

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89808

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.04.74 (P. 170 413)

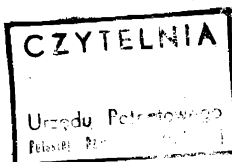
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

MKP C22b 7/04
C22d 7/04

Int. Cl.² C22B 7/04
C22B 4/04



Twórcy wynalazku: Zbigniew Śmieszek, Józef Marczyński, Eugeniusz Kubacki,
Stanisław Sobierajski, Jan Sosin, Alojzy Węglorz

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

Sposób przerobu żużla tlenkowego z przetopu koncentratów miedzi w piecu zawieszinowym

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu żużla tlenkowego z przetopu koncentratów miedzi w piecu zawieszinowym.

Żużel powstały w wyżej wymienionym procesie zawiera od 5 do 20% wagowych Cu, występującej głównie w postaci związków tlenkowych: tenorytu lub kuprytu. Inne użyteczne metale towarzyszące rudom miedzi, przede wszystkim ołów, kobalt i nikiel; występują w żużlu również głównie w postaci związków tlenkowych.

Dotychczas znany sposób przerobu żużla tlenkowego polega na tym, że proces odmiedziowania prowadzi się w piecu elektrycznym, w którym miedź wiąże się z siarką, dla otrzymania stopu siarczków nazywanych kamieniem miedziowym. Żużel o temperaturze około 1300°C przelewa się okresowo na przykład co 4 godziny, rynną z pieca zawieszinowego do pieca elektrycznego i następnie dodaje materiałów nasiarczających, którymi są najczęściej piryt, lub markazyt oraz reduktora, najczęściej koksiku. Ilości stosowanych dodatków są następujące: od 10 do 25% wagowych materiału nasiarczającego oraz od 1 do 5% wagowych reduktora w stosunku do ilości żużla. Przepływ prądu pomiędzy elektrodami pieca, pozwala na utrzymanie odpowiedniej temperatury kąpieli, która wynosi około 1300°C oraz na stopienie wprowadzonych stałych dodatków nasiarczających, a także innych materiałów zawrotowych. W wyniku stopienia materiału nasiarczającego, reakcji pomiędzy tlenkiem miedzi i siarczkiem żelaza oraz innych reakcji zachodzących w piecu, miedź z formy tlenkowej, lub metalicznej przeprowadza się w formę siarczkową i otrzymuje stop siarczków metali, głównie żelaza i miedzi zwany kamieniem miedziowym. Kamień miedziowy przerabia się w procesie świeżenia w konwertorach, dla otrzymania miedzi czarnej.

Przy tym sposobie odmiedziowania żużla tlenkowego, użyteczne metale towarzyszące, przede wszystkim kobalt i nikiel, zostają przeprowadzone w piecu elektrycznym do kamienia miedziowego, a następnie w trakcie świeżenia kamienia, w głównej mierze kobalt oraz częściowo nikiel przeprowadza się do żużla konwertorowego, skąd mogą być odzyskane znanym sposobem. Ołów, w procesie odmiedziowania w piecu elektrycznym zostaje częściowo odpędzony do pyłów, częściowo przeprowadzony do kamienia miedziowego, skąd w trakcie świeżenia kamienia jest odpędzony do pyłów. Pyły z procesu odmiedziowania żużla i świeżenia kamienia zawierają od 40 do 50% wagowych Pb, który występuje głównie w formie związków siarczanowych. Gazy technologiczne

z procesu odmiedziowania żużla, zawierające od 0,5 do 6% objętościowych SO_2 i gazy z przerobu powstałego w tym procesie kamienia miedziowego, zawierające od 5 do 12% objętościowych SO_2 przerabiane są w fabryce kwasu siarkowego, łącznie z gazami z pieca zawieszinowego, których skład i ilości są stabilne w czasie. Procesy odmiedziowania żużla i przerobu kamienia miedziowego prowadzone są periodycznie, a tym samym ilości gazów odprowadzonych do fabryki kwasu siarkowego zmieniają się w czasie. Ze względu na to fabryka kwasu siarkowego jest przystosowana do pracy przy zmiennych ilościach i przy zmiennym składzie gazów.

