



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 67235

C (45) Patentti ajankohdy 11 02 1985
Patent meddelat

(51) Kv.M. /Int.Cl.³ C 22 B 5/02, 1/14

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	750469
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	19.02.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	19.02.75
(41) Tulkut julkaisi — Blivit offentlig	22.08.75
(44) Nähtävöskäsenon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.10.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	21.02.74

Ranska-Frankrike(FR) 7405879

(71) Societe Francaise d'Electrometallurgie "Sofrem",
10 Rue du Général Foy, F-75008 Paris, Ranska-Frankrike(FR)

(72) Jean Montanteme, Aiguebelle, André Greffe, Annecy,
François Grandjacques, Annecy, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä metallioksidimalmien selektiiviseksi pelkistämiseksi -
Förfarande för selektiv reduktion av metalloxidmalmer

Tämä keksintö kohdistuu oksidimalmien tai oksidiseoksen tai oksidikuonan käsittelyyn, josta halutaan selektiivisesti erottaa yksi tai useampi vähäisessä määrin läsnäoleva metalliosa, erityisesti se kohdistuu sellaisten oksidimalmien tai -kuonien, jotka sisältävät useita metallioksideja vähäisessä määrin ja nikkelioksidia määrässä noin 2-3 %, selektiiviseen pelkistysmenetelmään niissä olevan nikkelimetallin erottamiseksi lähes täydellisesti, jossa menetelmässä reaktioseos, joka muodostuu käsiteltävästä malmista tai kuonasta ja pelkistimestä, jonka tilavuuden suhde käsiteltävän aineen tilavuuteen on pieni, saatetaan korkeaan lämpötilaan.

On tavallista, että malmi sisältää useita metallioksideja, esimerkiksi kolmen metallin A, B ja C oksideja, joista helpoimmin pelkistettävä, esimerkiksi A, on arvokasta ainesosaa, jota on läsnä vähäisessä määrin. Jos A halutaan erottaa kokonaan metallina, joko puhtaana tai seoksena, jossa A-pitoisuus on voimakas, on käytetyn pelkistimen määrä rajoitettava hyvin pieneksi, silti jättämättä huomattavia määriä A:ta jäännökseen. Tämän rajoituksen avulla saadaan haluttu metalli välttämällä tai heikentämällä B:n ja C:n pelkistymistä.

Tästä seuraa, että reaktioseoksen muodostavan pelkistimen ja malmin volyymien suhde on usein 1:10, ja jopa 1:50. Pelkistimen sekoittuminen tasaisesti seokseen on tästä syystä erittäin vaikeasti toteutettavissa tavanomaisin mekaanisin keinoin. Joissakin kohdissa pelkistimen puuttumisen vuoksi osa A:n oksidia ei pelkisty, kun sen sijaan toisissa kohdissa on liikaa pelkistintä ja niissä pelkistyy A:n oksidin kokonaismäärän lisäksi myös liian suuri määrä B:n ja C:n oksideja. Pelkistimen käyttö ei siis ole optimaalista; saatu metalli ei sisällä niin runsaasti A:ta kuin olisi toivottu ja kuonaan jää osa tätä arvometallia.

Keksinnön mukainen parannus auttaa tämän vaikeuden poistamisessa.

Keksinnön mukainen menetelmä tunnetaan pääasiallisesti siitä, että reaktioseos valmistetaan kahdessa peräkkäisessä vaiheessa, ensimmäisen vaiheen käsittäessä pelkistimen dispergoimisen sellaiseen määrään kantaja-ainetta, että saadun pelkistysmassan tilavuus on ainakin kolme kertaa pelkistimen tilavuus, toisen vaiheen käsittäessä tämän pelkistysmassan sekoittamisen reaktioseoksen muihin ainesosaa, minkä jälkeen saatu reaktioseos saatetaan pelkistymään ja sulamaan kohotetussa lämpötilassa.

Riippuen pelkistimen laadusta ja sen aineen laadusta, johon se dispergoidaan, voidaan ensimmäisessä vaiheessa käyttää useita suoritustapoja.

Ensimmäisen sovellutusesimerkin mukaan pelkistin on juoksevaa, esimerkiksi polttoöljyä, ja pelkistysmassa saadaan emulgoimalla veteen ja lisäämällä mahdollisesti kostutusainetta.

Toisen sovellutusesimerkin mukaan pelkistin, joka on tervaa tai raskasta hiilivetyä, liuotetaan liuotinaineeseen.

Kolmannen sovellutusesimerkin mukaan kiinteä pelkistin, joka on esimerkiksi piitä tai piirautaa, suspendoidaan nesteeseen kuten esimerkiksi veteen tai kevyeseen öljyyn.

Neljännän sovellutusesimerkin mukaan kiinteä pelkistin, joka on esimerkiksi koksia, hiiltä tai piirautaa, sekoitetaan hyvin toiseen kiinteään aineeseen, joka voi olla osa itse käsiteltävää

malmia tai kuonaa, jolloin pelkistin ja tämä toinen kiinteä aine on etukäteen jauhettu erittäin hienoksi.

