

Korkealämpötilaprosessit

Pasutus

Eetu-Pekka Heikkinen
eetu.heikkinen@oulu.fi



Tavoite ja sisältö

Tavoitteena on oppia pasutuksen käsite sekä tutustua erilaisiin pasutustapoihin ja pasutuksen käyttökohteisiin

Sisältö:

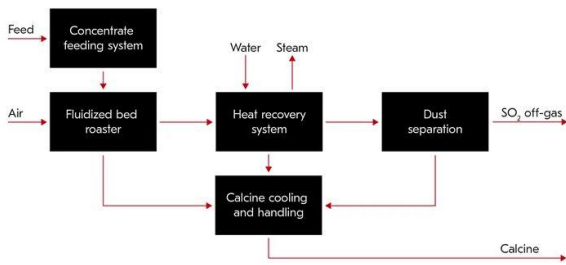
Pasutus

- Määritelmä ja pasutuksen tavoitteet
- Erilaisia pasutuksia
- Erilaisia toteutustapoja

Esimerkkejä pasutusprosessin käytöstä

- Osana rikkihapon valmistusta: Yara Siilinjärvi
- Esikäsittelynä hydrometallurgiaan: Boliden Kokkola
- Esikäsittelynä pyrometallurgiaan: Sinkin valmistus ISF-menetelmällä, Kuparin valmistus

Yhteenveto



Kuva: Vaiheet sinkkisulfidin ja pyriitin pasutuksessa (lähde: Metso Outotec).

Oulun yliopisto



Pasutus



Kuvalähde: Outotec Roasting Solutions –esite.

Pasutus = Kiinteän yhdisteen anioninvaihtoprosessi, jossa kationin hapetusaste ei muutu (ei hapetu/pelkisty)

Usein esikäsittelynä hydro- tai pyrometallurgisille prosesseille

- Raaka-aine helpommin liukenevaan muotoon (hydro)
 - mm. sulfidirikasteiden korkealämpötilakäsittely ilman agglomeroitumista
 - esim. sinkkisulfidin pasutus oksidiseksi (Boliden Kokkola)
- Raaka-aine helpommin pelkistettävään muotoon (pyro)
 - mm. sulfidirikasteiden korkealämpötilakäsittely + sintraus
 - esim. sinkkisulfidin pasutus oksidiseksi (Imperial Smelting)

Käytetään myös rikin erottamiseksi sulfidimateriaaleista rikkihapon valmistukseen

- Pyriitin (FeS_2) pasutus rautaoksidiksi, jolloin rikki hapettuu SO_2 :ksi, joka johdetaan rikkihapon valmistukseen

Oulun yliopisto



Pasutus

Hapettava (oksidointi) pasutus

- Erityisesti sulfidimalmien saattaminen jatkoprosessin kannalta helpommin käsiteltävään muotoon
- Sulfidien pelkistys hiilellä ongelmallista
 - esim. $2 \text{ZnS} + \text{C} = 2 \text{Zn} + \text{CS}_2$ tai $\text{ZnS} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{COS}$
 - tasapaino voimakkaasti lähtöaineiden puolella
- Sulfidien reagointi oksideiksi
 - $\text{MeS} + 3/2 \text{O}_2 = \text{Me} + \text{SO}_2$ (ja $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$)
 - esim. Pb:n, Cu:n, Zn:n, Co:n ja Ni:n valmistuksessa sulfideista
- Leijupeti- tai sintraava pasutus

