

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89969

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.05.74 (P. 171 167)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP C22b 9/00
C22b 15/06

Int. Cl.² C22B 9/00
C22B 15/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
ul. Rzeczniczy 41 10-100

Twórcy wynalazku: Stanisław Sobierajski, Zbigniew Śmieszek, Jan Sosin,
Stanisław Sędzik, Witold Grabowski, Eugeniusz Kubacki, Józef Marczyński,
Witold Kowal, Józef Czernecki

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania miedzi czarnej ze stopu metalicznego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania miedzi czarnej ze stopu metalicznego zawierającego głównie miedź, ołów i żelazo a także w niewielkich ilościach inne cenne metale, przede wszystkim kobalt i nikiel, powstającego w procesie redukcyjnej metody przerobu żużla tlenkowego z przetopu koncentratów miedzi w piecu zawieszinowym. Udział wagowy poszczególnych składników w stopie metalicznym jest następujący: Cu – od 70 do 95%, Fe – od 3 do 15%, Pb – od 4 do 18%, Co – od 0,2 do 2,0%, Ni – od 0,1 do 2,0% i inne składniki.

Dotychczas w praktyce metalurgicznej przerobu koncentratów miedzi nie otrzymuje się i nie przerabia tego rodzaju stopu metalicznego.

Miedź czarną z surowców wtórnych, zawierających głównie miedź, a także ołów, żelazo, cynk, cynę, aluminium i inne składniki otrzymuje się dotychczas w konwertorach ogrzewanych palnikami, przez świeżenie za pomocą powietrza wprowadzanego przez dysze umieszczone na poboczniczy walca konwertora. Dodatkami żużlotwórczymi wprowadzanymi do konwertora w tym procesie są składniki o charakterze kwaśnym, najczęściej kwarcyt. Ołów ze wsadu przeprowadza się głównie do żużla, w którym występuje on w postaci trwałych związków najczęściej krzemianów ołowiu. Metale łatwo lotne lub metale których tlenki są łatwolotne na przykład cynk i cynę odpędza się głównie do pyłów.

Według wynalazku sposób otrzymywania miedzi czarnej ze stopu metalicznego polega na tym, że stop metaliczny poddaje się świeżeniu w konwertorach opalanych palnikami w dwóch etapach. Pierwszy etap świeżenia obejmuje głównie utlenienie żelaza i innych metali o dużo większym powinowactwie do tlenu niż miedź, jak na przykład kobalt i przeprowadzenie tych składników do żużla. W etapie tym następuje także częściowe utlenienie i przeprowadzenie do żużla miedzi, ołowiu i innych metali o niższym od żużla powinowactwie do tlenu. Okres utleniania żelaza charakteryzuje się wysokim wzrostem temperatury kąpieli. Wysoka temperatura w konwertorze sprzyja dobremu odpędzeniu ołowiu w postaci ołowiu metalicznego ze stopu i tlenków ołowiu z żużla. Odpędzanie ołowiu do pyłów zależne jest nie tylko od temperatury lecz także od czasu procesu oraz ilości gazów wprowadzanych przez dysze konwertora i przepływających nad powierzchnią kąpieli.

Celem przedłużenia okresu utleniania żelaza, a także zwiększeniu ilości gazów przedmuchiwanych przez

kąpiel metaliczną, oraz zwiększenia ilości gazów przepływających nad powierzchnią kąpeli, korzystnie w tym okresie wprowadza się przez dysze konwertora powietrze wzbogacone w azot, maksymalnie do zawartości 95% objętościowych N_2 w dmuchu. Pod koniec okresu utleniania żelaza następuje częściowe utlenianie miedzi, ołowiu i innych bardziej szlachetnych od żelaza składników. Miedź, ołów i inne utlenione składniki przechodzą do żużla. Obecność tlenków ołowiu i tlenków miedzi w żużlu wpłynie bardzo niekorzystnie na trwałość obmurza ogniotrwałego konwertora. Dla wytworzenia żużla, który chroni wymurówkę konwertora przed szybkim zużyciem, a równocześnie sprzyja dobremu odpędzeniu tlenków ołowiu do pyłów pod koniec okresu świeżenia żelaza dodaje się do konwertora zasadowe składniki żużlotwórcze, którymi są wapno palone, kamień wapienny, dolomit surowy lub dolomit palony. Zależnie od warunków prowadzenia procesu i lokalnych możliwości wprowadza się jeden z podanych składników żużlotwórczych. Ilość dodawanego zasadowego składnika żużlotwórczego zależy od składu chemicznego przerabianego stopu metalicznego, wylicza się ją jednak tak, aby zawartość $CaO + MgO$ w żużlu z pierwszego okresu świeżenia wynosiła od 10 do 40% wagowych. Utlenianie miedzi ze stopu metalicznego i przeprowadzanie tlenków miedzi do żużla jest zjawiskiem niekorzystnym, gdyż zmniejsza uzysk miedzi w procesie.

