

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**21.09.88**

Int. Cl. 4: **C 22 B 15/14, C 22 B 15/06**

Anmeldenummer: **85201189.9**

Anmeldetag: **13.07.85**

**Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen pyrometallurgischen Verarbeitung von Kupferbleistein.**

Priorität: **16.08.84 DE 3429972**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.02.86 Patentblatt 86/8**

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**21.09.88 Patentblatt 88/38**

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT**

Entgegenhaltungen:  
**FR-A-2 007 723**  
**FR-A-2 363 634**  
**US-A-3 326 672**  
**US-A-4 030 915**  
**US-A-4 349 383**

Patentinhaber: **NORDDEUTSCHE AFFINERIE AG,**  
**Alsterterrasse 2, D-2000 Hamburg 36 (DE)**

Erfinder: **Berndt, Gerhard, Kleckener Kirchweg 39,**  
**D-2105 Seevetal 1 (DE)**  
Erfinder: **Marnette, Werner, Dr., Feldweg 6, D-2114**  
**Hollenstedt (DE)**

Vertreter: **Rieger, Harald, Dr., Reuterweg 14,**  
**D-6000 Frankfurt am Main (DE)**

**EP 0 171 845 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Verarbeitung von Kupferbleisteinen mit im Verhältnis zu Kupfer hohem Bleigehalt sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Kupferbleisteine sind bekanntlich Zwischenprodukte der Kupfer- bzw. Bleimetallurgie. Die chemische Zusammensetzung dieser Kupferbleisteine schwankt in erheblichem Maße in Abhängigkeit von den eingesetzten Primärrohstoffen, beispielsweise in den Grenzen Kupfer 15 bis 50 %, Blei 10 bis 60 %, Eisen 0 bis 30 %, Schwefel 10 bis 25 %. Zusätzlich können wechselnde Gehalte an z. B. Arsen, Antimon, Zinn und Nickel in diesen Steinen enthalten sein.

In der üblichen Verarbeitungsweise des Standes der Technik werden kupferarme Kupferbleisteine mit Gehalten unter 35 % Kupfer durch eine gemeinsam mit Kupferträgern, wie kupferreiche Schlacken, durchgeführte Schmelzbehandlung auf Kupfergehalte um 45 % aufkonzentriert. Dieser Prozeß wird im allgemeinen im Schachtofen durchgeführt. Es fällt dabei neben dem aufkonzentrierten Kupferbleistein unter anderem auch Werkblei an, welches der Werkbleiraffination zugeführt wird. Der aufkonzentrierte Kupferbleistein, der etwa 12 bis 18 % Blei enthält wird chargenweise in Pierce Smith-Konvertern zu Konverterkupfer verblasen. Dabei werden vor allem Blei und Eisen nach Oxidation mit Luftsauerstoff durch Zusatz von Kieselsäureträgern in eine Konverterschlacke übergeführt. Nur ein Teil des Bleis (etwa 20 %) und ein Teil weiterer flüchtiger Stoffe geht in den Flugstaub des Konverters über. Mit einer derartigen Verarbeitungsweise sind entscheidende Nachteile verbunden, wie hoher Verbrauch an fossilen Energieträgern, z. B. Koks für den Schachtofenprozeß, aufwendige Möllervorbereitung am Schachtofen, Auftreten SO<sub>2</sub>-armer und nicht zur Schwefelsäureerzeugung verwertbarer Abgase, Verzettelung der Verunreinigungen des Kupferbleisteines, z. B. Blei, Arsen, auf die verschiedenen Zwischenprodukte des Schachtofens und des Konverters, diskontinuierlicher Betrieb des Konverters, Umweltschutzprobleme durch Staub- und Gas-Emissionen im Bereich von Schachtofen und Konverter.

In der Kupfermetallurgie sind des weiteren verschiedene Verfahren zur kontinuierlichen Rohkupfererzeugung aus primären Rohstoffen bekannt, in denen als Ausgangsmaterialien sulfidische Kupfererze bzw. -konzentrate mit im Vergleich zum Kupfergehalt sehr geringen Gehalten an Verunreinigungen, wie z. B. Blei, Arsen, Antimon, verwendet werden. Neben wirtschaftlichen, energetischen und verfahrenstechnischen Vorteilen wird mit allen kontinuierlichen Prozessen auch eine entscheidende Verbesserung des

Umweltverhaltens angestrebt (Engineering and Mining Journal 173 (8), Seiten 66-68; Journal of Metals 16 (5), Seiten 416-420; Journal of Metals 24 (4), Seiten 25-32).

Aus DE-OS-2 941 225 ist ein kontinuierliches Verfahren zur pyrometallurgischen Gewinnung von Kupfer aus sulfidischen Erzen oder Konzentraten bekannt, wobei die Erze zu Stein und Primärschlacke geschmolzen und der Stein zu Blister-Kupfer und Konverterschlacke konvertiert werden. Zur Verminderung der Kupferverluste in Schlacken und insbesondere Primärschlacken wird der Schmelzprozeß mit hohem Sauerstoffüberschuß durchgeführt und ein Stein und eine Primärschlacke mit relativ hohem Kupfergehalt erhalten, während das in der Primärschlacke und Konverterschlacke enthaltene Kupfer durch Reduktion gewonnen wird. Das Verfahren ist nicht auf kupferarme Erze ausgerichtet und insbesondere können keine hoch bleihaltigen Kupferbleisteine verarbeitet werden.