Sulfatoiva pasutus

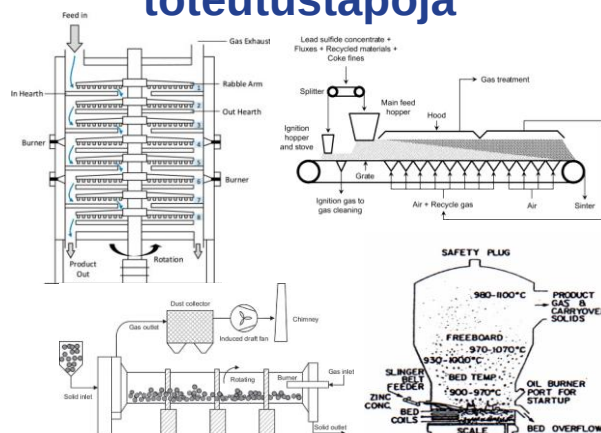
- Metallien erottaminen toisistaan kompleksisista malmeista
 - Osa reagoi vesiliukoisiksi sulfaateiksi
 - $\text{MeS} + 3/2 \text{O}_2 = \text{MeO} + \text{SO}_2$
 - $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{SO}_3$
 - $\text{MeO} + \text{SO}_3 = \text{MeSO}_4$
 - Osa jää liukenemattomaan muotoon (oksidit)
 - Raudan erotus arvometalleista (Cu, Ni, Zn, Co)
- Edeltää hydrometallurgisia prosessivaiheita
- Usein leijupetipasutus

Muita

- Klooraava, höyrystävä, pelkistävä pasutus (kalsinointi)



Erilaisia pasutuksen toteutustapoja



Kuvalähteet:

LN Shekhter et al.: JOM 73(2021)873–880.

HY Sohn & M Olivas-Martinez: Lead and zinc production. In: Treatise on process metallurgy. Vol. 3. 2014. s. 671–700.

J Nyberg: Väitöskirja, Oulun yliopisto, 2004.

J Wu, Y Han, Y Li & P Gao: Mineral processing and extractive metallurgy review. 41(2020)5,349–359.

Leijupetipasutus

- Edeltää usein hydrometallurgisia käsittelyjä
- Raaka-aine ja tuote hienojakoista materiaalia

Sintraava pasutus

- Edeltää usein pyrometallurgista käsittelyä
- Tuote sintrautunutta materiaalia (sintraus + pasutus)

Rumpu-uunipasutus

Kerrospasutus

- Pasutus useassa vaiheessa/kerroksessa
 - Aluksi kuivaus ja kuumennus, sitten varsinainen pasutus
- Kaasu virtaa vastavirtaan

Kiertävä arinauunipasutus

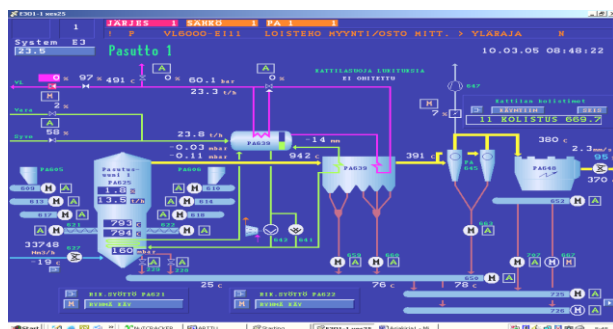
Liekkipasutus

- Hienojakoisen materiaalin pudotus kuuman tilan läpi
- vrt. liekkisulatusuunin reaktiokuilu

Oulun yliopisto



Esimerkki: Pasutus rikkihapon valmistuksessa



Kuvalähde: Yara, Siilinjärvi, 2005.

Lähde: Päätös Nro 32/2016/1. Yara Suomi Oy:n Siilinjärven toimipaikan ympäristöluvan muutos ja toiminnanaloittamislupa. Itä-Suomen aluehallintovirasto. 2016.