Celem obniżenia zawartości miedzi w żużlu oraz dla zwiększenia stopnia odpędzania ołowiu z żużla do pyłów, do konwertora wprowadza się reduktor, najczęściej w postaci koksiku. Ilość wprowadzonego koksiku zależy od składu chemicznego przerabianego stopu metalicznego, przede wszystkim od zawartości w nim ołowiu. Po przeprowadzeniu redukcji tlenków miedzi w żużlu, do konwertora wprowadza się w formie stałej lub płynnej żużel zawrotowy z poprzedniego cyklu konwertorowania stopu metalicznego. Również w tym okresie procesu do konwertora wprowadza się reduktor najczęściej w postaci koksiku. Całkowita ilość wprowadzonego koksiku wynosi od 1 do 10% wagowych, od przerabianego stopu metalicznego. W okresie pracy konwertora z dodatkiem koksiku korzystnie jest doprowadzić do dysz konwertora powietrze wzbogacone w azot. Przy przerobie stopu metalicznego o wysokiej zawartości ołowiu, po okresie redukcji żużla, do konwertora wprowadza się za pomocą urządzenia dozującego kwaśny składnik żużlotwórczy najczęściej w postaci kwarcytu. Świeżenie stopu metalicznego w pierwszym etapie prowadzi się do czasu uzyskania w wyjściowym stopie zawartości ołowiu od 0,5 do 5% wagowych. Następnie zlewa się żużel zawierający od 5 do 30% wagowych miedzi, który przerabia się znanymi sposobami w procesie odmiedziowania żużla tlenkowego w piecu elektrycznym lub w przypadku wysokiej zawartości w nim kobaltu, co zależy od składu przerabianego stopu, żużel ten w całości lub w części przerabia się w oddzielnym urządzeniu w kierunku odzysku kobaltu.

Drugi etap świeżenia stopu metalicznego obejmuje głównie rafinację miedzi od ołowiu, dla otrzymania miedzi czarnej przydatnej do dalszego przerobu w piecach rafinacyjnych anodowych. W tym okresie świeżenia, do konwertora wprowadza się głównie kwaśne składniki żużlotwórcze, najczęściej w postaci kwarcytu dla związania w żużlu przeprowadzonego z kąpeli metalowej ołowiu. Ilość wprowadzonego kwarcytu zależy od składu chemicznego świeżonej kąpeli metalowej, przede wszystkim od zawartości w niej ołowiu. Dodatek kwarcytu wylicza się tak, by zawartość SiO_2 w wytworzonym żużlu wynosiła od 5 do 30% wagowych. Proces świeżenia prowadzi się do czasu uzyskania w otrzymanej miedzi czarnej zawartości tlenu od 0,6% do 1,5% wagowych. Po zakończeniu świeżenia zlewa się żużel, który zawiera od 20 do 60% wagowych miedzi. Jest to materiał zawrotowy, który przerabia się w procesie świeżenia stopu metalicznego w pierwszym etapie świeżenia. Następnie zlewa się miedź czarną, którą przerabia się w procesie rafinacji ogniowej w piecach anodowych. Gazy z procesu świeżenia stopu metalicznego po odpyleniu wyprowadza się przez komin do atmosfery. Pyły z tego procesu zawierające ponad 60% wagowych Pb, który występuje w formie tlenków, przerabia się w odrębnym procesie w kierunku odzysku ołowiu.