Gemäß dem aus DE-AS-1 922 599 bekannten Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus kupfersulfidhaltigen Materialien wird das insbesondere beträchtliche Mengen Nickel enthaltende Schmelzbad bei Temperaturen über 1300°C in kräftiger Turbulenz gehalten und nach Verflüchtigung eines Teils der Verunreinigungen oxidativ verblasen und das Kupfersulfid in flüssiges Kupfer übergeführt und weiter raffiniert. Abgesehen von einem Ni-Gehalt bis zu ca. 14 % werden in den Beispielen der Vorveröffentlichung für die Verunreinigungen Se, As, Bi, Pb jeweils Höchstgehalte bis zu max. 0,2 % genannt. Im vorbekannten Verfahren kommt es entscheidend auf die Kontrolle und Einstellung eines bestimmten Kupfer/Nickel-Verhältnisses an, um Arsen wirksam beseitigen und die Edelmetalle wirksam in der mit der flüssigen Steinphase unmischbaren Metallphase konzentrieren zu können. Eine kontinuierliche Arbeitsweise ist nicht offenbart und es werden keine Kupferbleisteine eingesetzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Kupferbleisteine mit im Verhältnis zu Kupfer hohem Bleigehalt in wirtschaftlicher Weise aufzuarbeiten und ein kontinuierliches umweltfreundliches Verfahren hierzu bereitzustellen.

Die Lösung der Aufgabe besteht gemäß der Erfindung in einem Verfahren zur kontinuierlichen pyrometallurgischen Verarbeitung von kupferarmen Kupferbleisteinen, wobei in kontinuierlich aufeinanderfolgenden Arbeitsschritten

a) in einer ersten Prozeßstufe Kupferbleistein der Zusammensetzung 15 bis 50 % Kupfer, 10 bis 60 % Blei, 10 bis 25 % Schwefel, 0 bis 30 % Eisen und übliche Verunreinigungen in einem Schmelzofen geschmolzen, in der Schmelze unter reduzierenden, neutralen oder oxidierenden Bedingungen bei Temperaturen über 1250°C durch Ein- oder Aufblasen von Gasen eine hohe Turbulenz erzeugt wird, flüchtige

Bleikomponenten und ggf. andere verflüchtigbare Inhaltsstoffe verdampft und in einen Flugstaub überführt werden und ein flüssiger an Kupfer angereicherter Stein mit weniger als 20 Gew.-% Blei sowie metallisches Werkblei in Form einer kupferhaltigen Bleilegierung erzeugt und getrennt abgezogen werden,

b) in einer zweiten Prozeßstufe durch Ein- oder Aufblasen von freiem Sauerstoff enthaltendem Gas bei Temperaturen über 1250°C aus dem gemäß Stufe (a) erzeugten flüssigen Stein koexistierend eine sauerstoffreiche Konverterschlacke und ein Konverterkupfer mit einem Bleigehalt von weniger als 1 Gew.-% gebildet wird und gleichzeitig die in dem Stein vorhandenen verflüchtigbaren Verunreinigungen weitgehend in einen Flugstaub überführt werden und

c) in einer dritten Prozeßstufe das weniger als 1 Gew.-% Blei und weitere Verunreinigungen, wie Nickel, Arsen, Antimon, enthaltende Konverterkupfer durch Ein- oder Aufblasen von freiem Sauerstoff enthaltendem Gas raffiniert wird, wodurch die Verunreinigungen durch selektive Oxidation verschlackt werden und ein vorraffiniertes Kupfer erzeugt wird.

Somit umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die kontinuierlich aufeinanderfolgenden Teilschritte: Einschmelzen und Behandeln des Kupferbleisteines, Verblasen des behandelten Kupferbleisteines und Raffination des entstandenen Konverterkupfers.

Die in den Prozeßschritten bestimmenden thermodynamischen Größen sind die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck. Die Temperatur wird durch den Eintrag an Brennstoff und die Reaktionswärme der metallurgischen Reaktionen bestimmt. Der erforderliche Sauerstoffpartialdruck wird durch Vorgabe der Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnisse eingestellt. Zur Verbesserung der Verdampfungskinetik bzw. des Stoffaustausches wird insbesondere im Einschmelzprozeß eine hohe Badturbulenz herbeigeführt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine entscheidende Verbesserung im Verarbeitungsgang der Kupferbleisteine erreicht und eine Reihe von Vorteilen erzielt:

1. Die Verarbeitung der Kupferbleisteine erfolgt kontinuierlich.

2. Die im Kupferbleistein enthaltenen verflüchtigbaren Komponenten, insbesondere das Blei, werden im wesentlichen gezielt in einen Flugstaub übergeführt.

3. Ein Teil des vorlaufenden Bleis wird in Form einer bleireichen Legierung aus dem Prozeß ausgeschleust und kann direkt der Werkbleiverarbeitung zugeführt werden.

