



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA**  
*im. Stanisława Staszica*  
*w Krakowie*

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I  
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



## **Metalurgia Metali Nieżelaznych**

### **Wykład 2**

**Autorzy:**

**prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz**

**prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki**

**dr inż. Paweł Drożdż**

**dr inż. Ryszard Stachura**

## **Własności fizyczne miedzi (1)**

<b>Liczba atomowa</b>	<b>29</b>
<b>Ciężar atomowy</b>	<b>63.546</b>
<b>Gęstość (300 K)</b>	<b><math>8.96 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}</math></b>
<b>Gęstość (1356 K)</b>	<b><math>7.94 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}</math></b>
<b>Temperatura topnienia</b>	<b>1356 K</b>
<b>Temperatura wrzenia</b>	<b>2868 K</b>
<b>Napięcie powierzchniowe (1356 K)</b>	<b>1330 mN/m</b>
<b>Lepkość</b>	<b>3.47 mPa·s</b>

## **Własności fizyczne miedzi (2)**

<b>Przewodnictwo elektryczne (293 K)</b>	<b>58 MS·m<sup>-1</sup></b>
<b>Przewodność cieplna</b>	<b>394 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></b>
<b>Moduł sprężystości (293 K)</b>	<b>100 – 120 GPa</b>
<b>Wytrzymałość na rozciąganie (293 K)</b>	<b>200 – 250 MPa</b>
<b>Wydłużenie (293 K)</b>	<b>30 – 40 %</b>
<b>Twardość (293 K)</b>	<b>40 – 50 HB</b>

**Zastosowanie miedzi:**

**W postaci czystej (lub z niewielką ilością dodatków)**

- **Przewody elektryczne**
- **Rury na przewody grzejne**
- **Blachy i folie**
- **Obwody drukowane**

**W postaci stopów:**

- **Mosiądze**
- **Brązy**
- **Brązy aluminiowe**
- **Stopy miedź – nikiel**
- **Brązy krzemowe, berylowe**

*Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 2.*

**Produkcja miedzi (tys. ton)**

<b>USA</b>	<b>1710</b>	<b>Kazachstan</b>	<b>336</b>
<b>Chile</b>	<b>1403</b>	<b>Niemcy</b>	<b>330</b>
<b>Japonia</b>	<b>1303</b>	<b>Hiszpania</b>	<b>330</b>
<b>Chiny</b>	<b>667</b>	<b>Korea Płd.</b>	<b>295</b>
<b>Rosja</b>	<b>630</b>	<b>Zambia</b>	<b>255</b>
<b>Kanada</b>	<b>624</b>	<b>Australia</b>	<b>238</b>
<b>Polska</b>	<b>487</b>	<b>Filipiny</b>	<b>198</b>
<b>Meksyk</b>	<b>369</b>	<b>Brazylia</b>	<b>180</b>
<b>Peru</b>	<b>352</b>	<b>Finlandia</b>	<b>156</b>

## **Minerały miedzi**

<b>Nazwa</b>	<b>Zw. chem.</b>	<b>Układ krystal.</b>	<b>Barwa</b>	<b>% Cu</b>
<b>Chalkozyn</b>	<b><math>\text{Cu}_2\text{S}</math></b>	<b>Rombowy</b>	<b>Ciemnoszara</b>	<b>79.8</b>
<b>Kowelin</b>	<b><math>\text{CuS}</math></b>	<b>Heksagonalny</b>	<b>Niebieska</b>	<b>66.5</b>
<b>Digenit</b>	<b><math>\text{Cu}_9\text{S}_5</math></b>	<b>Regularny</b>	<b>Szaroniebieska</b>	<b>78.1</b>
<b>Bornit</b>	<b><math>\text{Cu}_5\text{FeS}_4</math></b>	<b>---</b>	<b>Miedziano- czarna</b>	<b>63.3</b>
<b>Chalkopiryt</b>	<b><math>\text{CuFeS}_2</math></b>	<b>Tetragonalny</b>	<b>Mosiężno-żółta</b>	<b>34.6</b>
<b>Kupryt</b>	<b><math>\text{Cu}_2\text{O}</math></b>	<b>Regularny</b>	<b>Czerwona</b>	<b>88.2</b>
<b>Tenoryt</b>	<b><math>\text{CuO}</math></b>	<b>Jednoskośny</b>	<b>Czarna</b>	<b>79.9</b>
<b>Azuryt</b>	<b><math>\text{Cu}_3[(\text{OH})\text{CO}_3]_2</math></b>	<b>Jednoskośny</b>	<b>Ciemno- niebieska</b>	<b>55.3</b>

