



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.11.74 (P. 175990)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.76 .

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C22b 15/14

Int. Cl.² C22B 15/14

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
PRL

Twórcy wynalazku: Aleksander Bogacz, Wojciech Szklarski, Czesław Mazanek, Ryszard Chamer, Leszek Byszyński, Bożena Ziółek, Jerzy Gospoś

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska).

Sposób usuwania zanieczyszczeń metalicznych z ciekłej miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania zanieczyszczeń metalicznych z ciekłej miedzi, zwłaszcza ołowiu.

Znany jest sposób usuwania zanieczyszczeń metalicznych z ciekłej miedzi, polegający na rafinacji ogniowej. Rafinację prowadzi się w piecu anodowym przy temperaturze ciekłej miedzi w granicach od 1100°C do 1150°C. Rafinacja ta odbywa się poprzez utlenianie metali, stanowiących domieszki, mających większe powinowactwo do tlenu niż miedź, dzięki kontaktowi zanieczyszczonego stopu z tlenem powietrza, które doprowadza się lancami pod powierzchnię stopionej miedzi, w czasie dostosowanym do masy miedzi i rodzaju pieca. Ten sposób prowadzi do obniżenia zawartości metali, stanowiących zanieczyszczenia, do granicy wynikającej z prawa rozcieńczeń.

W przypadku oczyszczania miedzi z ołowiu najniższa zawartość ołowiu jaką można osiągnąć tym sposobem stanowi jeszcze około 1000 ppm. W celu uzyskania miedzi o wyższej czystości, z ciekłej miedzi, oczyszczonej sposobem ogniowym, odlewa się anody, a następnie w procesie rafinacji elektrolitycznej uzyskuje się na katodach miedź o czystości do około 99,95%. W przypadku rafinacji elektrolitycznej zawartość ołowiu w miedzi nie może przekraczać 1500 ppm; przy wyższej jego zawartości proces rafinacji jest bardzo trudny lub wręcz niemożliwy.

Z patentu polskiego nr 55670 znany jest sposób

2

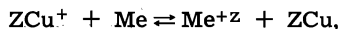
usuwania części zanieczyszczeń, głównie żelaza i antymonu przez przetapianie miedzi z czynnikiem nasiarczającym, złożonym z mieszaniny siarczku sodu lub potasu z węglanem sodu. Żużel ściąga się i prowadzi proces utleniania, w temperaturze od 1150°C do 1300°C, pozostałej ilości żelaza oraz aluminium, krzemu, fosforu i arsenu lub cynku, stosując topnik utleniający o składzie od 20 do 60% azotanu potasu, od 5 do 30% chloranu potasu, od 10 do 50% tlenku miedzi. Po ściągnięciu żużla dodaje się do stopionego metalu topnika o składzie od 20 do 60% boraksu, 20 do 60% węglanu sodu, 10 do 40% piasku oraz 5 do 20% fluorytu i całość miesza się w celu przeprowadzenia do topnika tlenków metali. Według tego samego opisu patentowego rafinację miedzi szybowej o zawartości żelaza niższej od 1,2%, a antymonu niższej od 0,3% można prowadzić przez pokrycie kąpiel topnikiem o składzie: 60% boraksu, 30% węglanu sodu i 10% chlorku sodu.

Celem sposobu według patentu nr 55670 jest usunięcie zanieczyszczeń z miedzi szybowej przy minimalnych stratach cyny, miedzi i ołowiu, dla umożliwienia zastosowania jej jako wsadu do produkcji brązów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania zanieczyszczeń metalicznych z ciekłej miedzi, utrzymywanej w granicach temperatury od 1100°C do 1150°C oraz poddawanej ciąglemu mieszaniu, w którym doprowadza się do kontaktu ciekłej miedzi

ze stopniowym żyzłem syntetycznym. Istotę wynalazku stanowi to, że stosuje się żużel syntetyczny utworzony z co najmniej podwójnego układu, złożonego z tlenku miedziawego i dwutlenku krzemu. Zależnie od składu zanieczyszczeń stosuje się żużel syntetyczny zawierający ponadto albo trójtlenek boru albo pięciotlenek fosforu albo tlenek żelazawy, tworzące z tlenkiem miedziawym i dwutlenkiem krzemu potrójne układy lub stosuje się czteroskładnikowy żużel syntetyczny, złożony z tlenku miedziawego, dwutlenku krzemu, trójtlenku boru i tlenku żelazawego.

Podczas procesu występuje samorzutnie zjawisko przechodzenia metali, stanowiących domieszki, do ciekłej fazy żużlowej, o celowo dobranym składzie chemicznym, z równoczesnym przejściem równowaznej ilości miedzi z fazy żużlowej do fazy metalicznej. Powyższy proces przebiega dzięki temu, że potencjał stopu zawierającego w nadmiarze miedź, będącą w kontakcie ze stopniowym żużłem, jest kontrolowany przez szybko zachodzącą reakcję, opisaną poniższą zależnością



przy czym poszczególne człony są symbolami mającymi niżej podane znaczenie:

ZCu^+ oznacza jony miedzi o ładunku +1 w ciekłym żużlu syntetycznym,

Me oznacza metale stanowiące domieszki w ciekłej miedzi,

Me^+ oznacza jony metali stanowiących domieszki w ciekłym żużlu syntetycznym,

ZCu oznacza miedź metaliczną.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest możliwość usunięcia zanieczyszczeń bezpośrednio z ciekłej miedzi do znacznej czystości, przy czym jest możliwe osiągnięcie zawartości ołowiu nawet poniżej 1 ppm. W przypadku, gdy stosowanie sposobu według wynalazku jest poprzedzone wstępnym oczyszczaniem miedzi w piecu anodowym, może on być prowadzony również w tym piecu. Metale stanowiące domieszki przechodzące do żużla syntetycznego, można odzyskać w stanie metalicznym znanymi metodami, zaś żużel, po uzupełnieniu wymaganymi składnikami, używać ponownie do procesu usuwania zanieczyszczeń, zgodnego z wynalazkiem.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w niżej podanych przykładach wykonania.