Oulun yliopisto

Yara Siilinjärvi

- Apatiittikaivos (fosfori)
- Rikkihappo-, fosforihappo-, typpihappo- ja lannoitetehtaat

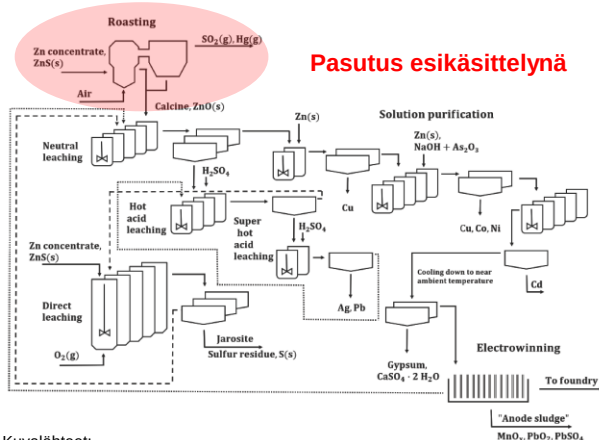
Rikkihapon valmistus

- Raaka-aineena rikkirikastetta (pyriitti/rikkikiisu, FeS_2)
- Pasutot - Hapettava leijupetipasutus
 - Rauta reagoi oksidiksi (= pasute) - jäähdytys, kuljetus muualle
 - Rikasteen rikki hapettuu (SO_2) - kaasunpuhdistuksen (syklonit, sähkösuodattimet) jälkeen rikkihapon valmistukseen
 - Vapautuu lämpöä - tehdashöyryn ja sähkön tuotantoon
- Rikkihappotehtaat
 - SO_2 -pitoinen kaasu jäähdytetään ja puhdistetaan (pesutornit, märkäsähkösuodattimet)
 - Kaasun kuivaus väkevällä rikkihapolla
 - Kaksoiskontaktimenetelmä
 - SO_2 :n katalyyttinen hapetus SO_3 :ksi
 - Katalyyttinä V_2O_5
 - SO_3 imeytetään väkevään rikkihappoon
 - Kaasuun jäänyt SO_2 hapetetaan uudessa katalyyttikerroksessa
 - SO_3 imeytetään väkevään rikkihappoon
 - Laimennus tuotehapoksi (93 %)

Oulun yliopisto



Esimerkki: Pasutus esikäsittelynä hydro-metallurgiaan



Kuvalähteet:

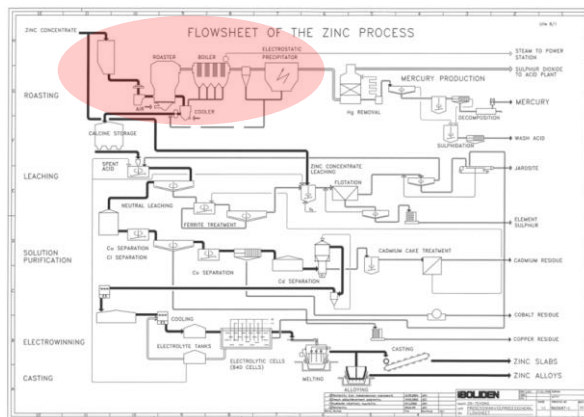
T Vielma: Väitöskirja, Oulun yliopisto, 2019. (vasen kuva)

J Nyberg: Väitöskirja, Oulun yliopisto, 2004. (oikea kuva)

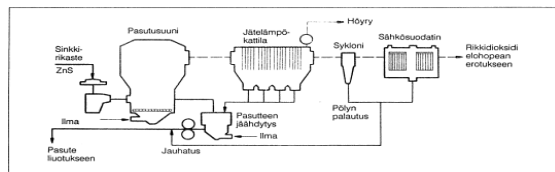
Lähde: M Andersson, T Sjöqvist & P Jönsson: Processmetallurgins grunder. KTH, Sthlm, 2006.