## **Wzbogacanie siarczkowych rud miedzi**

**Zasadniczym typem rud miedzi są rudy siarczkowe (90%).  
Wzbogacane przez flotację (wyływanie w cieczy) , co  
wymaga wcześniejszego rozdrobnienia.**

**Rudy miedzi w Polsce są trzech rodzajów:**

- 1. Rudy węglanowe zawierają dolomit, gips, kalcyt, anhydryt, minerały ilaste. Wydzielenia minerałów miedzionośnych mają rozmiary 30 – 200  $\mu\text{m}$ .**
- 2. Rudy łupkowe zbudowane są z minerałów ilastych (45%), dolomitu (40%), substancji organicznych (ok.. 7%) i kwarcu. Minerały miedzionośne w bardzo drobnych wydzieleniach: 5 – 40  $\mu\text{m}$ .**
- 3. Rudy piaskowcowe zbudowane z drobnoziarnistych piaskowców, połączonych spoiwem węglanowym i ilastym. Wtrącenia minerałów miedzi głównie w spoiwie, rozmiary 50 – 200  $\mu\text{m}$ .**

## **Wzbogacanie siarczkowych rud miedzi**

**Maksymalny uzysk miedzi z rudy występuje przy wielkości ziaren 50 – 100  $\mu\text{m}$ .**

**Przy zbyt dużych ziarnach minerał otoczony jest skalą płoną, która jest zwilżana przez wodę i przechodzi do odpadu.**

**Zbyt małe ziarna (rzędu 10  $\mu\text{m}$ ) tworzą muł, który osiada na ziarnie minerału miedzi i utrudnia jego flotację.**

**Rozdrabnianie – operacja w kilku etapach:**

**Kruszarki (głównie szczękowe i młotkowe) rozdrabniają rudę do wielkości 20 – 40 mm.**

**Mielenie (przeważnie na mokro):**

**W młynach prętowych do rozmiaru ok. 3 mm.**

**Następnie w młynach kulowych do rozmiarów 15 – 150  $\mu\text{m}$ .**



**Duże zużycie kul, prętów, obudowy młynów:**

**żeliwo: 1 - 2 kg/Mg rudy, stal: 1 – 2 kg/Mg rudy.**

**Klasyfikacja, aby uniknąć zbyt drobnego zmielenia rudy, co pochłania energię i daje gorsze wyniki flotacji. Oddziela się te ziarna, które są już dostatecznie małe.**