Rozwiązanie według wynalazku polega na tym, że żużel tlenkowy z przetopu koncentratów miedzi w piecu zawieszinowym, zawierający w procentach wagowych od 5 do 20% Cu, od 3 do 10% Fe, od 1 do 6% Pb, występujących głównie w postaci tlenków, oraz inne składniki, poddaje się redukcji w piecu elektrycznym. Proces redukcji prowadzi się przez okres 2 do 6 godzin, utrzymując temperaturę powyżej 1300°C . Do pieca wprowadza się dodatek reduktora w postaci koksiku w ilości od 3 do 12% wagowych w stosunku do przerabianego żużla, przy czym koksik wprowadzany jest na powierzchnię żużla w sposób ciągły lub porcjami w czasie pierwszych godzin procesu z tym, że najkrótszy okres wprowadzania koksiku wynosi jedną godzinę a najdłuższy 5 godzin. Łącznie lub oddzielnie z koksikiem korzystnym jest wprowadzenie na powierzchnię żużla, kamienia wapiennego w ilości od 1 do 10% wagowych w stosunku do przerabianego żużla. Kamień wapienny wprowadza się do procesu w tym samym czasie co koksik. Dodatek kamienia wapiennego powoduje przyspieszenie redukcji związków tlenkowych metali, a przede wszystkim tlenków miedzi, głównie przez wytworzenie w łuku pieca elektrycznego węgla wapnia – karbidu, który jest bardzo silnym reduktorem. Dodatek tego materiału sprzyja szybszemu odpędzeniu ołowiu do pyłów.

Proces odmiedziowania prowadzi się przy silnym ruchu kąpieli, wywołanym powstałym pomiędzy elektrodami łukiem elektrycznym. Łuk elektryczny wytwarza się w zasadzie poprzez warstwę żużla, jednak pod koniec procesu odmiedziowania, kiedy zawartość Cu w żużlu jest niska, łuk ten może być wytworzony przez warstwę stopu metalicznego, osadzonego na trzonie pieca. Dokonuje się to przez zmianę głębokości zanurzenia elektrod w piecu. Silny ruch kąpieli w piecu wpływa korzystnie na zwiększenie szybkości redukcji związków tlenkowych metali, a także na zwiększenie stopnia odpędzenia ołowiu do pyłów.

Dla przyspieszenia procesu redukcji oraz zwiększenia stopnia odmiedziowania żużla, w czasie końcowych 0,5–2 godzin procesu odmiedziowania, wprowadza się dodatkowy reduktor, którym jest karbid w ilości od 0,2 do 2% wagowych w stosunku do ilości przerabianego żużla. Wprowadzenie karbidu w trakcie procesu odmiedziowania żużla jest operacją dodatkową, którą stosuje się w przypadkach konieczności zmniejszenia czasu redukcji związków tlenkowych metalu, lub w razie potrzeby dodatkowego obniżenia zawartości miedzi w przerobionym żużlu.

Żużel po każdym cyklu redukcji zawierający poniżej 0,5% wagowych Cu, wypuszcza się z pieca do kadzi, lub granuluje w trakcie spustu w strumieniu wody. Materiał ten zagospodarowywuje się znanymi sposobami do produkcji kruszywa twardego, do celów podszadzkowych w górnictwie i innych.

Podstawowym produktem procesu osadzonym na trzonie pieca elektrycznego jest stop metaliczny o składzie od 70 do 95% Cu, od 3 do 15% Fe, od 4 do 18% Pb, od 0,1 do 2% Zn, od 0,2 do 2% Co, od 0,1 do 2% Ni i inne składniki. Cykle spustu żużla i stopu metalicznego nie są od siebie zależne. Stop ten przerabiany jest odrębnie dla uzyskania miedzi czarnej. Pyły z procesu odmiedziowania żużla zawierające około 60% wagowych ołowiu, występującego w formie związków tlenkowych, przerabiane są odrębnie w kierunku odzysku ołowiu. Gazy z pieca elektrycznego zawierające minimalne ilości szkodliwych związków siarki, po dopaleniu zawartego w nich tlenku węgla i oczyszczeniu od pyłów, wyprowadza się do atmosfery.