Käsiteltävän aineen ja pelkistysmassan tilavuuden suhde voi vaihdella käsiteltävän tuotteen ja sen fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien mukaan; joka tapauksessa on välttämätöntä, että pelkistysmassan tilavuuden suhde pelkistimen tilavuuteen on suurempi kuin n. 3.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla voidaan siis lisätä pelkistysmassan nimellistilavuutta ja edistää sen jakaantumisen säännöllisyyttä ja homogeenisuutta seokseen: pelkistysmassan, johon pelkistin on dispergoituneena, tilavuuden ja reaktioseoksen tilavuuden suhde ei ole enää 1:10 tai 1:50, vaan ainakin kolme kertaa suurempi. Pelkistysmassan tilavuus valitaan mieluummin sitä suuremmaksi mitä pienempi on pelkistimen tilavuuden ja käsiteltävän tuotteen alkuperäinen suhde.

Tämä edistää suurten pelkistysaantojen saamista ja samalla näiden saantojen säännöllisyyttä.

Menetelmää voidaan käyttää edullisesti köyhien luonnonmalmien kuten nikkelimalmin ja kuparimalmin käsittelyyn ja metallurgisten kuonien tai meren pohjasta otettujen kappaleiden sisältämien metalliosien pelkistämiseen.

Edellä on esitetty tapaus, jossa on pelkistetty metalliosa A seoksesta, joka sisältää kolmen metallin A, B ja C oksideja. Menetelmä soveltuu myös tapaukseen, jossa halutaan erottaa kaksi tai useampia helposti pelkistettäviä metalliosia, esimerkiksi A, B ja C, ja jättää kuonaan ainakin osa muista vaikeammin pelkistettäviä ainesosia, kuten esimerkiksi D, E. Metallit A, B ja C voivat olla arvometalleja, jotka pyritään erottamaan, tai päinvastoin epäpuhtauksia, jotka halutaan poistaa, tavoitteen ollessa kuitenkin kahden metalliryhmän A, B ja C ja toisaalta D ja E hyvä erottaminen malmista, kuonasta tai metallioksidiseoksesta.

Seuraavat esimerkit valaisevat kahta menetelmän sovellutustapaa:

Esimerkki 1

Käytettiin nikkelimalmia (garnieriittia), jonka paino-osakoostumus oli seuraava:

NiO	3,20 %	(Ni	2,52 %)
CoO	0,15 %	(Co	0,12 %)
SiO ₂	39,00 %		
Al ₂ O ₃	3,80 %		
Fe ₂ O ₃	24,30 %	(Fe	17,00 %)
MgO	18,50 %		
Cr ₂ O ₃	0,35 %		
hehkutushäviö	10,70 %		
	100,00 %		

Yritettiin valmistaa nikkelifrautaa, jossa olisi ainakin 33 % nikkeliä ja joka sisältäisi käytännöllisesti katsoen malmin koko nikkeli- ja kobolttimäärän. Hiilen määrä, joka lisättiin koko Fe₂O₃:n pelkistämiseksi rautaoksidina ja nikkelin, koboltin ja osaksi raudan muuttamiseksi metalliksi, oli 32,8 kg kuivaa malmitonnia kohti. Saannon huomioiden oli käytettävä 35 kg hiiltä kuivaa malmitonnia kohti, mikä vastasi 38,9 kg nestemäistä öljyä. Malmi oli kuivaamisen jälkeen jauhettu niin, että se meni kokonaan läpi 1 mm:n seulasta. Pelkistimen tilavuus oli 43,2 litraa, kun sen sijaan pelkistettävän jauhetun malmin tilavuus oli noin 1000 litraa, jauhetun malmin tiheyden ollessa 1. Pelkistimen ja jauhetun malmin tilavuuden suhde oli siis noin 1:23 ja näissä olosuhteissa oli vaikeata saada riittävän homogeeninen seos, jotta nikkeli saataisiin täydellisesti erotetuksi pelkistämättä samalla liian suurta määrää rautaa.

Muodostettiin emulsio, joka sisälsi:

345	litraa vettä
43,2	litraa polttoöljyä
1,8	litraa kostutusainetta
390	litraa emulsiota.

Pelkistimen tilavuuden suhde emulsion tilavuuteen oli $43,2:390 = 1:9$, kun sen sijaan malmitilavuuden suhde emulsion tilavuuteen oli $1000:390 = 2,6$. Jauhettu malmi ja emulsio sekoitettiin, sitten seos pelletoititiin levyille ja työnnettiin kiertouuniin tai kiertävällä pohjalla varustettuun uuniin, jossa tapahtui kuivaus sekä alkupelkistys. Kuumat pelletit putosivat sähköuuniin, jossa pelkistys tapahtui loppuun ja jossa tapahtui myös sulaminen.

Nestemäisen metallin ja kuonan erottamisen jälkeen saatiin 67,8 kg seosta, jonka analyysi oli:

Ni	36 %
C	0,040 %
Si	0,030 %
Co	1,79 %
Fe	lopun

ja 782 kg kuonaa, joka sisälsi 0,105 % nikkeliä. Tämä vastaa nikkelin 96,8 % erotussaantoa. Tämä erinomainen saanto saatiin tasaisesti useissa kokeissa.