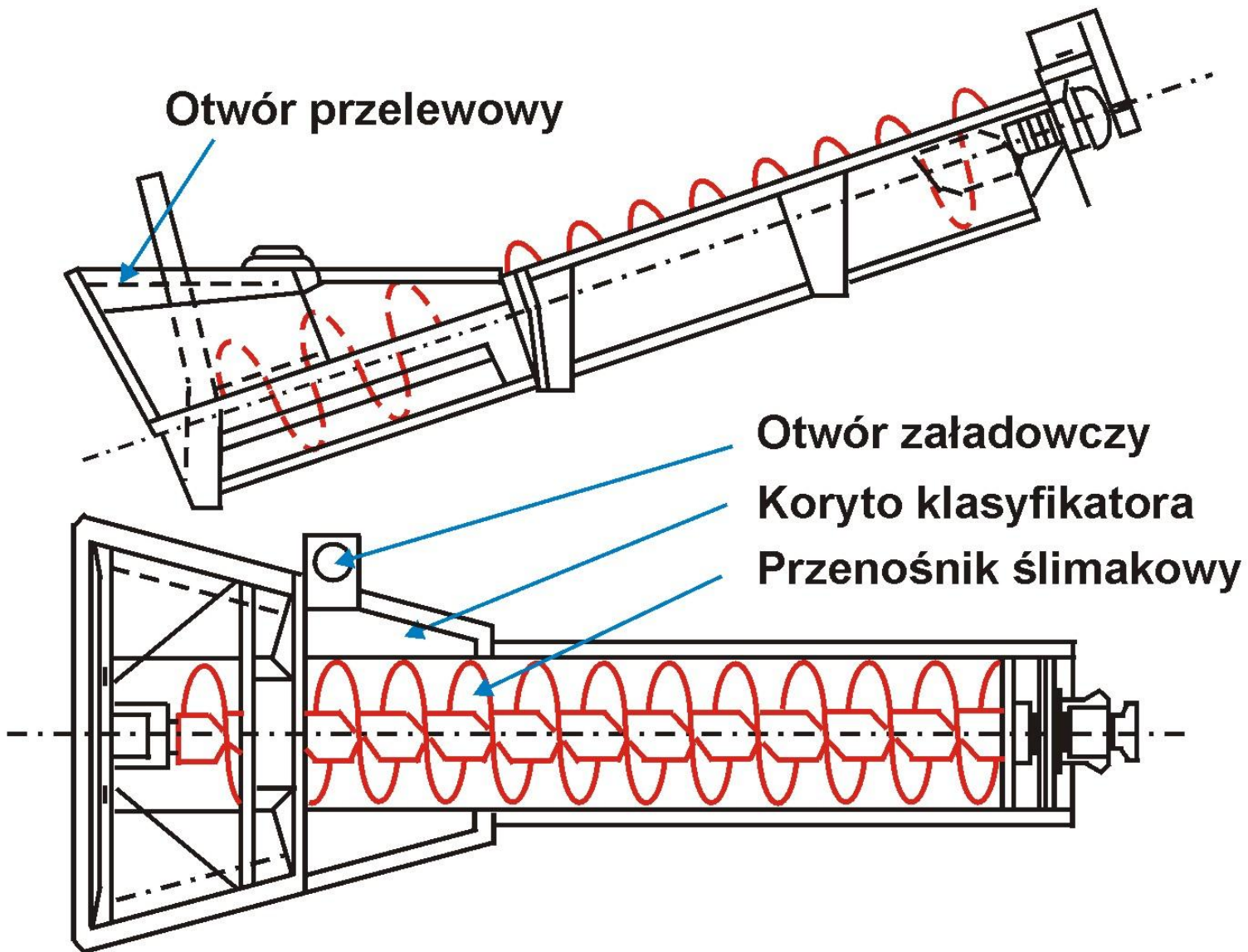
**Klasyfikator ślimakowy (spiralny), stosowany po mieleniu grubym w młynach prętowych:**