4. Im Vergleich zum herkömmlichen Prozeß fallen geringere Schlacken- und Zwischenproduktmengen an.

5. Die SO<sub>2</sub>-haltigen Abgase können vollständig zur Schwefelsäureerzeugung verwendet werden.

6. Das raffinierte Konverterkupfer wird mit

Bleigehalten unter 0,5 %, vorzugsweise unter 0,2 %, ausgetragen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird von Kupferbleisteinen der Zusammensetzung 15 bis 50 % Cu, 10 bis 60 % Pb, 10 bis 25 % S, 0 bis 30 % Fe und üblichen Verunreinigungen ausgegangen. In der Regel liegt das Gewichtsverhältnis von Kupfer zu Blei zwischen 1 : 1 und 3 : 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand der schematischen Figuren eines beispielhaften Ofenaggregats näher beschrieben.

Vorgebrochener Kupferbleistein 3, beispielsweise der Zusammensetzung 42 % Cu, 40 % Pb, 16 % S, wird über gasdichte Chargierverschlüsse 4 in den Schacht 2 des Einschmelz- und VerflüchtigungsOfens der Figur 1 eingegeben. Der Kupferbleistein bildet hierbei eine Schüttungssäule 5, die auf der Grundfläche des Herdofens 1 ruht und in den Herdraum hinein abgeböscht ist.

Mit Hilfe eines oder mehrerer Brenner 6 wird der Kupferbleistein im Bereich der Schüttböschung aufgeschmolzen und bildet die flüssige Steinschmelze 7. Durch das Abschmelzen der Steinschüttung im Bereich des Herdes sackt die Möllersäule 5 kontinuierlich und gestattet damit ein stetiges Nachchargieren von gebrochenem Kupferbleistein. Mit Hilfe eines oder mehrerer Brenner 6 wird die im Herdraum gebildete Steinschmelze 7 auf Temperaturen oberhalb 1.250°C gebracht und damit die Voraussetzung für die Verflüchtigung verflüchtigbarer Elemente, insbesondere von Blei wie auch Arsen, geschaffen. Durch Ein- oder Aufdüsen von Spülgas 8, wie Luft oder Inertgas, mit Hilfe von Spüldüsen 9 wird innerhalb der Schmelze eine starke Turbulenz erzeugt und damit eine Optimierung der Verdampfungskinetik herbeigeführt.

Der oder die Brenner 6 werden entweder mit reduzierender, neutraler oder oxidierender Flamme betrieben. Neutrale oder reduzierende Bedingungen in Verbindung mit inertem Spülgas werden bei der Verarbeitung eisenfreier Kupferbleisteine eingestellt. Oxidierende Bedingungen in Verbindung mit neutralem oder oxidierendem Spülgas werden bei der Verarbeitung eisenhaltiger Kupferbleisteine, beispielsweise der Zusammensetzung 46 % Cu, 18 % Pb, 20 % S, 10 % Fe, verwendet.

Sofern bei dem Einschmelzvorgang eine Schlacke gebildet wird, wird diese über den Schlackenstich 11 abgezogen. Bei eisenreichen Steinen wird dem eingesetzten Kupferbleistein Kalziumoxid, z. B. in Form von Kalkstein, zugesetzt, so daß sich eine Kalkferritschlacke mit ca. 10 bis 20 Gew.-% CaO bildet. Schlacken dieser Zusammensetzung besitzen eine geringe Löslichkeit für Blei und begünstigen durch Aktivitätserhöhung die Bleiverflüchtigung.

Im Sumpf des Herdes 1 sammelt sich entsprechend dem Schmelzsystem Kupfer-Blei-Schwefel eine kupferhaltige Bleilegierung 12 mit

einem Gehalt von mehr als 50 % Pb, die über den Stich 13 abgestochen wird.

Der behandelte Kupferbleistein 14, dessen Kupfergehalt bei etwa 60 % liegt und der einen Bleigehalt von weniger als 20 % aufweist, fließt am Steinstich kontinuierlich aus dem Ofen und gelangt dann in den Verblaseprozeß.

Bei dem Einschmelzprozeß werden mehr als 60 % des mit dem Kupferbleistein eingetragenen Bleis verdampft, in den Flugstaub des Einschmelzofens übergeführt und mit den SO<sub>2</sub>-haltigen Gasen 10 ausgetragen. Der entsprechende Flugstaub enthält mehr als 45 Gew.-% Blei.

Der behandelte Stein 14 wird in einem nachgeschalteten Verblaseofen kontinuierlich zu Konverterkupfer verblasen. Ein Beispiel für einen geeigneten Verblaseofen ist in der Figur 2 dargestellt.

Dieser Verblaseofen besteht aus einem feuerfest ausgekleideten Ofengefäß 15, welches entweder mit rundem oder rechteckigem Querschnitt rinnenförmig ausgebildet ist. Auf den Stirnseiten befinden sich jeweils die Zulauföffnung 16 für den behandelten Kupferbleistein 14 und die Auslauföffnung 17 für das Konverterkupfer 18. Der Auslauf für das Konverterkupfer ist in Form eines kontinuierlichen Syphonstiches (in der Figur nicht dargestellt) ausgebildet. Räumlich zum Kupferstich 17 versetzt befindet sich entweder auf der Stirn- oder Seitenfläche eine kontinuierlich betriebene Stichöffnung 19 für die Konverterschlacke 20.

