



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

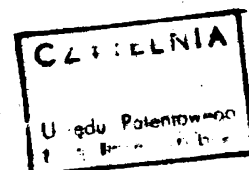
Zgłoszono: 15.12.77 (P. 202971)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1982

Int. Cl.²
C22B 15/14



Twórcy wynalazku: Leszek Judycki, Tadeusz Ciosek, Adam Łukasik, Roman Nitka, Stanisław Musiał, Seweryn Pluciński, Lucjan Pierewicz, Zbigniew Śmieszek, Stefan Szeibel, Rufin Uszok, Jerzy Stec, Grażyna Martuła

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

Sposób odtleniania miedzi i jej stopów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odtleniania miedzi lub jej stopów w piecu przemysłowym, zwłaszcza w stacjonarnym lub obrotowym piecu anodowym.

W praktyce hutniczej od dawna znany i stosowany jest sposób odtleniania miedzi przez tak zwane „żerdziowanie”, polegający na wprowadzaniu do płynnej kąpieli pni drzew liściastych. W wyniku działania wysokiej temperatury z drewna zostają odpędzone części lotne i wilgoć, powodując tworzenie się czynników redukcyjnych i silnie turbulentne mieszanie kąpieli.

Znany jest z opisu patentowego USA nr 2 989 397 sposób odtleniania miedzi za pomocą reduktora gazowego, uzyskiwanego przez poddanie gazu ziemnego konwersji w osobnym reaktorze w obecności katalizatora. Stosowanie tego sposobu wymaga wysokich nakładów inwestycyjnych i jest kłopotliwe w eksploatacji.

Inny sposób odtleniania miedzi, znany z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 281 261, polega na wprowadzaniu do płynnej miedzi mieszaniny wysokometanowego gazu ziemnego i pary wodnej tak, aby w płynnej miedzi odbywała się zarówno konwersja metanu i pary wodnej z tworzeniem tlenku węgla i wodoru, jak też redukcja tlenku miedziowego za pomocą tak wytworzonych reduktorów. W celu ułatwienia przebiegu procesów konwersji metanu i redukcji tlenku miedziowego, mieszaninę wysokometanowego gazu i pary wodnej

2

wprowadza się pod ciśnieniem 0,31—0,8 MPa na głębokości 0,7—0,9 m pod zwierciadłem płynnej miedzi.

Mimo tak ekstremalnych parametrów wtrysku mieszaniny uzyskiwano niezadowalający stopień wykorzystania metanu jako reduktora i stosunkowo znaczny czas trwania redukcji.

Zgodnie z wynalazkiem proces odtleniania miedzi i jej stopów przez redukcję rozpuszczonego w niej tlenku miedziowego prowadzony w piecu przemysłowym, zwłaszcza w stacjonarnym lub obrotowym piecu anodowym, polega na tym, że do kąpieli metalu oprócz gazów redukcyjnych wprowadza się dodatkowo gazy obojętne, uprzednio zmieszane z gazami redukcyjnymi.

Dodatek obojętnych składników gazowych do składników redukcyjnych i wprowadzanie ich pod odpowiednim ciśnieniem do kąpieli metalu pozwala, przy zapewnieniu wysokiej dyspersji fazy gazowej w płynnym metalu, uzyskać dla określonego natężenia składników redukcyjnych żądane głębokości penetracji tych składników w głąb płynnego metalu. Składnikami redukującymi zawartymi w mieszaninie gazów mogą być tlenek węgla, wodór, metan, propan, butan lub ich mieszaniny z dodatkiem lub bez dodatku pary wodnej, a także gaz ziemny niereformowany lub mieszanina gazu ziemnego i pary wodnej poddana uprzednio lub nie poddana konwersji w obecności katalizatora. Jako gazy obojętne nie uczestniczące w

przemianach chemicznych zachodzących w obrębie kąpieli metalu stosuje się w szczególności azot lub argon.

Udział gazów obojętnych w ogólnej ilości mieszaniny gazowej niosącej składniki redukcyjne, który ma zapewnić dostateczną dynamikę strumienia tej mieszaniny i zarazem warunki intensywnej wymiany masy między fazą gazową zawierającą składniki redukcyjne a fazą ciekłą metalu, ustala się w zależności od rodzaju użytego składnika redukcyjnego. Udział składników obojętnych, przy stosowaniu tlenku węgla jako składnika redukcyjnego, wynosi 5—25% objętościowych, przy stosowaniu wodoru — 5—25% objętościowych, metanu i pary wodnej — 10—40% objętościowych, propanu i pary wodnej — 10—50% objętościowych, a butanu i pary wodnej — 10—50% objętościowych.