**-Nadawa ładowana przez otwór załadowczy z boku klasyfikatora (wylot pod lustrem wody).**

**-Woda doprowadzana w przeciwnym kierunku do obracającego się ślimaka (woda w dół, ślimak do góry).**

**- Drobne ziarna unoszone przez wodę wypływają przez otwór przelewowy. Ziarna grube odbierane są u góry.**

## *Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 2.*



## **Hydrocyklon**

**Większe cząstki zawieszone w wodzie poruszają się szybciej od cząstek mniejszych.**

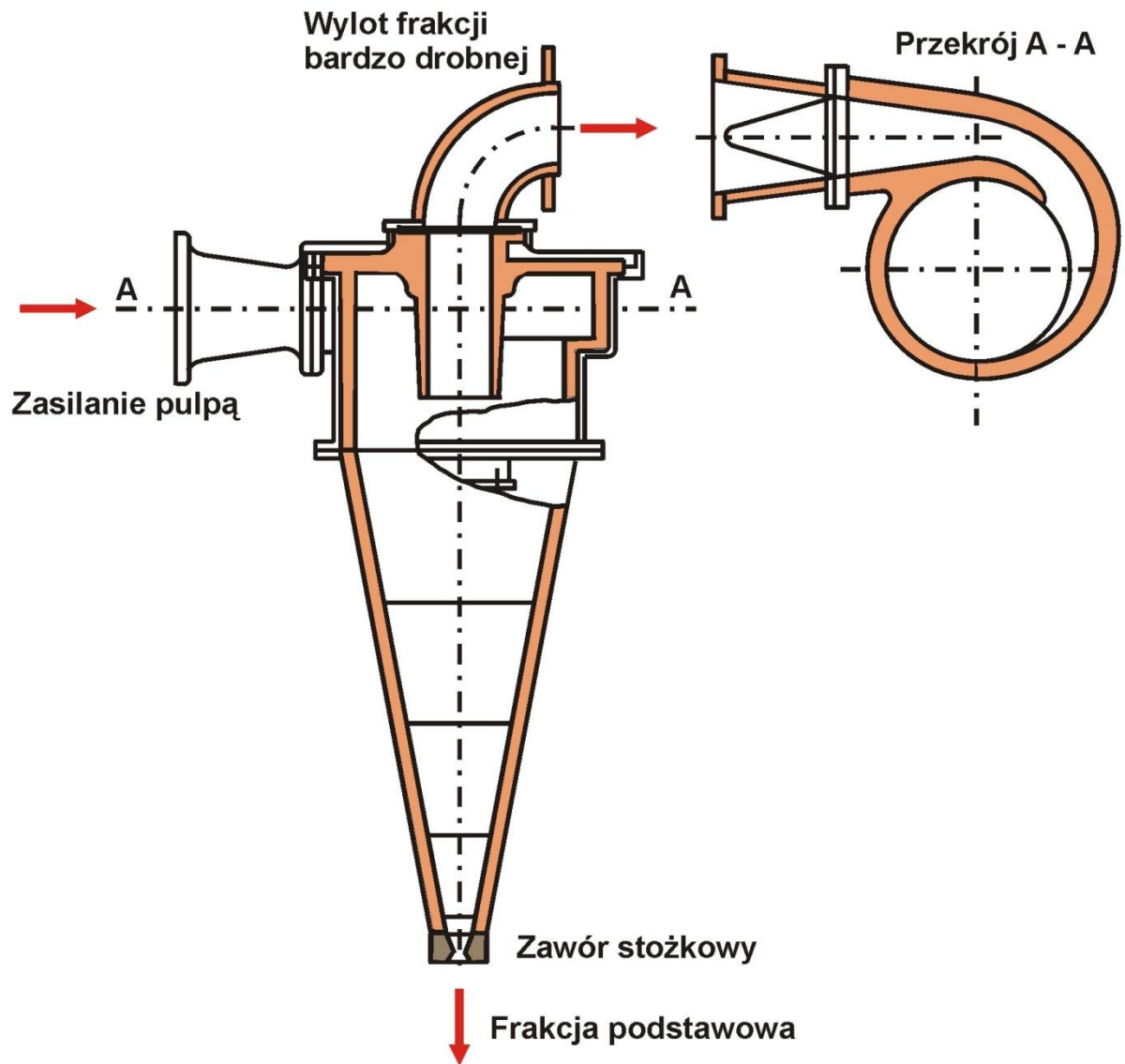
**Pulpa (woda + ziarno) z młynów tłoczona z dużą prędkością (5 – 10 m/s) stycznie do ścian hydrocyklonu, porusza się po krzywej spiralnej.**