In der Ofendecke oder in den Seitenwänden des Verblaseofens sind eine oder mehrere Düsen 21 angeordnet. Mit Hilfe dieser Düsen wird Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft zur Durchführung der metallurgischen Verblasereaktionen auf oder in die Schmelze geblasen. Maßgeblich für die Verflüchtigung von verflüchtigbaren Verunreinigungen sind wiederum eine Temperatur oberhalb 1250°C in der Schmelze sowie eine hohe Badturbulenz.

Im stationären Dauerbetrieb werden der Volumenstrom des Blaswindes 22 und die Zulaufmenge des Steines 14 aus dem Einschmelzofen so aufeinander abgestimmt, daß kontinuierlich ein Konverterkupfer mit weniger als 1 % Blei aus dem Verblaseofen ausgetragen wird. Die entstehende Konverterschlacke soll dazu ein Kupfer/Blei-Massenverhältnis von mindestens 1 aufweisen, d. h. ein Teil des Kupfers muß oxidiert werden.

Der Prozeß wird in solcher Weise geführt und die mit dem Blaswind 22 eingebrachte Sauerstoffmenge wird so gewählt, daß sich im Verblaseofen neben dem Konverterkupfer 18 eine koexistierende flüssige sauerstoffreiche Schlacke 20 bildet. Diese Schlacke wird im Bereich des Steinzulaufes mit dem kontinuierlich zufließenden Stein 14 zur Reaktion gebracht. In vereinfachter Darstellung laufen dabei folgende Reaktionen spontan ab:



Durch die Freisetzung des gasförmigen SO<sub>2</sub> entsteht am Reaktionsort eine starke Turbulenz der Schmelze, wodurch die Reaktions- und Verdampfungskinetik vorteilhaft beeinflusst wird. Durch diese spontane Reaktion wird verhindert, daß der Bleiinhalt des Steines 14 in das Konverterkupfer übergeführt wird. Statt dessen wird durch die spontane Stein/-Schlacke-Reaktion das verbliebene Blei rasch verdampft und überwiegend in den Konverterflugstaub übergeführt. Gemeinsam mit dem Blei werden weitere verflüchtigbare Inhaltstoffe mit dem Flugstaub ausgetragen. Der Konverterflugstaub wird mit dem SO<sub>2</sub>-reichen Abgas 23 abgeführt und in einer Abgasreinigung aus dem Gasstrom abgeschieden.

Der für die Reaktionen erforderliche Blaswind 22 wird entweder senkrecht oder unter schrägem Winkel zur Badoberfläche mit hoher kinetischer Energie auf die Schmelze gedüst. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, den Blaswind unmittelbar in das Metallbad über Unterbaddüsen einzuleiten.

Zur Verbesserung der verflüchtigungsbedingungen im Konverter kann ggf. Kalk 24 zur Bildung einer kalkhaltigen Konverterschlacke zugesetzt werden.

Das gebildete Konverterkupfer 18 enthält neben anderen Verunreinigungen noch Blei in einer Menge von weniger als 1 Gew.-%. Dieses Konverterkupfer wird in einem dem Konverter nachgeschalteten Raffinationsofen raffiniert, wodurch Bleigehalte von weniger als 0,2 % erzielt werden.

Ein Beispiel für einen geeigneten Raffinationsofen ist in der Figur 3 dargestellt.

In diesem Ofen werden in an sich bekannter Weise durch partielle Oxidation Verunreinigungen des Kupfers, wie Blei und Antimon, mit Luft oder sauerstoffangereicherter Luft 27 oxidiert und als Oxide mit Hilfe von Schlackenbildnern abgebunden. Für die Schlackenbildung wird vorzugsweise eine Schlacke verwendet, die Kieselsäure enthält. Durch geeignete Zusätze zu dieser Schlacke, wie Boroxid, kann der Raffinationseffekt deutlich gesteigert werden, da hierdurch die Aktivität der Verunreinigungen in der Schlacke herabgesetzt wird.

Die anfallende Schlacke 29 kann in einem separaten Reduktionsprozeß durch Reduktion der aufgenommenen Verunreinigungen, wie z. B. Blei, Antimon, und durch Bildung einer Bleilegierung aufbereitet werden und damit erneut als Raffinierschlacke 28 für die Raffination des Konverterkupfers 18 Verwendung finden.

Die Behandlung des Konverterkupfers 18 erfolgt kontinuierlich. Die zur Oxidation der im Kupfer 18 enthaltenen Verunreinigungen

erforderliche Luft 27 wird durch Aufblaslanzen 30 auf die Schmelze gedüst. Die entstehende Schlacke 29 läuft über den Stich 31 aus dem Raffinationsofen. Das raffinierte Konverterkupfer 33 verläßt den Ofen über einen Stich 34. Zur Deckung von Wärmeverlusten wird der Raffinationsofen mit dem Brenner 32 beheizt.

