



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.12.74 (P. 176347)

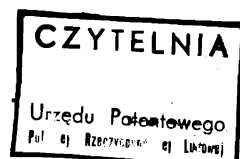
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.76

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1978

MKP C22b 15/06

Int. Cl.²
C22B 15/06



Twórcy wynalazku: Stanisław Sędzik, Stanisław Musiał, Jerzy Żydek,
Józef Gargul, Wojciech Cis, Stanisław Nikolin, Ma-
rian Warmuz, Witold Grabowski

Uprawniony z patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi, Lubin (Pol-
ska)

Sposób świeżenia bogatych kamieni miedziowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób świeżenia bogatych kamieni miedziowych, zwłaszcza kamieni zawierających powyżej 63% miedzi, w znanych konwertorach.

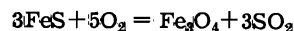
Świeżenie bogatych kamieni miedziowych zawierających 60% miedzi związane jest z trudnościami technologicznymi w ożużlowaniu żelaza utlenionego w I okresie. Występuje także ograniczona możliwość przetopu odpadów technologicznych i innych materiałów miedzianych, które ze względu na skład chemiczny i technologię procesu mogą być przerabiane tylko w I okresie procesu konwertorowego. Trudności te wynikają z niedostatecznej ilości składników energetycznych zawartych w bogatych kamieniach miedziowych. Bogate kamienie miedziowe odznaczają się niską zawartością siarczku żelaza, który w I okresie świeżenia jest zasadniczym, chemicznym źródłem energii. Niska zawartość siarczku żelaza w kamieniu miedziowym jest pierwotną przyczyną trudności jakie występują podczas procesu rozpuszczania się materiału żużłotwórczego i jego reakcji z tlenkami żelaza w procesie konwertowania.

Do czynników niesprzyjających prawidłowemu przebiegowi reakcji tworzenia się fajalitu należy również zaliczyć powszechnie praktykowany sposób wprowadzania materiałów żużłotwórczych w postaci kawałkowatego kwarcytu — poprzez gardziel lub w postaci piasku — przy pomocy puszkii Garra. W obu przypadkach materiał żużłotwórczy

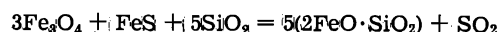
2

wprowadzany jest na powierzchnię kąpielii podczas gdy utlenianie żelaza zachodzi pod powierzchnią kąpielii w strefie zanurzonych dysz. Wyżej wymienione niedomagania w procesie świeżenia bogatych kamieni miedziowych sprzyjają reakcji utleniania się żelaza do wyższych tlenków, to jest do magnetytu Fe_3O_4 .

Magnetyt, ze względu na swoje właściwości fizyko-chemiczne, jest źródłem zaburzeń w normalnym biegu procesu, objawiających się powstawaniem trudno topliwego żużla i narostów, a także zwiększoną zawartością miedzi w żużlu konwertorowym. Typowy przebieg I okresu świeżenia kamieni miedziowych powszechnie przerabianych w konwertorach przemysłowych jest następujący. W początkowej fazie I okresu świeżenia, wobec niskiej temperatury kąpielii oraz braku aktywnej krzemionki zachodzi przede wszystkim reakcja utleniania żelaza do magnetytu, zgodnie z równaniem:

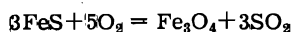


Reakcja ta jest egzotermiczna i w miarę jej przebiegu następuje wzrost temperatury kąpielii oraz uaktywnienie krzemionki pochodzącej z materiału żużłotwórczego. Z chwilą gdy temperatura kąpielii przekroczy około 1200°C dochodzi do zapoczątkowania wydajnego przebiegu podstawowej reakcji żużłotwórczej:

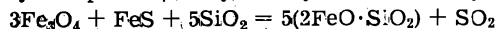


Reakcja ta jest endotermiczna, zachodzi z pobraniem ciepła z kąpielii i jej dalszy postęp uwarun-

kowany jest dopływem odpowiednich ilości ciepła oraz obecnością siarczku żelaza i aktywnej krzemionki. Jak wynika z tej reakcji wytworzony już wcześniej i wytwarzający się dalej magnetyt ulega redukcji do tlenku żelazawego, który tworzy z krzemionką rzadkopłynny żużel fajalitowy. Podczas świeżenia bogatych kamieni miedziowych, w wyniku niewielkiej zawartości siarczku żelaza, który prawie całkowicie zużywa się w reakcji:



wydajność podstawowej reakcji żużłotwórczej

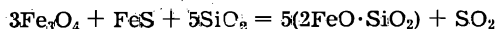


jest niewielka, w rezultacie czego dochodzi do wytworzenia w konwertorze dużych ilości magnetytu, będącego źródłem poważnych zaburzeń procesu świeżenia. Znane i stosowane dotychczas sposoby świeżenia takich kamieni miedziowych polegają na dostarczaniu w I okresie dodatkowych ilości ciepła poprzez opalanie konwertorów przy pomocy specjalnie zainstalowanych palników pyłem węglowym, mazutem lub palnym gazem. Sposoby te związane są z dużymi niedogodnościami technicznymi w obsłudze konwertorów, a ich skuteczność w zapobieganiu reakcji tworzenia się magnetytu jest ograniczona, o czym świadczą wysokie zawartości miedzi w żużłach powstających przy przerobieniu bogatych kamieni miedziowych. Świeżenie wymienionym sposobem kamieni zawierających powyżej 63% miedzi nie jest w ogóle stosowane. W przypadku, gdy z naturalnego składu koncentratu wynika możliwość otrzymania kamienia zawierającego powyżej 63% Cu wprowadza się do koncentratu piryt, w wyniku czego otrzymuje się uboższy kamień. Sposób ten obarczony jest licznymi wadami, z których najistotniejszymi są: zwiększenie masy przerabianych materiałów, obniżenie zdolności produkcyjnej agregatów hutniczych oraz wzrost kosztów jednostkowych produkcji.

Po wielu doświadczeniach i próbach okazało się, że można konwertorować bogate kamienie miedziowe stosując odpowiednie materiały redukujące wyższe tlenki żelaza. Sposób według wynalazku polega na wprowadzaniu do płynnego kamienia miedziowego wraz z materiałem żużłotwórczym materiału redukcyjno-egzotermicznego w postaci stopu żelaza z krzemem. Materiał ten wprowadza się przed przystąpieniem do operacji świeżenia kamienia miedziowego lub w początkowej fazie I okresu świeżenia. Ilość krzemu podawana w postaci żelazostopu zawiera się w granicach od 0,1 do 1,1% wagowych w stosunku do masy kamienia. Jest korzystne, aby jako materiał redukcyjno-egzotermiczny stosować mieszaninę niskoprocentowego żelazokrzemu, o ciężarze właściwym równym lub wyższym od ciężaru właściwego kamienia miedziowego, oraz żelazokrzemu wysokoprocentowego zawierającego powyżej 60% wagowych krzemu. Proporcja mieszaniny zależna jest od wielkości średniej zawartości krzemu w mieszaninie, która winna zawierać się w przedziale od 50 do 85% wagowych w stosunku do ciężaru mieszaniny. Dodatek niskoprocentowego żelazokrzemu powinien mieć uziarnienie od 1 do 10 mm.

W przedstawionym sposobie świeżenia bogatych kamieni miedziowych uzyskuje się szybki przyrost

temperatury już w początkowych minutach procesu, ponieważ zawarty w żelazostopie krzem odznacza się w stosunku do tlenu o wiele wyższym powinowactwem chemicznym niż siarczki żelaza — w reakcji utleniania wydziela 6 razy więcej ciepła niż siarczki żelaza — w przeliczeniu na 1 kg substancji czystej. Tworząca się już w pierwszych minutach procesu krzemionka w statu nascendi, pochodząca z reakcji utleniania krzemu, odznacza się bardzo wysoką aktywnością. Dlatego też podstawowa reakcja żużłotwórcza:



przebiega od samego początku pierwszego okresu, przy czym biorący w niej udział siarczki żelaza jest częściowo zastępowany przez żelazo i krzem pochodzący z żelazostopu. W wyniku takiego przebiegu I okresu procesu świeżenia, zawarte w kamieniu żelazo tworzy z krzemionką żużel fajalitowy, dzięki czemu unika się nagromadzenia w żużlu konwertorowym większych ilości magnetytu. Ma to zasadnicze znaczenie dla bezakłócnego przebiegu procesu oraz uzysku miedzi konwertorowej. Natomiast ciepły i wyrównany bieg konwertora umożliwia roztapianie w I okresie odpadów miedzionośnych, co pozwala na częściowe wykorzystanie ciepła fizycznego zawartego w żużlu konwertorowym. Dodatkowym efektem zastosowania proponowanej metody świeżenia jest także zmniejszenie uciążliwości obsługi strefy dysz i postojów międzyoperacyjnych powodowanych zarastaniem dysz i systemu odciągu gazów.

Sposób według wynalazku jest dokładnie przedstawiony w przykładach wykonania dla różnych warunków pracy konwertorów.