**Duże cząstki szybciej zbliżają się do ścianek, po których spływają w dół przez zawór stożkowy.**

**Drobne cząstki nie osiągają ścianek i wypływają z wodą przez otwór górny.**

**Średnica ziaren materiału wejściowego powinna być mniejsza niż 0.5 mm.**

**Fracja przeznaczona do flotacji 15 – 100  $\mu\text{m}$ .**



## Hydrocyklon

**Średnica ok. 0.8 m.**

**Wysokość ok.. 2 m.**

## **Flotacja**

**Rozdrobniona ruda (15 – 250  $\mu\text{m}$ ) wzbogacana przez flotację.**

**Mieszanina rudy z wodą, przez którą przepuszcza się pęcherzyki powietrza - pulpa.**

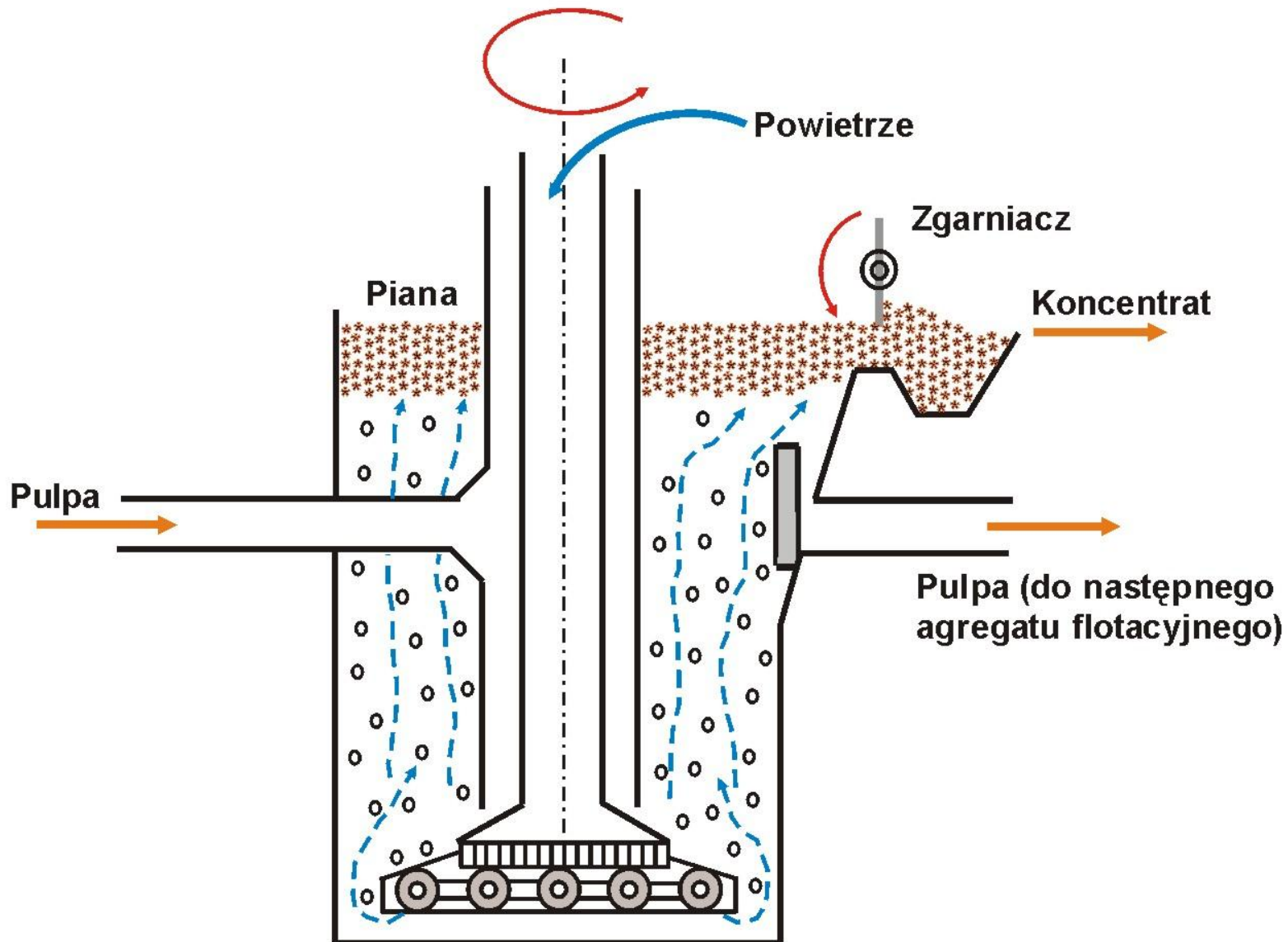
**Do pęcherzyków przyczepiają się cząstki niezwilżalne przez wodę. Wypływają na powierzchnię tworząc pianę.**