Podstawowymi zaletami procesu otrzymywania miedzi czarnej ze stopu metalicznego zawierającego głównie miedź, ołów i żelazo, sposobem według wynalazku, jest otrzymywanie miedzi czarnej przydatnej do dalszego przerobu w procesie rafinacji ogniowej w piecach anodowych, przeprowadzenie znacznej części ołowiu do pyłów i w ten sposób wyprowadzenie ołowiu z obiegu materiałów oraz uzyskanie w pyłach bogatego w ołów koncentratu, łatwego do dalszego przerobu w kierunku odzysku ołowiu, ze względu na tlenkowy charakter związków ołowiu w tych pyłach. Dodatkową zaletą jest to, że gazy z konwertora, które nie zawierają szkodliwych związków siarki po oczyszczeniu od pyłów są wyprowadzane do atmosfery.

Dla lepszego zobrazowania opracowanego według wynalazku sposobu otrzymywania miedzi czarnej ze stopu metalicznego zawierającego głównie miedź, ołów i żelazo, podaje się przykłady zastosowania tej metody.

Przykład I. Do nagrzanego do temperatury $1300^{\circ}C$ konwertora o pojemności 80 ton wyświeżonej miedzi, zalewa się kadią o pojemności 20 ton stop metaliczny otrzymany z procesu odmiedziowania żużla tlenkowego w piecu elektrycznym. Temperatura zalewanego stopu wynosi $1280^{\circ}C$. Skład chemiczny stopu w % wagowych jest następujący: 80% Cu, 10% Fe, 8% Pb i inne składniki. Stop metaliczny zalewa się porcjami po 20

ton każda z tym, że całkowita ilość zalanego do konwertora stopu wynosi 100 ton. Po zalaniu 40 ton stopu, przystępuje się do świeżenia, wprowadzając przez dysze powietrze wzbogacone w azot do zawartości w nim 88% objętościowych N_2 w dmuchu. Po krótkim okresie świeżenia wynoszącym 10 minut, zalewa się następną porcją stopu metalicznego. Całkowity czas napełnienia konwertora wynosi 90 minut, natomiast okres pracy konwertora pod dmuchem w okresie jego napełniania wynosi 40 minut. Następnie świeży się stop metaliczny dodając do konwertora za pomocą urządzenia dozującego 7 ton palonego wapna. Po okresie świeżenia wynoszącym 60 minut, do konwertora wprowadza się za pomocą urządzenia dozującego koksik, a następnie po 50 minutach świeżenia żużel zawrotowy z poprzedniego cyklu przerobu stopu metalicznego. Dodatek koksiku wprowadza się sukcesywnie tak, by zawsze pokrywał powierzchnię kąpieli. Całkowity czas świeżenia stopu metalicznego w okresie dodawania koksiku wynosi 100 minut, a całkowita ilość wprowadzonego koksiku 4 tony. Po odstaniu kąpieli w czasie dalszych 15 minut, zlewa się żużel do kadzi, którymi transportuje się go i zalewa do pieca elektrycznego do odmiędiowania. Następnie dodaje się do konwertora urządzeniem dozującym kwarcyt w ilości 2 ton, świeży się stop powietrzem w czasie 15 minut i po odstaniu w czasie następnych 15 minut zlewa się żużel końcowy, który jest materiałem zawrotowym do następnego cyklu konwertorowania, po czym zlewa się miedź i kieruje ją do rafinacji anodowej.

Przykład II. Sposób zalewania konwertora jak w przykładzie I. Skład chemiczny stopu w % wagowych jest następujący: 70% Cu, 15% Fe, 4% Pb i inne składniki. Do dysz wprowadza się powietrze. W okresie napełnienia stop świeży się w czasie 40 minut. Następnie świeży się stop w czasie 90 minut, wprowadzając sukcesywnie kamień wapienny w całkowitej ilości 10 ton, po czym wprowadza się za pomocą urządzenia dozującego koksik w całkowitej ilości 2 ton oraz żużel zawrotowy z poprzedniego cyklu świeżenia. Okres świeżenia przy dodatku koksiku wynosi 40 minut. Po odstaniu kąpieli w czasie dalszych 15 minut zlewa się żużel z pierwszego okresu świeżenia. Następnie do konwertora wprowadza się kwarcyt w ilości 1,2 tony i po świeżeniu w czasie 10 minut i odstaniu kąpieli w czasie następnych 15 minut, zlewa się żużel końcowy, który przerabia się w konwertorze w następnych cyklach świeżenia stopu metalicznego. Miedź wylewa się do kadzi i transportuje do oddziału rafinacji anodowej.