Boliden Kokkola

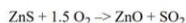
- Sinkin hydrometallurginen valmistus RLE-menetelmällä
 - Roasting, Leaching, Electrowinning
 - Perustuu ZnO-pasutteen (tai ZnS-rikasteen) liuottamiseen rikkihappoliuokseen sekä sinkin talteenottoon liuoksen puhdistuksen jälkeen
- Esikäsittelynä hapettava leijupetipasutus



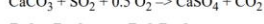
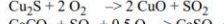
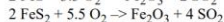
Esimerkki: Pasutus esikäsittelynä hydro-metallurgiaan



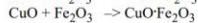
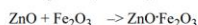
The main reaction in roasting:



Other reactions of importance:



The ferrite formation reaction:



Lähteet:

T Vielma: Väitöskirja, Oulun yliopisto, 2019.

J Nyberg: Väitöskirja, Oulun yliopisto, 2004.

M Andersson, T Sjöqvist & P Jönsson: Processmetallurgins grunder. KTH, Sthlm, 2006.

Lupapäätös Nro 15/2008/1. Boliden Kokkola Oy:n Kokkolan sinkkitehtaan ympäristölupahakemus. Länsi-Suomen ympäristölupavirasto. 2008.

Kuvalähde: J Pihkala & R Salminen R: Prosessiteknikan kokonaisprosessi. Helsinki, Opetushallitus, 1992. 148 s.

Boliden Kokkola

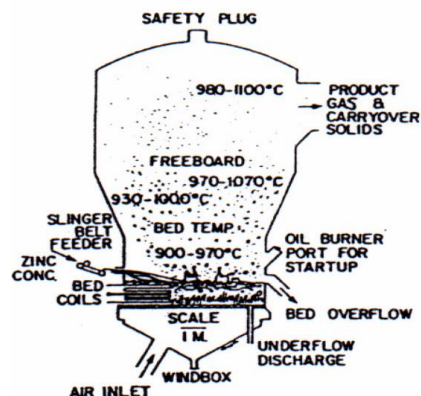
- Sinkkirikasteen (ZnS) pasutus pasutteeksi (ZnO)
 - Oksidi liukenee rikkihappoliuokseen helpommin kuin sulfidi
 - Rikasteessa oleva rauta reagoi sinkin kanssa sinkkiferriitiksi (huonosti liukeneva)
 - Rikasteen rikki hapettuu SO_2 -ksi - voidaan hyödyntää rikkihapon valmistuksessa
- Toteutus leijupetiuunissa (2 kpl, arinapinta-ala 72 m²)
 - Happirikastetun ilman puhallus rikastepatjan läpi
 - Lämpötila ~920-960 °C
 - Vältettävä liian korkeita lämpötiloja - sintrautumisriski
 - Hapettumisreaktioissa vapautuva lämpö ylläpitää lämpötilaa
- Tuotteena pasute
 - Pasutteessa Zn-pitoisuus ~60 % ja Fe-pitoisuus ~10 %
- Prosessikaasu
 - Lämmöntalteenotto jätelämpökattilassa ($\rightarrow T = 300 \text{ °C}$)
 - Pölyjen/pasutteen puhdistus (sykloni, sähkösuodatin)
 - Elohopean ja seleenin poisto rikkihappopesulla
 - Erotettu happolietesakka suodatetaan, sekoitetaan kalkkiin ja kuivataan
 - Elohopea tislataan erilleen, nesteytetään ja puhdistetaan
 - Puhdistettu SO_2 -kaasu rikkihappotehtaalalle