**Flotowalność (naturalna) – zdolność do podlegania flotacji, czyli słaba zwilżalność przez wodę.**

**Flotowalne są na ogół węglowodory. Substancje posiadające na powierzchni jony nie są flotowalne.**

**Flotowalność można znacznie poprawić, dodając odpowiednie odczynniki, zmieniające charakter powierzchni.**

## *Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 2.*



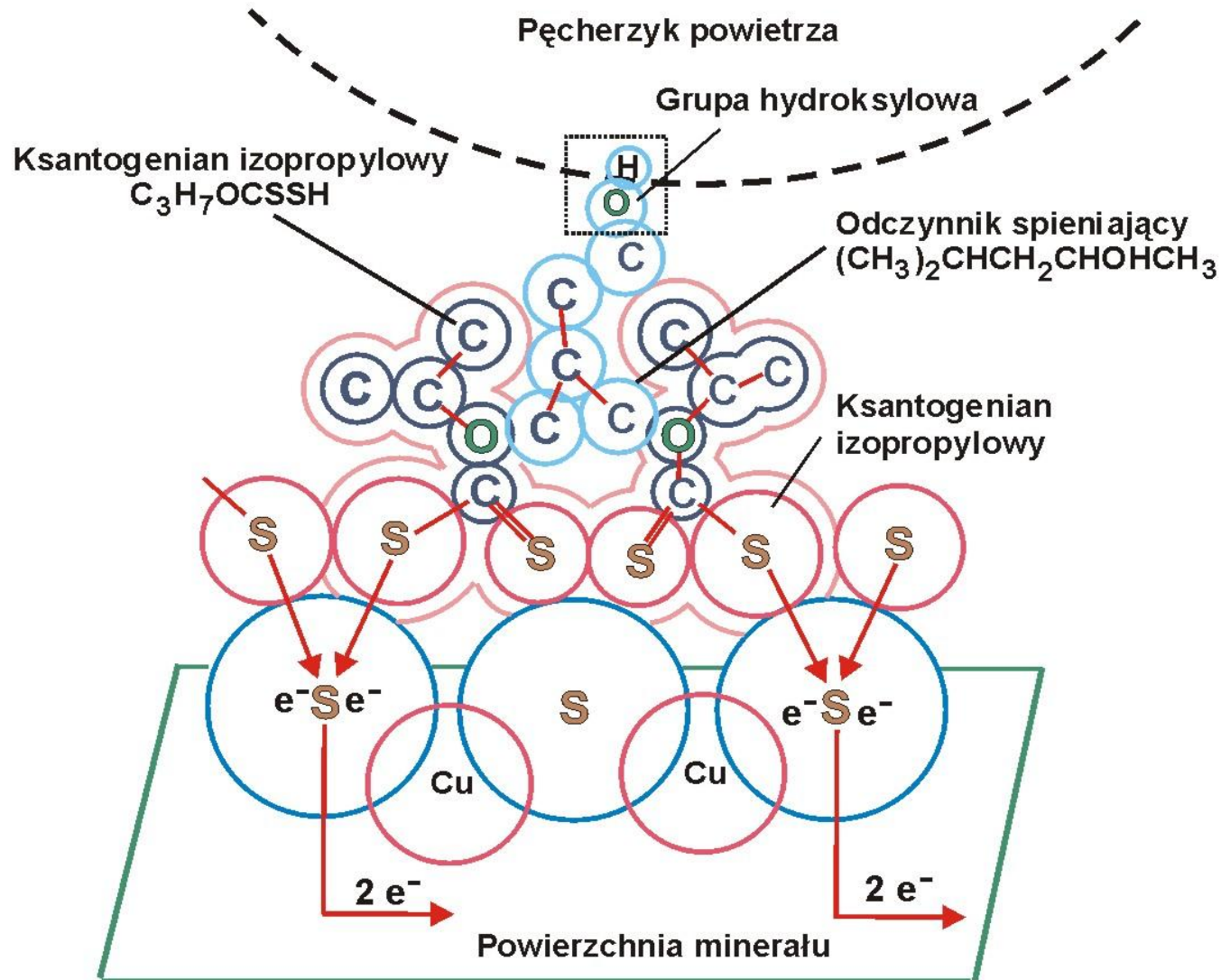
## **Odczynniki flotacyjne**

- 1. Kolektory (zbieracze) – przyklejają się do powierzchni minerałów, czynią ją podobną do powierzchni węglowodorów,**
- 2. Regulatory (modyfikatory) – regulują działanie kolektorów,**
- 3. Odczynniki pianotwórcze (spieniacze) – stabilizują pianę.**

**Kolektory są to kwasy organiczne, zasady organiczne i ich sole. Są to substancje heteropolarne , czyli posiadające kierunkowe rozmieszczenie ładunku.**

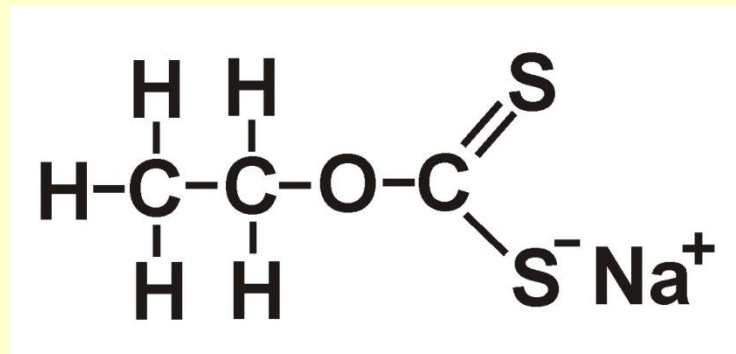
**Jako spieniaczy używa się oleju sosnowego, alkoholi, poliglikoli, polioksyparafin i in.**

# Schemat współdziałania kolektora i odczynnika pianotwórczego





**Kolektor – ksantogenian izopropylowy o wzorze:**



**Spiniacz - karbinol metyloizobutyłowy (alkohol) o wzorze:  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>3</sub> .**