Przykład I. Do konwertora o pojemności nominalnej 80 ton posiadającego nową wymurówkę wprowadzono w pięciu porcjach po około 17 ton płynnego kamienia miedziowego zawierającego około 63% miedzi i 10% żelaza. Temperatura wymurówki w czasie zalewania pierwszej porcji kamienia wynosiła około 800°C. Po zalaniu pierwszej porcji kamienia wprowadzono do konwertora wraz z odpowiednią częścią materiału żużłotwórczego całą porcję żelazokrzemu przewidzianą dla 85 ton kamienia, to znaczy 102 kg żelazokrzemu 42% oraz 53 kg żelazokrzemu 80%. Materiał żużłotwórczy o uziarnieniu od 1 do 5 mm zawierał krzemionkę SiO_2 w ilości 95%. Po zalaniu czwartej porcji kamienia włączono dmuch i ustawiono konwertor w położeniu pracy. Po upływie około 5 minut do konwertora zalano piątą porcję kamienia i nie wyłączając dmuchu dodano porcjami przez około 20 minut pozostałą część materiału żużłotwórczego. Świeżenie kontynuowano do czasu pojawienia się białego matu. Kończąc I okres świeżenia zlanego z konwertora żużel, po czym przystąpiono do II okresu świeżenia kamienia miedziowego prowadzonego znanym sposobem.

Przykład II. Jak w przykładzie I wprowadzono do konwertora w 5 porcjach około 85 ton płynnego kamienia miedziowego o identycznym składzie dodając odpowiednie ilości materiału żużłotwórczego. Żelazokrzem w postaci mieszaniny 102 kg żelazokrzemu 40% i 100 kg żelazokrzemu 82% wprowadzono do konwertora po wlaniu czwar-

tej porcji kamienia miedziowego. Następnie rozpoczęto świeżenie. Po upływie około 30 minut od momentu zalania piątej porcji kamienia wprowadzono do konwertora około 2 tony zimnych dodatków w postaci kawałków stałego kamienia miedziowego zawierającego około 63% Cu i 10% Fe. Następnie dodano wyliczoną porcję materiału żużłotwórczego zawierającego około 95% SiO₂ i kontynuowano proces świeżenia w sposób opisany w przykładzie I.

Przykład III. Do konwertora o pojemności 80 ton, którego wymurówka była zużyta w 30%, wprowadzono w pięciu porcjach około 85 ton kamienia miedziowego. Kamień miedziowy zawierał, 75% miedzi. Temperatura wymurówki w momencie zalewania pierwszej porcji kamienia wynosiła 600°C. Po zalaniu pierwszej porcji kamienia wprowadzono do konwertora wraz z wyliczoną ilością materiału żużłotwórczego całą porcję żelazokrzemu przewidzianą dla 85 ton kamienia. Łącznie wprowadzono 1200 kg mieszaniny żelazokrzemu zawierającego średnio 77% SiO₂, w tym około 200 kg żelazokrzemu 50% i około 1000 kg żelazokrzemu 82%. Po wleciu czwartej porcji kamienia rozpoczęto świeżenie kamienia, a następnie dolano piątą porcję kamienia miedziowego bez wyłączenia powietrza technologicznego. Po upływie około 15 minut od momentu rozpoczęcia świeżenia wprowadzono zimne dodatki w postaci stałego kamienia zawierającego 70% Cu w ilości około 10 ton oraz wyliczoną ilość materiału żużłotwórczego w postaci piasku, niezbędną do ożużlowania żelaza zawartego w zimnych dodatkach.

Zastosowanie przedstawionej metody świeżenia bogatych kamieni miedziowych pozwoli na uzyskanie takich efektów techniczno-technologicznych jak: możliwość przerobu bogatych kamieni miedziowych, a zwłaszcza nieprzerabianych dotychczas w hutnictwie miedzi kamieni zawierających

powyżej 63% Cu, wyeliminowanie pirytu jako dodatku zubożającego kamień miedziowy, zmniejszenie emisji SO₂ do otoczenia w związku z wyeliminowaniem pirytu, poprawę uzysku miedzi konwertorowej, zmniejszenie uciążliwości obsługi konwertorów oraz postojów międzyoperacyjnych powodowanych zarastaniem systemu odciągu gazów oraz dysz.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób świeżenia bogatych kamieni miedziowych w znanych konwertorach przemysłowych, zwłaszcza kamieni zawierających powyżej 63% miedzi, **znamienny tym**, że przed przystąpieniem do świeżenia lub w początkowej fazie I okresu świeżenia wprowadza się do płynnego kamienia miedziowego materiały żużłotwórcze wraz z dodatkiem materiału redukcyjno-egzotermicznego w postaci stopu żelaza z krzemem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do płynnego kamienia miedziowego dodaje się krzem w postaci żelazokrzemu w ilości od 0,1 do 1,1% wagowych w stosunku do masy kamienia miedziowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiał redukcyjno-egzotermiczny stosuje się mieszaninę niskoprocentowego żelazokrzemu o ciężarze właściwym równym lub wyższym od ciężaru właściwego kamienia miedziowego oraz żelazokrzemu wysokoprocentowego zawierającego powyżej 60% wagowych krzemu w takich proporcjach, aby średnia zawartość krzemu w mieszaninie mieściła się w przedziale od 50 do 85% wagowych w stosunku do ciężaru mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodawany do kamienia miedziowego niskoprocentowy żelazokrzem stosuje się w postaci drobnej frakcji o uziarnieniu od 1 do 10 mm.