Przykład I. Przykład ten przedstawia sposób oczyszczania miedzi czarnej żużłem syntetycznym wytwarzanym na powierzchni stopionej miedzi. Zawartość metali stanowiących zanieczyszczenia jest następująca: ołów 3400 ppm, bismut 2 ppm, żelazo 100 ppm, cynk 12 ppm, cyna 9 ppm. Do ciekłej miedzi, utrzymywanej w temperaturze 1200°C, dodaje się dwutlenku krzemu i poddaje się miedź ciągłemu mieszanii strumieniem powietrza. Miedź utlenia się częściowo do tlenku miedziawego, który tworzy ciekły stop z dwutlenkiem krzemu.

Utlenianie powietrzem prowadzi się do czasu uzyskania żużla syntetycznego o składzie: tlenek

miedziawy 93% wagowych — dwutlenek krzemu 7% wagowych. Czas ten, przy masie miedzi około 7 ton, zawiera się w granicach od 60 minut do 120 minut, zależnie od intensywności utleniania. Na końcu procesu wytwarzania żużla, co stanowi także koniec procesu usuwania zanieczyszczeń metalicznych, stosunek masy miedzi do masy żużla wynosi 10 do 1. Po zakończonym procesie uzyskuje się następującą zawartość metali, stanowiących zanieczyszczenia: ołów 500 ppm, bismut 1,2 ppm, żelazo 39 ppm, cynk 1 ppm, cyna 3 ppm.

Przykład II. Przykład ten przedstawia sposób oczyszczania ciekłej miedzi anodowej o następującym składzie i zawartości metali, stanowiących zanieczyszczenia: srebro 1000 ppm, ołów 1000 ppm, nikiel 1000 ppm, kobalt 100 ppm. Na ciekłą miedź naprowadza się gotowy, uprzednio wytworzony żużel syntetyczny o składzie: tlenek miedziawy 93% wagowych — dwutlenek krzemu 7% wagowych i stosunku wagowym miedzi do żużla jak 1 do 1. Miedź utrzymuje się w temperaturze od 1100°C do 1150°C i miesza się w czasie nie krótszym od 30 minut. Po zakończonym oczyszczaniu zawartość zanieczyszczeń w miedzi przedstawia się następująco: srebro 1000 ppm, ołów 10 ppm, nikiel 1 ppm, kobalt 0 ppm.

Przykład III. Przykład ten przedstawia sposób oczyszczania miedzi czarnej, której główne zanieczyszczenia stanowią ołów o zawartości 3800 ppm i nikiel o zawartości 1500 ppm, wieloskładnikowym żużłem syntetycznym, który wytwarza się na powierzchni miedzi. 200 kg miedzi czarnej miesza się z 40 kg odpadów szkła borowego o składzie: dwutlenek krzemu 68,2% wagowych, tlenek sodu 8,9% wagowych, tlenek potasu 8,5% wagowych, tlenek baru 2,9% wagowych, trójtlenek baru 10,5% wagowych, tlenek arsenawy 1% wagowy oraz dodaje się 35 kg dwutlenku krzemu. Przez ciekłą miedź przedmucha się powietrze za pośrednictwem rurek żelaznych i spala się 20 kg tych rurek oraz powoduje przejście żelaza w postaci utlenionej do ciekłego żużla.

W momencie zakończenia procesu wytworzony żużel ma następujący skład: tlenek miedziawy 4,3% wagowych, dwutlenek krzemu 26,3% wagowych, tlenek żelazawy 63,0% wagowych, trójtlenek boru 1,8% wagowych, tlenek arsenawy 0,2% wagowych, tlenek ołowiu 1,3% wagowych oraz reszta złożona z tlenku sodu, tlenku potasu i tlenku baru w łącznej ilości 3,1% wagowych. Przez cały czas temperaturę miedzi utrzymuje się w granicach od 1100°C do 1150°C, przy czym proces trwa około 60 minut. Po zakończeniu procesu zanieczyszczenia w miedzi wynoszą: ołów 650 ppm, nikiel 700 ppm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania zanieczyszczeń metalicznych z ciekłej miedzi, utrzymywanej w granicach temperatury od 1100°C do 1150°C oraz poddawanej ciągłemu mieszanii, w którym doprowadza się do kontaktu ciekłej miedzi ze stopionym żużłem syntetycznym, **znamienny tym**, że stosuje się żużel syntetyczny utworzony z co najmniej podwójnego układu, złożonego z tlenku miedziawego i dwutlenku krzemu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się żużel syntetyczny, zawierający trójtlenek boru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się żużel syntetyczny, zawierający pięciotlenek fosforu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się żużel syntetyczny, zawierający tlenek żelazawy.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się żużel syntetyczny, zawierający trójtlenek boru.