Możliwe jest również, zgodnie z wynalazkiem, zastosowanie jako mieszaniny gazów redukcyjnych i obojętnych zaazotowanego gazu ziemnego, który w odróżnieniu od zwykle spotykanych wysokometanowych gazów ziemnych zawiera obok metanu znaczne ilości azotu. Zaazotowane gazy ziemne zawierają, w zależności od ich pochodzenia, 40—80% objętościowych metanu oraz 20—60% objętościowych azotu przy nieznacznym udziale innych gazów obojętnych.

Zaazotowany gaz ziemny jest zatem nośnikiem gazu obojętnego, którego obecność w mieszaninie gazów wprowadzanych do kąpieli jest niezbędna dla zapewnienia wysokiej intensywności procesów wymiany masy. Korzystnie jest przed wprowadzeniem gazu ziemnego podgrzać go do temperatury nie przekraczającej 650°C.

Mieszaninę gazów redukcyjnych i obojętnych wprowadza się pod powierzchnię kąpieli metalu pod ciśnieniem P_1 , którego wartość mierzona tuż przed otworem wylotowym, ustala się według wzoru:

$$P_1 \geq K \frac{0,088 h + P_0}{\beta}$$

gdzie:

h — głębokość zanurzenia otworu wylotowego lub osi dyszy mierzona od zwierciadła płynnego metalu (m)

P_0 — ciśnienie otoczenia (MPa)

$$\beta = \left(\frac{2}{x+1} \right)^{\frac{x}{x-1}} \times \text{wykładnik adiabaty}$$

K — współczynnik uzależniony od rodzaju pieca, który dla stacjonarnych pieców anodowych wynosi korzystnie 1,1—1,3, a dla obrotowych pieców anodowych wynosi korzystnie 1,25—1,55.

Sposób według wynalazku pozwala jednocześnie spełnić wszystkie warunki wysokiej intensywności wymiany masy między fazą gazową zawierającą składniki redukcyjne a rozpuszczonym w kąpieli metalu tlenkiem miedziawym, a tym samym uzyskać wysoki stopień odtlwienia metalu przy optymalnym wykorzystaniu czynnika redukcyjnego w stosunkowo krótkim czasie.

Poniższe przykłady bliżej wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Do doświadczalnego obrotowego pieca anodowego, w którym przeprowadza się redukcję 3 ton miedzi doprowadza się mieszaninę gazu redukcyjnego i obojętnego, którą stanowi tlenek węgla i azot.

Udział objętościowy tlenku węgla wynosi 80%, a udział objętościowy azotu 20%. Mieszaninę tę wprowadza się pod powierzchnię metalu za pomocą dyszy na głębokość 0,25 m od lustra kąpieli i wtryskuje pod ciśnieniem obliczonym zgodnie z zależnością:

$$P_1 \geq K \frac{0,088 h + P_0}{\beta}$$

gdzie:

h — głębokość zanurzenia dyszy, $h=0,25$ m

P_0 — ciśnienie otoczenia, $P_0=0,1$ MPa

β dla użytej mieszaniny wynosi 0,53

K przyjęto 1,3

$$P_1 \geq 1,3 \frac{0,088 \cdot 0,25 + 0,1}{0,53}$$

$$P_1 = 0,3 \text{ MPa}$$

Ciśnienie to utrzymywane jest na stałym poziomie w czasie trwania procesu redukcji. Natężenie przepływu mieszaniny redukcyjnej wynosi 17—17,5 m³/h. W wyniku tak prowadzonego procesu redukcji zawartość tlenu w miedzi zmniejszyła się średnio z 0,8% wagowych do 0,05% wagowych w czasie około 200 minut.

Przykład II. Do doświadczalnego pieca anodowego, w którym przeprowadza się redukcję miedzi doprowadza się mieszaninę gazu redukcyjnego i obojętnego, którą stanowi wodor i azot. Udział objętościowy wodoru wynosi 75%, a udział objętościowy azotu 25%. Mieszaninę tę wprowadza się pod powierzchnię metalu na głębokości 0,3 m. Ciśnienie na wlocie do dyszy wynosi 0,3 MPa, utrzymywane jest na stałym poziomie w czasie trwania procesu redukcji.