Die Erfindung betrifft des weiteren eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Eine geeignete Vorrichtung weist die Ofenaggregate E, V, und R der Figuren 1 bis 3 auf, die durch geeignete Mittel verbunden sind, um einen kontinuierlichen Massenfluß zwischen den einzelnen Öfen zu gewährleisten. Demgemäß umfaßt die erfindungsgemäße Vorrichtung folgende, untereinander - zwecks kontinuierlichem Massenfluß zwischen den Ofen - verbundene Aggregate:

a) ein Einschmelzaggregat (E), bestehend aus einem Schachtteil (2) und einem damit verbundenen Herdteil (1), mit Mitteln (4) zum kontinuierlichen Zuführen des zu schmelzenden Kupferbleisteins (3), mit mindestens einem Brenner (6) sowie mit Mitteln (6, 9) zum kontinuierlichen und regelbaren Zuführen von Brennstoff, freien Sauerstoff enthaltendem Gas und Spülgas und mit Mitteln (10, 11, 13) zum getrennten Abziehen von behandelter Steinschmelze (14), Schlacke (11a), kupferhaltiger Bleilegierung (12) und Abgas (10);

b) einem Ofen (V) zum Verblasen von behandelter Steinschmelze (14) zu Konverterkupfer, mit Vorrichtungen (16) zur Zufuhr von Steinschmelze (14) aus dem Schmelzaggregat (E) sowie zur Zufuhr von Reaktionsmittel (22, 24) und mit Öffnungen (17, 19) zum getrennten Abziehen von flüssigem Konverterkupfer (18), flüssiger Konverterschlacke (20) und Abgas (23);

c) einen Raffinationsofen (R) für das Konverterkupfer mit Einrichtungen (25, 28, 30) zum Zuführen von flüssigem Konverterkupfer (18) sowie von Reaktionsmitteln, wie freien Sauerstoff enthaltenden Gasen, Schlacke oder Schlackenbildnern, und Öffnungen (31, 34) zum getrennten Abziehen von Raffinationsschlacke (29) und gereinigtem Konverterkupfer (33) und Abgas (35).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen pyrometallurgischen Verarbeitung von kupferarmen Kupferbleisteinen, wobei in kontinuierlich aufeinanderfolgenden Arbeitsschritten

a) in einer ersten Prozeßstufe Kupferbleistein der Zusammensetzung 15 bis 50 % Kupfer, 10 bis 60 % Blei, 10 bis 25 % Schwefel, 0 bis 30 % Eisen und übliche Verunreinigungen in einem Schmelzofen geschmolzen, in der Schmelze unter reduzierenden, neutralen oder oxidierenden

Bedingungen bei Temperaturen über 1250° C durch Ein- oder Aufblasen von Gasen eine hohe Turbulenz erzeugt wird, flüchtige Bleikomponenten und ggf. andere verflüchtigbare Inhaltsstoffe verdampft und in einen Flugstaub überführt werden und ein flüssiger an Kupfer angereicherter Stein mit weniger als 20 Gew.-% Blei sowie metallisches Werkblei in Form einer kupferhaltigen Bleilegierung erzeugt und getrennt abgezogen werden,

b) in einer zweiten Prozeßstufe durch Ein- oder Aufblasen von freien Sauerstoff enthaltendem Gas bei Temperaturen über 1250° C aus dem gemäß Stufe (a) erzeugten flüssigen Stein koexistierend eine sauerstoffreiche Konverterschlacke und ein Konverterkupfer mit einem Bleigehalt von weniger als 1 Gew.-% gebildet wird und gleichzeitig die in dem Stein vorhandenen verflüchtigbaren Verunreinigungen weitgehend in einen Flugstaub überführt werden und

c) in einer dritten Prozeßstufe das weniger als 1 Gew.-% Blei und weitere Verunreinigungen, wie Nickel, Arsen, Antimon, enthaltende Konverterkupfer durch Ein- oder Aufblasen von freien Sauerstoff enthaltendem Gas raffiniert wird, wodurch die Verunreinigungen durch selektive Oxidation verschlackt werden und ein vorraffiniertes Kupfer erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei eisenhaltigen Kupferbleisteinen das Eisen während des Einschmelzprozesses durch Ein- oder Aufblasen von freien Sauerstoff enthaltendem Gas oxidiert und durch Zusatz von CaO-Trägern in eine Kalkferritschlacke mit etwa 10 bis 20 Gew.-% CaO überführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei eisenarmen Kupferbleisteinen die zum Schmelzen und Überhitzen des Kupferbleisteines verwendeten Brennstoffe neutral oder reduzierend verbrennt und die für die Verflüchtigung von Verunreinigungen notwendige Badturbulenz durch Ein- oder Aufblasen eines inerten Gases erzeugt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man im Schmelzprozeß einen teilentbleiten Stein einer der im Zustandssystem Kupfer-Blei-Schwefel vorhandenen Mischungslücke entsprechenden Zusammensetzung und eine koexistierende metallische Legierung mit Bleigehalten über 50 Gew.-% gewinnt und die beiden Phasen getrennt voneinander abzieht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man der bei der Raffination des Konverterkupfers entstehenden Schlacke oxidische Verbindungen, wie SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zusetzt.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die folgende, untereinanderzwecks kontinuierlichem Massenfluß zwischen den Öfenverbundene