**Działanie: siarka kolektora oddziałuje na siarkę minerału.  
Podwójnie związana siarka w grupie CS<sub>2</sub> adsorbuje się na  
powierzchni minerału.**

**Molekuły zbieracza i spiniacza łączą się przy pomocy  
wiązania wodorowego.**

**Grupa hydroksylowa lokuje się na powierzchni pęcherzyka,  
tworząc połączenie.**

**Ilość kolektora – kilka do kilkudziesięciu gramów na Mg rudy.**

**Ruda może zawierać kilka minerałów. Aby je rozdzielić, zbieracze muszą działać selektywnie.**

**Odczynniki zwiększające działanie zbieracza – aktywatory.**

**Odczynniki osłabiające działanie zbieracza – depresory.**

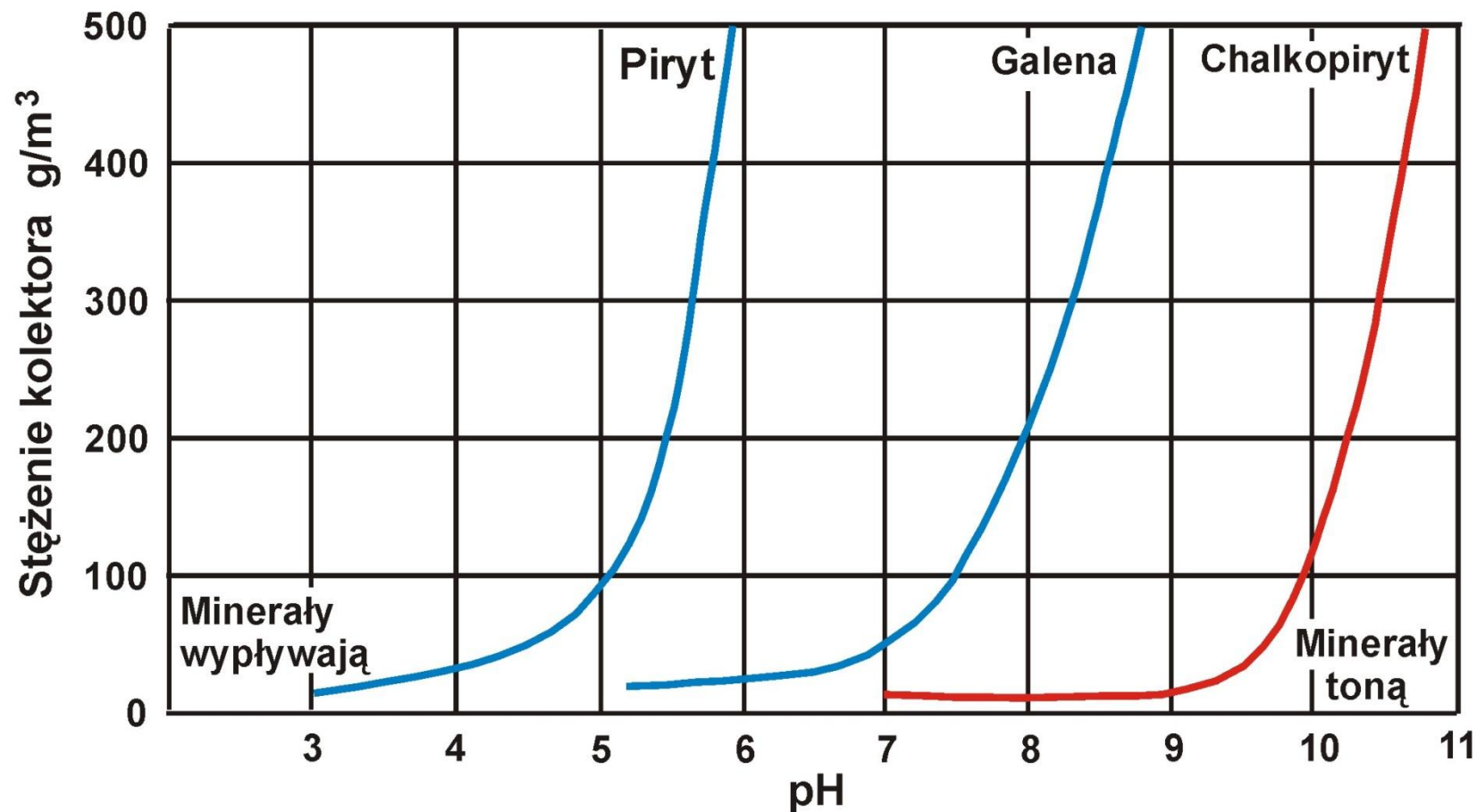
**Flotacja siarczkowych rud miedzi – najpierw trzeba oddzielić piryt  $\text{FeS}_2$ . Depresorem dla pirytu są jony  $\text{CN}^-$  oraz  $\text{SO}_3^{2-}$ .**