Natężenie przepływu mieszaniny redukcyjnej wynosi 18—18,5 m³/h. W wyniku tak przeprowadzonego procesu redukcyjnego uzyskuje się obniżenie zawartości tlenu w miedzi z 0,8% wagowych do 0,05% wagowych średnio w czasie 120 minut.

Przykład III. Do doświadczalnego obrotowego pieca anodowego, w którym przeprowadza się redukcję 3 ton miedzi doprowadza się mieszaninę gazu redukcyjnego i obojętnego, którą stanowi metan i azot.

Udział objętościowy CH₄ wynosi 75%, a udział objętościowy N₂ wynosi 25%. Mieszaninę tę w ilości 16—17 m³/h wprowadza się pod powierzchnię metalu za pomocą dyszy na głębokości 0,25 m od lustra kąpieli i wtryskuje pod ciśnieniem obliczonym zgodnie z zależnością:

$$P_1 \geq 1,3 \frac{0,088 \cdot 0,25 + 0,1}{0,54}$$

$$P_1 = 0,294 \text{ MPa}$$

Ciśnienie to utrzymywane jest na stałym poziomie w czasie trwania procesu redukcji.

Analiza próbek miedzi przeprowadzona metodą

topienia redukcyjnego wykazała, że zawartość tlenu w miedzi w wyniku redukcji zmniejszyła się średnio z 0,8‰ do 0,05‰ wagowych w czasie średnio 180 minut.

Przykład IV. Do doświadczalnego pieca anodowego, w którym przeprowadza się redukcję miedzi doprowadza się mieszaninę gazu redukcyjnego i obojętnego, którą stanowi propan z parą wodną i azot. Udział objętościowy propanu z parą wodną wynosi 55%, a azotu 45%. Stosunek masowy pary wodnej do propanu wynosi 1,25 : 1.

Para wodna wykorzystana do utworzenia mieszaniny posiada parametry $P=0,4$ MPa, $t=200-230^{\circ}\text{C}$. Mieszaninę tę wprowadza się pod powierzchnię metalu podobnie jak w przykładzie 2. Ciśnienie na wlocie do dyszy obliczono zgodnie z zależnością:

$$P_1 \geq 1,3 \frac{0,088 \cdot 0,3 + 0,1}{0,53}$$

$$P_1 = 0,31 \text{ MPa}$$

utrzymywane jest na stałym poziomie w czasie trwania procesu redukcji. Natężenie przepływu mieszaniny redukcyjnej wynosi 17—17,5 m³/h. W wyniku tak przeprowadzonego procesu redukcji uzyskuje się obniżenie zawartości tlenu w miedzi z 0,8‰ wagowych do 0,05‰ wagowych średnio w czasie 150 minut.

Przykład V. Do doświadczalnego pieca anodowego, w którym przeprowadza się mieszaninę gazu redukcyjnego i obojętnego, którą stanowi butan z parą wodną i argon. Udział objętościowy butanu z parą wodną wynosi 50% i argonu 50%.

Stosunek masowy pary wodnej do butanu wynosi 1,10 : 1. Para wodna wykorzystana do utworzenia mieszaniny posiada parametry $p=0,4$ MPa, $t=200-230^{\circ}\text{C}$. Mieszaninę tę wprowadza się pod powierzchnię metalu na głębokości 0,25 m i wtryskuje pod ciśnieniem obliczonym zgodnie z zależnością:

$$P_1 \geq 1,3 \frac{0,088 \cdot 0,25 + 0,1}{0,54}$$

$$P_1 = 0,295 \text{ MPa}$$

Ciśnienie to utrzymywane jest na stałym poziomie w czasie trwania procesu redukcji. Natężenie przepływu mieszaniny redukcyjnej wynosi 18,5—19,0 m³/h. W wyniku tak prowadzonego procesu uzyskuje się obniżenie zawartości tlenu w miedzi z 0,8‰ wagowych do 0,05‰ wagowych średnio w czasie 150 minut.

Przykład VI. Do doświadczalnego pieca anodowego, w którym przeprowadza się redukcję 3 ton miedzi doprowadza się mieszaninę gazów redukcyjnych i gazu obojętnego, którą stanowią metan i propan z parą wodną oraz argon.