Aggregate umfaßt:

a) ein Einschmelzaggregat (E), bestehend aus einem Schachtteil (2) und einem damit verbundenen Herdteil (1), mit Mitteln (4) zum kontinuierlichen Zuführen des zu schmelzenden Kupferbleisteins (3), mit mindestens einem Brenner (6) sowie mit Mitteln (6, 9) zum kontinuierlichen und regelbaren Zuführen von Brennstoff, freien Sauerstoff enthaltendem Gas und Spülgas und mit Mitteln (10, 11, 13) zum getrennten Abziehen von behandelter Steinschmelze (14), Schlacke (11a), bleireicher Kupferlegierung (12) und Abgas (10);

b) einen Ofen (V) zum Verblasen von behandelter Steinschmelze (14) zu Konverterkupfer, mit Vorrichtungen (16) zur Zufuhr von Steinschmelze (14) aus dem Schmelzaggregat (E) sowie zur Zufuhr von Reaktionsmittel (22, 24) und mit Öffnungen (17, 19) zum getrennten Abziehen von flüssigem Konverterkupfer (18), flüssiger Konverterschlacke (20) und Abgas (23);

c) einen Raffinationsofen (R) für das Konverterkupfer mit Einrichtungen (25, 28, 30) zum Zuführen von flüssigem Konverterkupfer (18) sowie von Reaktionsmitteln und Öffnungen (31, 34) zum getrennten Abziehen von Raffinationsschlacke (29) und gereinigtem Konverterkupfer (33) und Abgas (35).

## Claims

1. Method for continuous pyrometallurgical processing of low-copper copper-lead mattes, in which in operating steps following continuously one after the other

a) in a first process stage copper-lead matte of the composition 15 to 50 % copper, 10 to 60 % lead, 10 to 25 % sulphur, 0 to 30 % iron and usual impurities is melted in a melting furnace, a high turbulence is produced in the molten matter by injecting or blowing gases under reducing, neutral or oxidising conditions at temperatures of over 1250°C, volatile lead components and optionally other volatilisable contents are evaporated and converted into flue dust, and a liquid copper-enriched matte with less than 20 % wt. lead, and metallic crude lead in the form of a copper-bearing lead alloy are produced and removed separately,

b) in a second process stage, an oxygen-rich converter slag and a converter copper with a lead content of less than 1 % wt. are formed coexisting from the liquid matte produced in stage a) by injecting or blowing gas containing free oxygen at temperatures of above 1250°C and at the same time the volatilisable impurities present in the matte are largely converted into flue dust and

c) in a third process stage the converter copper containing less than 1 % wt. lead and additional impurities such as nickel, arsenic, antimony, is refined by injecting or blowing gas containing

free oxygen, which forms the impurities into a slag by selective oxidation and produces a prereduced copper.

2. Method according to Claim 1, characterised in that with ferrous copper-lead mattes the iron is oxidised during the melting-down process by injecting or blowing gas containing free oxygen, and is converted into a lime ferrite slag with approximately 10 to 20 % wt. CaO by the addition of CaO carriers.

3. Method according to Claim 1, characterised in that with low-iron copper-lead mattes the fuels used to melt and superheat the copper-lead matte are burnt neutrally or in a reducing way and the bath turbulence required for the volatilisation of impurities is produced by injecting or blowing an inert gas.

4. Method according to Claims 1 to 3, characterised in that in the smelting process a partially de-lead matte of a composition corresponding to an immiscibility gap in the copper-lead-sulphur phase diagram and a coexisting metallic alloy with lead contents of more than 50 % wt. are obtained and the two phases are removed separately from each other.

5. Method according to Claims 1 to 4, characterised in that oxidic compounds such as SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, are added to the slag resulting from the refining of the converter copper.

6. Apparatus for carrying out the method according to one of Claims 1 to 5, which comprises the following units connected to each other with the purpose of continuous mass flow between the furnaces:

a) a melting-down unit (E), consisting of a shaft component (2) and a hearth component (1) connected to it, with means (4) for continuously supplying the copper-lead matte (3) to be melted, with at least one burner (6) and with means (6, 9) for continuously and controllably supplying fuel, gas containing free oxygen and circulation gas, and with means (10, 11, 13) for removing treated molten matte (14), slag (11a), lead-rich copper alloy (12) and waste gas (10) separately;

b) a furnace (V) for blowing treated molten matte (14) to converter copper, with devices (16) for supplying molten matte (14) from the smelting unit (E) and for supplying reaction agents (22, 24), and with openings (17, 19) for the separate removal of liquid converter copper (18), liquid converter slag (20) and waste gas (23);

c) a refining furnace (R) for the converter copper with devices (25, 28, 30) for supplying liquid converter copper (18) and reaction agents, and openings (31, 34) for separate removal of refining slag (29) and purified converter copper (33) and waste gas (35).

## Revendications

1. Procédé de traitement pyrometallurgique en continu de mattes plomb-cuivre, pauvres en cuivre, avec les stades opératoires successifs en

continu, qui consiste

a) dans un premier stade du procédé, à faire fondre de la matte plomb-cuivre se composant de 15 à 50 % de cuivre, de 10 à 60 % de plomb, de 10 à 25 % de soufre, de 0 à 30 % de fer et des impuretés habituelles dans un four de fusion, à produire dans la masse fondue dans des conditions reductrices, neutres ou oxydantes et à des températures supérieures à 1250°C, une grande turbulence par introduction ou par insufflation de gaz, à évaporer des constituants volatils de plomb et, le cas échéant, d'autres substances susceptibles de se volatiliser et à les transformer en cendre volante et à produire une matte liquide enrichie en cuivre, ayant moins de 20 % en poids de plomb, ainsi que du plomb d'oeuvre métallique sous forme d'un alliage de plomb contenant du cuivre et à les évacuer séparément,