Oulun yliopisto

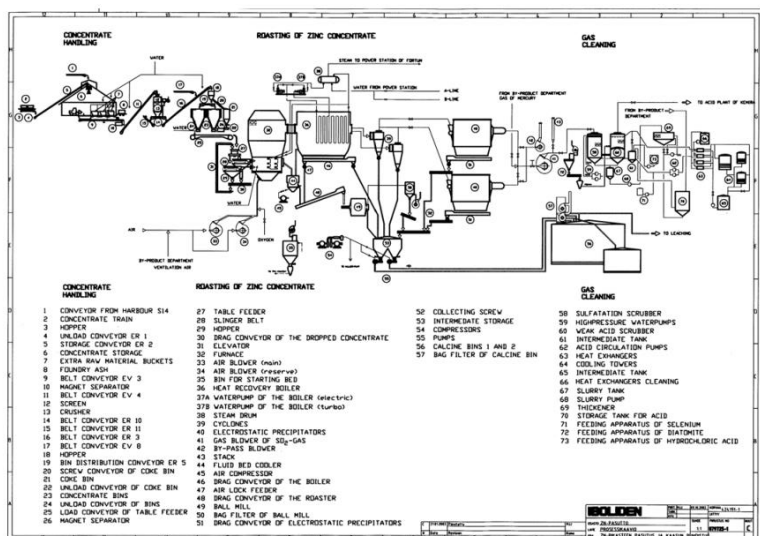


Esimerkki: Pasutus esikäsittelynä hydro-metallurgiaan

Boliden Kokkola

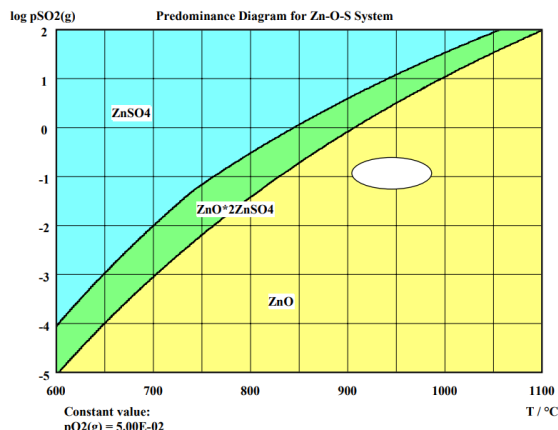
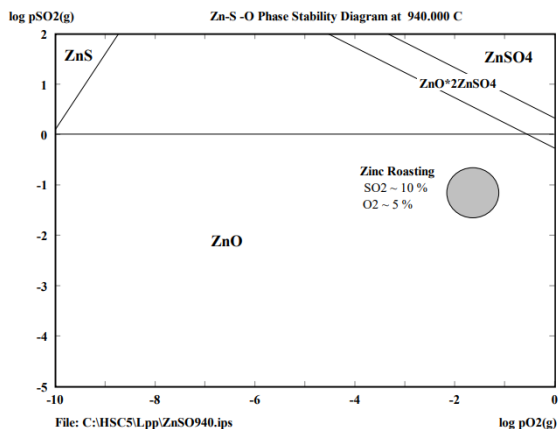


Lähde: J Nyberg: Väitöskirja, Oulun yliopisto, 2004.



Esimerkki: Pasutus esikäsittelynä hydro-metallurgiaan

Boliden Kokkola



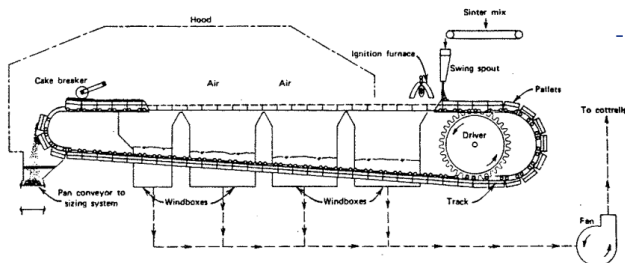
Lähde: J Nyberg: Väitöskirja, Oulun yliopisto, 2004.

Oulun yliopisto



Esimerkki: Pasutus esikäsittelynä pyrometallurgiaan

Sinkkirikasteen sintraava pasutus.



Lähteet:

M Andersson, T Sjöqvist & P Jönsson: Processmetallurgins grunder. KTH, Sthlm, 2006. (ml. kuva)
T Yukimasa, Y Tatehana & T Yoshida: First Int. SME-AIME Fall Meeting, Honolulu, USA, 1982.