Udział objętościowy metanu i propanu z parą wodną wynosi 60% a argonu 40%. Stosunek masowy pary wodnej do propanu do metanu wynosi 4,5 : 2,75 : 1, a pary wodnej do sumy propanu i metanu 1,2 : 1. Para wodna wykorzystana do utworzenia mieszaniny posiada parametry $P=0,4$ MPa, $t=280-300^{\circ}\text{C}$. Ciśnienie na wlocie do dyszy obliczone zgodnie z zależnością:

$$P_1 \geq 1,3 \frac{0,088 \cdot 0,25 + 0,1}{0,53}$$

$$P_1 = 0,3 \text{ MPa}$$

utrzymywane jest na stałym poziomie w czasie trwania procesu redukcji. Natężenie przepływu mieszaniny redukcyjnej wynosi 18,0—18,5 m³/h.

Przykład VII. Do doświadczalnego obrotowego pieca anodowego, w którym przeprowadza się redukcję 3 ton miedzi doprowadza się mieszaninę zaazotowanego gazu ziemnego o zawartości azotu 25% objętościowo podgrzanego do temperatury ok. 150°C i pary wodnej o parametrach $p=0,2$ MPa, $t=180-190^{\circ}\text{C}$. Mieszaninę tę w ilości ~15 m³/h (przy czym stosunek pary wodnej do gazu ziemnego wynosi 1 : 1) wprowadza się pod powierzchnię metalu na głębokości 0,25 m. Ciśnienie na wlocie do dyszy obliczone zgodnie z zależnością:

$$P_1 \geq 1,3 \frac{0,088 \cdot 0,25 + 0,1}{0,54}$$

$$P_1 = 0,295 \text{ MPa}$$

utrzymywane jest na stałym poziomie w czasie trwania procesu redukcji.

Analiza próbek miedzi przeprowadzona metodą topienia redukcyjnego wykazała, że zawartość tlenu w miedzi w wyniku redukcji zmniejszyła się średnio z 0,7‰ wagowych do 0,05‰ wagowych w czasie średnio 130 minut.

Przykład VIII. Do stacjonarnego pieca anodowego, w którym przeprowadza się redukcję 180 ton miedzi doprowadza się mieszaninę zaazotowanego gazu ziemnego, o zawartości azotu 25% objętościowych, podgrzanego do temperatury 650°C oraz pary wodnej o parametrach $p=0,6$ MPa, $t=650^{\circ}\text{C}$. Stosunek masowy pary wodnej do gazu ziemnego zaazotowanego wynosi 1 : 1.

Mieszaninę tę wprowadza się pod powierzchnię metalu za pomocą dysz na głębokości 0,45 m od lustra kąpieli i wtryskuje pod ciśnieniem obliczonym zgodnie z zależnością:

$$P_1 \geq 1,25 \frac{0,088 \cdot 0,45 + 0,1}{0,53}$$

$$P_1 = 0,33 \text{ MPa}$$

Ciśnienie powyższe utrzymywane jest na stałym poziomie w czasie trwania procesu redukcji. Natężenie przepływu mieszaniny redukcyjnej wynosi 5—6 m³/h·tCu. W wyniku tak prowadzonego procesu redukcji zawartość tlenu w miedzi obniżyła się z 0,65‰ wagowych do 0,05‰ wagowych w czasie około 5 godzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odtleniania miedzi i jej stopów przez redukcję rozpuszczonego w niej tlenku miedziowego w piecu przemysłowym, zwłaszcza w stacjonarnym lub obrotowym piecu anodowym, polegający na wprowadzaniu do kąpieli metalu pod jej powierzchnię gazów zawierających składniki redukcyjne, **znamienny tym**, że do kąpieli metalu

wprowadza się dodatkowo gazy obojętne uprzednio zmieszane z gazami redukcyjnymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gazy redukcyjne stosuje się jeden z gazów takich jak tlenek węgla, wodór, metan, propan, butan lub ich mieszaniny z dodatkiem lub bez dodatku pary wodnej, a jako gaz obojętny stosuje się w szczególności azot lub argon.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że udział gazów obojętnych w mieszaninie gazów redukcyjnych i obojętnych, uzależniony od rodzaju użytego składnika redukcyjnego, utrzymuje się w granicach 5—50% objętościowych, przy czym dla

tlenku węgla jako składnika redukcyjnego udział ten wynosi korzystnie 5—25% objętościowych, wodoru 5—25% objętościowych, metanu i pary wodnej 10—40% objętościowych, propanu i pary wodnej 10—50% objętościowych, butanu i pary wodnej 10—50% objętościowych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mieszaninę gazów redukcyjnych i obojętnych stosuje się zaazotowany gaz ziemny o zawartości azotu 20—60% objętościowych z dodatkiem lub bez dodatku pary wodnej, przy czym korzystnie podgrzewa się go do temperatury nie przekraczającej 650°C.