b) dans un deuxième stade du procédé, à former par introduction ou par insufflation de gaz contenant de l'oxygène libre à des températures supérieures à 1250°C, à partir de la matte liquide produite suivant le stade (a), en coexistence, une scorie de convertisseur riche en oxygène et un cuivre de convertisseur ayant une teneur en plomb inférieure à 1 % en poids et, en même temps, à transformer dans une grande mesure en une cendre volante les impuretés présentes dans la matte et susceptibles d'être volatilisées, et

c) dans un troisième stade du procédé, à raffiner le cuivre de convertisseur, contenant moins de 1 % en poids de plomb et d'autres impuretés, comme du nickel, de l'arsenic, de l'antimoine, par introduction ou par insufflation d'un gaz contenant de l'oxygène libre, les impuretés étant ainsi scorifiées par oxydation sélective et du cuivre préraffiné étant ainsi obtenu.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à oxyder, pour des mattes de plomb-cuivre contenant du fer, le fer pendant le processus de fusion par introduction ou insufflation d'un gaz contenant de l'oxygène libre et à le transformer, par addition de sources de CaO, en une scorie de ferrite de chaux ayant de 10 à 20 % environ en poids de CaO.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à brûler en atmosphère neutre ou réductrice, dans le cas de mattes de plomb-cuivre pauvres en fer, le combustible utilisé pour la fusion et la surchauffe de la matte de plomb-cuivre et à produire la turbulence du bain qui est nécessaire à la volatilisation des impuretés par introduction ou par insufflation d'un gaz inerte.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à obtenir dans le processus de fusion une matte partiellement chargée de plomb, d'une composition correspondant aux démixtions présentes dans le système d'équilibre cuivre-plomb-soufre et un alliage métallique coexistant, ayant des teneurs en plomb supérieures à 50 % et à soutirer les

deux phases séparément l'une de l'autre.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter des composés oxydés comme  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  lors du raffinage de la scorie provenant du cuivre de convertisseur.

6. Appareillage de mise en oeuvre du procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, qui comprend les équipements suivants communiquant entre eux en vue d'assurer un écoulement massique continu entre les fours:

a) un équipement de fusion (E), constitué d'un puits (2) et d'une sole qui communique avec celui-ci, comprenant des moyens (4) pour amener en continu la matte de cuivre (3) à fondre, au moins un brûleur (6), ainsi que des moyens (6, 9) pour amener en continu de manière réglable du combustible, du gaz contenant de l'oxygène libre et du gaz de balayage et des moyens (10, 11, 13) pour soutirer de manière séparée la matte fondue (14) traitée, la scorie (11a), l'alliage de cuivre riche en plomb (12) et l'effluent gazeux (10);

b) un four (V) pour convertir la matte fondue (14) traitée en cuivre de convertisseur, comprenant des dispositifs (16) pour amener la matte fondue (14) de l'équipement de fusion (E) ainsi que pour amener des agents de réaction (22, 24), et des orifices (17, 19) pour soutirer de manière séparée du cuivre de convertisseur (18) liquide, de la scorie de convertisseur (20) liquide et de l'effluent gazeux (23);

c) un four de raffinage (R) du cuivre de convertisseur comprenant des dispositifs (25, 28, 30) pour amener du cuivre de convertisseur (18) liquide ainsi que des agents de réaction, et des orifices (31, 34) pour soutirer de manière séparée de la scorie de raffinage (29), du cuivre de convertisseur (33) purifié et de l'effluent gazeux (35).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1