Zaletą przerobu żużla tlenkowego, sposobem według wynalazku jest wyeliminowanie dodatków nasiarczających. Powoduje to, że wytworzone przy stosowaniu opracowanego sposobu gazy technologiczne nie zawierają szkodliwych związków siarki i po dopaleniu zawartego w nich tlenku węgla oraz odpyleniu są wyprowadzane do atmosfery. Dodatkową zaletą opracowanej metody jest zmniejszenie emisji związków siarki do atmosfery.

Dla lepszego zobrazowania opracowanego według wynalazku sposobu przerobu żużla tlenkowego, podaje się poniższe przykłady zastosowania tej metody.

Przykład 1. Do pieca elektrycznego zalewa się dwoma rynnami 200 ton żużla z pieca zawieszinowego, o składzie chemicznym w % wagowych: 5% Cu, 4,5% Fe, 2% Pb, 0,1% Co, 0,1% Ni, 34% SiO_2 , 12% MgO , 18% CaO , 12% Al_2O_3 , 4,6% K_2O i inne składniki. Temperatura zalewanego żużla wynosi 1300°C . Po włączeniu prądu elektrycznego do elektrod pieca, wprowadza się za pomocą kubłów załadowniczych porcjami na powierzchnię żużla koksik i kamień wapienny, w ciągu pierwszych 2 godzin po zalaniu żużla. Wielkość jednej porcji wynosi 800 kg koksiku i 200 kg kamienia wapiennego. Ilość wprowadzonego koksiku do procesu odmiedziowania wynosi łącznie 8000 kg, co stanowi 4% wagowych w stosunku do przerabianego żużla, natomiast ilość wprowadzonego kamienia wapiennego wynosi łącznie 2000 kg, co stanowi 1% w stosunku do przerabianego

żużla. Redukcję związków tlenkowych metali, przede wszystkim tlenków miedzi prowadzi się w temperaturze powyżej 1300°C w czasie 3 godzin. Piec elektryczny pracuje przy silnym ruchu kąpieli, przy czym łuk pomiędzy elektrodami pieca w czasie pierwszych 2 godzin wytwarza się poprzez warstwę żużla, a w trzeciej godzinie procesu, przez odpowiednie zanurzenie elektrod w kąpieli, poprzez warstwę stopu metalicznego. Po 3 godzinach redukcji odmiedziowany do poniżej 0,5% wagowych Cu żużel, wypuszcza się otworami spustowymi do rynien granulacyjnych. Po spuszczeniu żużla, do pieca elektrycznego zalewa się następną porcję, 200 ton żużla z pieca zawieszinowego i powtarza cykl odmiedziowania opisany powyżej. Powstały w wyniku redukcji stop metaliczny o składzie chemicznym w % wagowych: 88% Cu, 5% Pb, 4% Fe, 0,8% Co, 0,5% Ni i inne składniki gromadzi się na trzonie pieca elektrycznego i wypuszcza specjalnym otworem spustowym do kadzi, w okresach średnio co 10 cykli odmiedziowania.

Przykład II. Do pieca elektrycznego zalewa się 200 ton żużla z pieca zawieszinowego, o składzie chemicznym w % wagowych: 20% Cu, 8% Fe, 4% Pb, 0,15% Co, 0,1% Ni, 25% SiO₂, 9% MgO, 13% CaO, 8% Al₂O₃, 3% K₂O i inne składniki. Temperatura zalewanego żużla wynosi 1340°C. Po włączeniu prądu elektrycznego do elektrod pieca, wprowadza się za pomocą urządzenia transportującego, w sposób ciągły, w czasie pierwszych 2,5 godzin po zalaniu żużla, 20 ton koksiku i 10 ton kamienia wapiennego. Redukcję związków tlenkowych metali prowadzi się w temperaturze powyżej 1300°C w czasie 4 godzin. Po 3 godzinach procesu na powierzchnię żużla wprowadza się karbid w formie kawałkowej w ilości 900 kg od przerabianego żużla. Odmiedziowany do poniżej 0,5% wagowych Cu żużel, wypuszcza się z pieca i powtarza następny cykl odmiedziowania. Otrzymany w wyniku redukcji stop metaliczny o składzie chemicznym w % wagowych: 82% Cu, 7% Pb, 8% Fe, 0,5% Co, 0,4% Ni i inne składniki gromadzi się na trzonie pieca i wypuszcza do kadzi, w okresach średnio co 3 cykle odmiedziowania. Stop metaliczny może być spuszczać w trakcie procesu odmiedziowania.

