svovelsyre for omdannelse av sulfidene til sulfater og fritt svovel, karakterisert ved at

a) malmene eller konsentratene omsettes med varm, vandig svovelsyre, i en mengde på mindre enn 3,8 og fortrinnsvis mindre enn 3,0 mol svovelsyre pr. mol reaktivt svovel i sulfidet, slik at blandingen av produkter, uomsatte malm- eller konsentratkomponenter og vandig syre i det minst i fase b) av omsetningen har en konsistens som varierer fra plastisk til fast form,

b) omsetningen fortsetter ved en temperatur som i det minste i den senere fase er over 160°C og med en svovelsyrekonsentrasjon som holdes over 80% H₂SO₄ i en tid som er tilstrekkelig til å omdanne hovedmengden av reaksjonskomponentene i malmene eller

127344

konsentratene til metallsulfater, idet svovelsyremengden, temperaturen og tiden holdes så lav slik at minst 10%, fortrinnsvis minst 50% av svovelinholdet i malmene eller konsentratene oppnås i form av elementært svovel, og

c) eventuelt opparbeides metallsulfatene ved oppslemming i vann, hvorpå oppslemmingen filtreres og svovel utvinnes fra filterkaken på i og for seg kjent måte (ekstrahering eller sentrifugering med varmt vann eller løsningsmidler).

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at varme tilføres i kontrollert grad til å opprettholde temperaturen over 160°C og svovelsyrekonsentrasjonen over 80% H_2SO_4 ved fordampning av vann.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1-2, karakterisert ved at i det vesentlige den hele mengde av metallsulfid-partiklene bringes til å hefte til større partikler slik at disse belegges med reaksjonsblandingen av svovelsyre og sulfider, idet de større partikler vesentlig består av et inert material med en midlere størrelse på minst 6,5 mm.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1-3, karakterisert ved at varme tilføres ved hjelp av varme gasser og at de belagte større partiklene holdes under kontinuerlig bevegelse.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at temperaturen holdes på $170-250^{\circ}\text{C}$.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at metallsulfatene skilles fra de uomsatte sulfidene og at minst en del av sulfidene resirkuleres.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 6, hvor malmene og konsentratene inneholder både kobbersulfider og jernsulfider, karakterisert ved at sulfidene, etter at de er skilt fra sulfatene, underkastes en selektiv skumflotasjon i

127344

nærvær av et flotasjonsmiddel for kobbersulfid og undertrykkende midler for jernsulfid, hvorved det dannes et konsentrat som er anriket på kobbersulfid og med lavt innhold av jernsulfid, hvorefter kobbersulfidet resirkuleres gjennom prosessen.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 7, hvor malmene og konsentratene inneholder edelmetaller, k a r a k t e r i s e r t v e d at edelmetallene gjenvinnes ved cyanidisering før den selektive flotasjon.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor malmene og konsentratene inneholder molybden-disulfid, k a r a k t e r i s e r t v e d at elementært svovel skilles fra de uomsatte sulfidene og sulfidene underkastes en skumflotasjon i nærvær av et flotasjonsmiddel for molybden-disulfid, hvorved det dannes et konsentrat som er anriket på molybden-disulfid og en rest som inneholder andre sulfider, og denne rest underkastes en selektiv skumflotasjon i nærvær av et flotasjonsmiddel for kobbersulfid, for å fremstille et konsentrat anriket på kobbersulfid.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 8015, 18639, 25408, alle 40a-3/00

Tysk patent nr. 109151 40a-3/00

Chemical Abstracts b. 64 (1966), 6168f "Decomposition of complex sulfide concentrates..." og b. 43 (1949) 9393a "Reduction of sulfuric acid by sulfur.."

127344