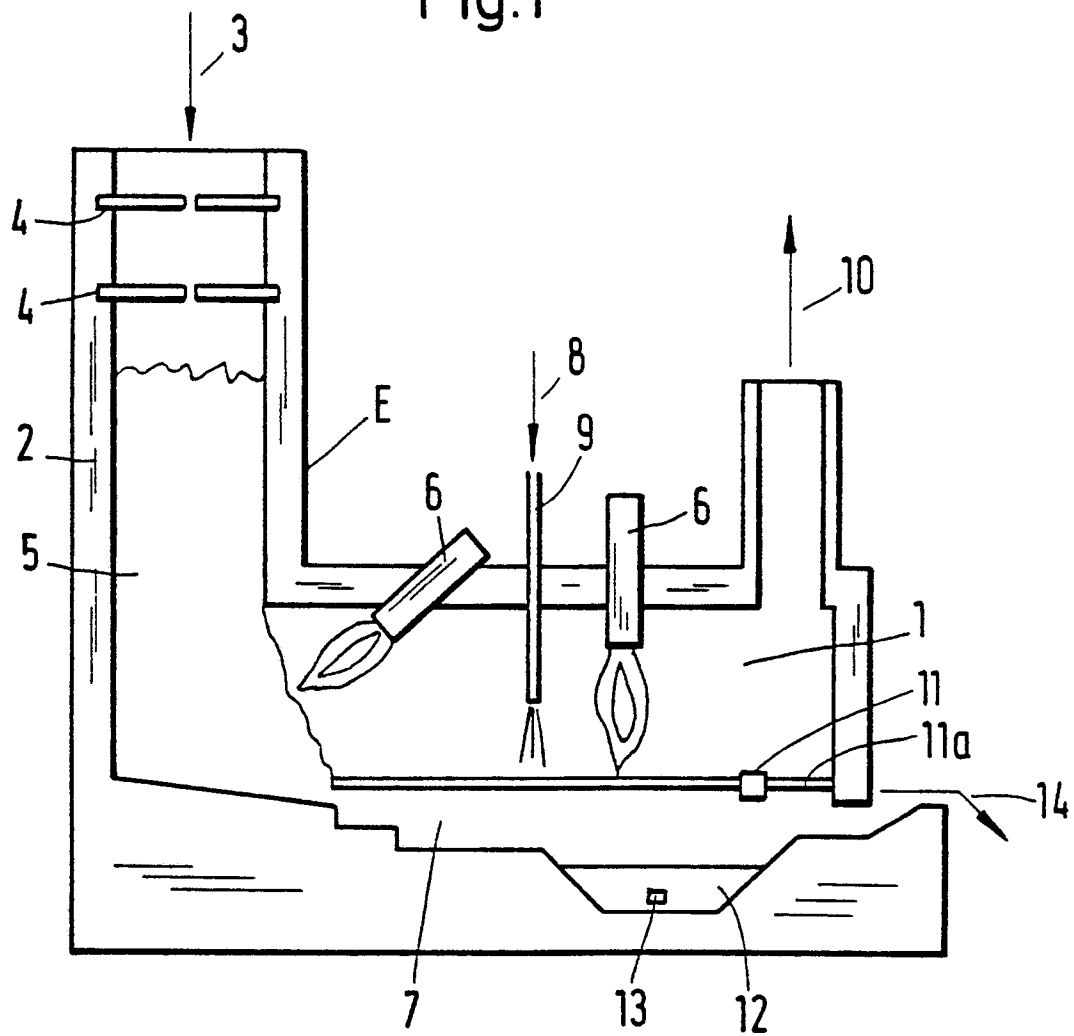




Fig.2

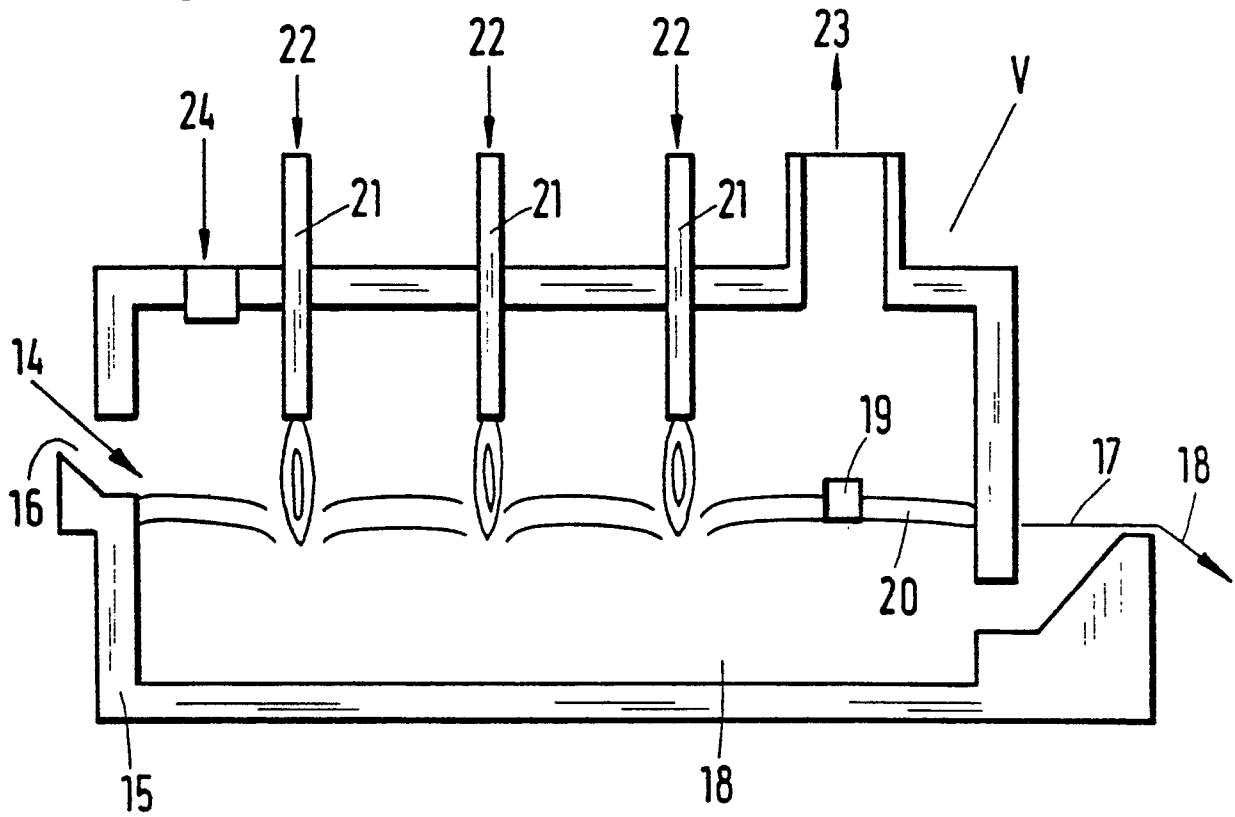


Fig.3