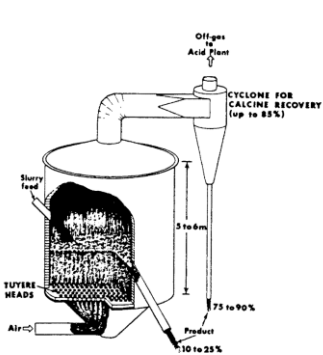
Oulun yliopisto

Sinkkisulfidirikasteen sintraava pasutus

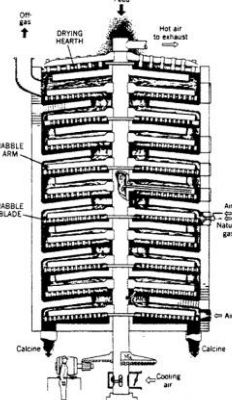
- Esikäsittely pyrometallurgiselle sinkin valmistukselle
 - Imperial Smelting Furnace -menetelmä (ISF)
 - Kuilu-uuni, jossa vaaditaan suurempaa kappalekokoa
- Sintrauspasutuksen raaka-aineena seos, jossa
 - Sinkkirikaste
 - Paluusinteriä
 - Kalkki
 - Hieman vettä
 - Voidaan lisätä myös sekundäärisiä sinkkiraaka-aineita
- Toteutus
 - Raaka-aineseos panostetaan sintrausnauhalle, jossa se sytytetään hiili- tai öljypolttimilla
 - Sintrausnauhan ja panosmateriaalin läpi imetään ilmaa
 - Vastaavia reaktioita kuin leijupetipasutuksessa
 - Rikin hapettuminen
 - Sinkkisulfidin reagointi oksidiseksi
 - Epäpuhtauksia (mm. Cd, Pb) päätyy pölyihin, josta ne erotetaan
 - Pasutuksen lisäksi materiaali sintrautuu kiinteäksi patjaksi, joka murskataan 5-25 mm kappalekokoon



Esimerkki: Pasutus esikäsittelynä pyrometallurgiaan



Kuparirikasteen leijupetipasutus.



Kuparirikasteen kerrospasutus.

Pasutusta voidaan käyttää raaka-aineen esikäsittelynä myös kuparin valmistuksessa

- Sulfidisen Cu-Fe-rikasteen pasutus ennen pyrometallurgista (raaka)kuparin valmistusta PS-konvertterissa
 - Raakakuparin elektrolyttinen raffiointi
- Olosuhteita (lämpötila, kaasunkoostumus) säätämällä voidaan ohjata mitä faaseja (metalli, sulfidit, oksidit, sulfaattit) muodostuu
 - Toivottu faasikoostumus määräytyy jatko-prosessien pohjalta
- Toteutus esim. leijupetipasutuksena tai kerrospasutuksena

Yleisin kuparin valmistusmenetelmä on nykyisin liekkisulatus, jossa erillistä pasutus-esikäsittelyä ei tarvita

- Voidaan ajatella, että pasutus tapahtuu liekkisulatusuunin reaktiokuilussa

Lähde:

M Andersson, T Sjöqvist & P Jönsson: Processmetallurgins grunder. KTH, Sthlm, 2006. (ml. kuvat)

Oulun yliopisto



Yhteenveto

Pasutus on kiinteän materiaalin prosessointia, jossa yhdisteen anioni vaihtuu

- Tavoitteena jatkoprosessoinnin kannalta helpommin käsiteltävä materiaali
 - Parempi liukoisuus tai pelkistettävyys

Yleisimpiä pasutusmuotoja ovat sulfidien oksidoiva (hapettava) tai sulfatoiva pasutus

- Sulfidirikasteiden esikäsittely ennen metallien valmistusta

Pasutus voidaan toteuttaa erilaisin teknisin ratkaisuin

- Leijupetipasutus
- Sintraava pasutus
- Rumpu-uunipasutus
- Kerrospasutus
- Kiertävä arinauunipasutus
- Liekkipasutus