Przykład III. Do pieca elektrycznego zalewa się 200 ton żużla z pieca zawieszinowego o składzie chemicznym w % wagowych: 12% Cu, 5,5% Fe, 3,5% Pb, 32% SiO₂, 10% MgO, 17% CaO, 11% Al₂O₃, 0,1% Co, 0,1% Ni, 3% K₂O i inne składniki. Temperatura zalewanego żużla wynosi 1290°C. Po włączeniu prądu elektrycznego do elektrod pieca na powierzchnię żużla wprowadza się za pomocą kubłów załadunkowych koksik i kamień wapienny w czasie pierwszych 2,5 godzin po zalaniu żużla. Wielkość jednej porcji wynosi 1000 kg koksiku i 300 kg kamienia wapiennego. Łączna ilość wprowadzonego koksiku wynosi 15 ton, natomiast kamienia wapiennego 4,5 tony. Proces redukcji prowadzi się w temperaturze powyżej 1300°C, w czasie 3,5 godzin. Łuk elektryczny pomiędzy elektrodami pieca wytwarza się w czasie całego cyklu procesu redukcji poprzez warstwę żużla. Odmiedziowany żużel zawierający do 0,5% wagowych Cu wypuszcza się z pieca i przystępuje do rozpoczęcia następnego cyklu odmiedziowania żużla z pieca zawieszinowego. Osadzony na trzonie pieca stop metaliczny o składzie chemicznym w % wagowych: 78% Cu, 8% Fe, 1% Pb, 0,4% Co, 0,3% Ni i inne składniki wypuszcza się do kadzi średnio co 4 cykle procesu odmiedziowania. Stop metaliczny może być spuszczone zarówno w trakcie procesu redukcji, jak również w czasie spustu odmiedziowanego żużla.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu żużla tlenkowego z przetopu koncentratów miedzi w piecu zawieszinowym, zawierającego wagowo od 5 do 20% Cu, od 3 do 10% Fe, od 1 do 6% Pb i inne składniki, przy czym metale te występują głównie w postaci tlenków, z n a m i e n n y t y m, że żużel poddaje się przez okres od 2 do 6 godzin redukcji w piecu elektrycznym, w temperaturze powyżej 1300°C, stosując dodatek koksiku w ilości od 3 do 12% wagowych, w stosunku do przerabianego żużla, przy czym koksik wprowadzany jest na powierzchnię żużla w sposób ciągły lub porcjami, korzystnie z kamieniem wapiennym wprowadzanym łącznie z koksikiem lub oddzielnie, w ilości od 1 do 10% wagowych w stosunku do przerabianego żużla, w czasie pierwszych godzin procesu z tym, że najkrótszy czas wprowadzania tych materiałów wynosi jedną godzinę a najdłuższy pięć godzin.

2. Sposób przerobu żużla tlenkowego z przetopu koncentratów miedzi w piecu zawieszinowym według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces odmiedziowania żużla prowadzi się przy silnym ruchu kąpieli wywołanym przez łuk elektryczny pomiędzy elektrodami pieca.

3. Sposób przerobu żużla tlenkowego z przetopu koncentratów miedzi w piecu zawieszinowym według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że w czasie końcowych 0,5 do 2,0 godzin procesu odmiedziowania na powierzchnię żużla wprowadza się karbid w ilości od 0,2 do 2% wagowych w stosunku do ilości przerabianego żużla.