Patenttivaatimukset

1. Sellaisten oksidimalmien tai -kuonien, jotka sisältävät useita metallioksideja vähäisessä määrin ja nikkelioksidia määrässä noin 2-3 %, selektiivinen pelkistysmenetelmä niissä olevan nikkelimetallin erottamiseksi lähes täydellisesti, jossa menetelmässä reaktioseos, joka muodostuu käsiteltävästä malmista tai kuonasta ja pelkistimestä, jonka tilavuuden suhde käsiteltävän aineen tilavuuteen on pieni, saatetaan korkeaan lämpötilaan, t u n n e t t u siitä, että reaktioseos valmistetaan kahdessa peräkkäisessä vaiheessa, ensimmäisen vaiheen käsittäessä pelkistimen dispergoimisen sellaiseen määrään kantaja-ainetta, että saadun pelkistysmassan tilavuus on ainakin kolme kertaa pelkistimen tilavuus, toisen vaiheen käsittäessä tämän pelkistysmassan sekoittamisen reaktioseoksen muihin ainesosiin, minkä jälkeen saatu reaktioseos saatetaan pelkistymään ja sulamaan kohotetussa lämpötilassa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä vaiheessa muodostetaan nestemäisen pelkistimen emulsio veteen ja jossa toisessa vaiheessa muodostetaan agglomeraatteja käyttämällä tätä emulsiota sideaineena.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä vaiheessa pelkistin liuotetaan kevyeseen öljyyn ja jossa toisessa vaiheessa muodostetaan agglomeraatteja käyttämällä tätä liuosta sideaineena.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä vaiheessa jauhettu kiinteässä muodossa oleva pelkistin suspendoidaan veteen tai kevyeseen öljyyn ja jossa toisessa vaiheessa muodostetaan agglomeraatteja käyttämällä tätä suspensiota sideaineena.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä vaiheessa kiinteässä muodossa oleva jauhettu pelkistin sekoitetaan hyvin jäljellä olevaan

reaktioseoksen jauhettuun osaan ja jossa toisessa vaiheessa ensimmäisen vaiheen tuote sekoitetaan jäljellä olevaan reaktioseokseen.

6. Vähän nikkeliä sisältävän malmin pelkistysmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistin dispergoidaan massa, jonka tilavuus on ainakin kolme kertaa pelkistimen tilavuus, saatu pelkistysmassa sekoitetaan käsiteltävään malmiin reaktiomassan muodostamiseksi, saatu reaktiomassa pannaan uuniin, jossa tapahtuu osittainen pelkistys reaktioseoksen ollessa kiinteässä muodossa, pelkistys saatetaan loppuun sulatusuunissa, nestemäisessä tilassa oleva metalli ja kuona erotetaan toisistaan.

Patentkrav

1. Förfarande för selektiv reduktion av sådana oxidmalmer eller sådan oxidslag som innehåller flere metalloxider i liten mängd och nickeloxid i en mängd om 2-3 % för huvudsakligen fullständig separering av i dem ingående nickelmetall, i vilket förfarande reaktionsblandningen bestående av malmen eller slaggen som är under behandling och av reduktionsmedlet, vars volym i förhållande till volymen hos det ämne som behandlas är liten, bringas till en hög temperatur, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionsblandningen åstadkommes i två på varandra följande steg, av vilka det första steget innefattar dispergering av reduktionsmedlet i en sådan mängd bärarämne, att den erhållna reduktionsmassans volym är åtminstone tre gånger reduktionsmedlets volym, och det andra steget innefattar blandning av denna reduktionsmassa med reaktionsblandningens övriga beståndsdelar, varefter den erhållna reaktionsblandningen bringas att reducera och smälta vid förhöjd temperatur.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att i det första steget bildas en emulsion av ett reduktionsmedel i vätskeform i vatten och i det andra steget bildas agglomerater genom att använda denna emulsion som bindemedel.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att i det första steget löses reduktionsmedlet i lätt olja och i det andra steget bildas agglomerater genom att använda denna lösning som bindemedel.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att reduktionsmedlet, som är i malen, fast form, i det första steget suspenderas i vatten eller lätt olja och att det i det andra steget bildas agglomerater genom att använda denna suspension som bindemedel.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att i det första steget det malda, i fast form föreliggande reduktionsmedlet blandas väl med reaktionsblandningens återstående malda del och i det andra steget produkten från det första steget blandas med den återstående reaktionsblandningen.

6. Reduktionsförfarande för malm innehållande en liten mängd nickel, k ä n n e t e c k n a t av att reduktionsmedlet dispergeras i massan vars volym är åtminstone tre gånger reduktionsmedlets volym, den erhållna reduktionsmassan blandas med malmen som skall behandlas för bildande av en reaktionsmassa, den erhållna reaktionsmassan sättes i en ugn, där det sker en partiell reduktion, varvid reaktionsblandningen är i fast form, reduktionen slutföres i smältugnen och metallen och slaggen i flytande form separeras från varandra.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 307 927 (44-19),
3 502 461 (C 22 d 7/02).