Przykład III. Sposób napełniania konwertora jak w przykładzie I. Skład chemiczny stopu w % wagowych jest następujący: 80% Cu, 3% Fe, 15% Pb i inne składniki. Do dysz wprowadza się powietrze wzbogacone w azot do zawartości 85% objętościowych N_2 w dmuchu. W okresie napełniania stop świeży się w czasie 20 minut. Następnie wprowadzając sukcesywnie do konwertora palony dolomit w całkowitej ilości 2,5 ton, świeży się stop w czasie 30 minut. Po tym okresie wprowadza się koksik sukcesywnie za pomocą urządzenia załadowniczego. Całkowita ilość wprowadzonego koksiku wynosi 8 ton, a całkowity czas świeżenia w okresie dodawania koksiku wynosi 150 minut. W okresie wprowadzania koksiku do konwertora dodaje się żużel zawrotowy z poprzednich cykli świeżenia stopu metalicznego. Następnie po wprowadzeniu kwarcytu w ilości 1,2 tony i dalszym świeżeniu za pomocą powietrza w czasie 15 minut oraz odstaniu w czasie dalszych 15 minut, dokonuje się spustu żużla z pierwszego okresu świeżenia stopu metalicznego. W drugim okresie świeżenia stopu wprowadza się kwarcyt w ilości 2,5 ton, świeżenie przeprowadza się za pomocą powietrza w czasie 20 minut, i po odstaniu kąpieli w czasie 15 minut zlewa się żużel i miedź, po czym przystępuje się do świeżenia nowej porcji stopu metalicznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania miedzi czarnej ze stopu metalicznego, zawierającego głównie miedź, ołów, i żelazo, a także w niewielkich ilościach inne cenne metale, przede wszystkim kobalt i nikiel, powstającego w procesie redukcyjnej metody przerobu żużla tlenkowego z przetopu koncentratów miedzi w piecu zawieszonym, polegający na świeżeniu stopu w konwertorach ogrzewanych palnikami za pomocą powietrza wprowadzanego przez dysze umieszczone na poboczniczy walca konwertora, z n a m i e n n y t y m, że proces świeżenia przeprowadza się w dwóch etapach, przy czym pierwszy etap, w którym następuje głównie utlenienie żelaza i innych metali o dużo większym od miedzi powinowactwie do tlenu oraz częściowe utlenienie miedzi, ołowiu oraz pozostałych metali zawartych w stopie, prowadzi się do czasu otrzymania w świeżonym stopie zawartości ołowiu od 0,5 do 5% wagowych, a drugi etap, obejmujący głównie rafinację miedzi od ołowiu, prowadzi się do czasu uzyskania w otrzymanej miedzi czarnej zawartości tlenu od 0,6 do 1,5% wagowych, przy czym dodatkami żużłotwórczymi są składniki o charakterze zasadowym i kwaśnym, które wprowadza się do konwertora oddzielnie, z tym, że składniki o charakterze zasadowym głównie w pierwszym etapie świeżenia, natomiast kwaśne przede wszystkim w drugim etapie, a proces świeżenia prowadzi się z dodatkiem reduktora.

2. Sposób otrzymywania miedzi według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że powietrze doprowadzane do

dysz konwertora korzystnie jest, zwłaszcza w pierwszym etapie świeżenia wzbogacać w azot do zawartości maksymalnie 95% objętościowych N_2 w dmuchu.

3. Sposób otrzymywania miedzi według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że zasadowymi składnikami żużlotwórczymi są: wapno palone lub dolomit surowy lub dolomit palony lub kamień wapienny, przy czym wprowadza się je w ilości wyliczonej tak, aby suma zawartości tlenku wapnia i tlenku magnezu w żużlu wytworzonym w pierwszym okresie świeżenia wynosiła od 10 do 40% wagowych.

4. Sposób otrzymywania miedzi według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że reduktorem jest koksik wprowadzany w ilości od 1 do 10% wagowych w stosunku do przerabianego stopu.

5. Sposób otrzymywania miedzi według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że żużel z konwertora zlewa się co najmniej dwukrotnie z tym, że żużel z pierwszego etapu świeżenia, zawierający od 5 do 30% wagowych miedzi przerabia się znanymi sposobami w oddzielnych procesach, a żużel z drugiego etapu, zawierający od 20 do 60% wagowych miedzi jest materiałem zawrotowym i wprowadza się go w formie stałej lub płynnej do konwertorów w pierwszym etapie świeżenia stopu metalicznego.