**Podwyższenie pH (wapno) do 10 -12 powoduje przejście pirytu do odpadów.**

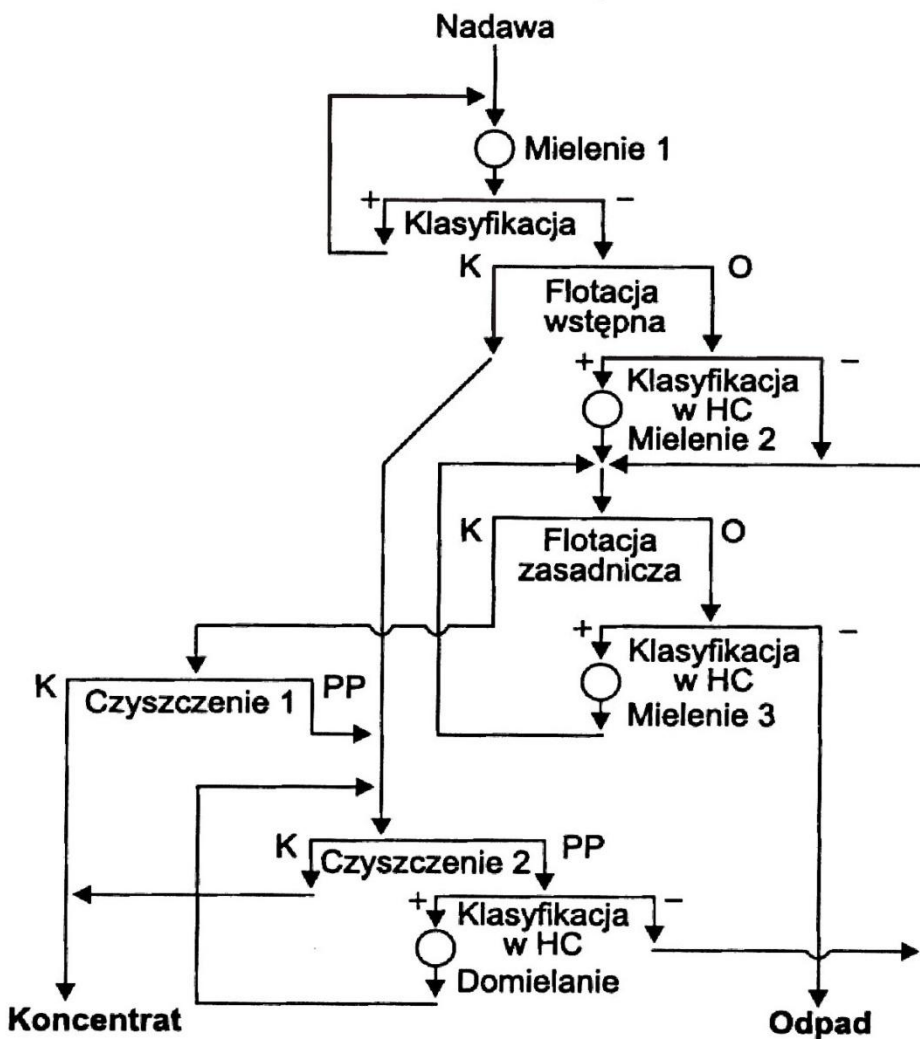
**Dodatek  $\text{Na}_2\text{S}$  usuwa powierzchniowe utlenienie ziaren siarczków i polepsza flotację.**

## Schemat flotacji selektywnej

**Pirytyt FeS, galena PbS, chalkopirytyt: CuFeS<sub>2</sub>.**



## *Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 2.*



**Schemat  
przeróbki  
rudy  
ubogiej.**

**HC - hydrocyklon**

## **Stapianie koncentratów siarczkowych miedzi**

**Po wysuszeniu koncentratu następuje jego stapianie. Powstają dwie fazy ciekłe:**

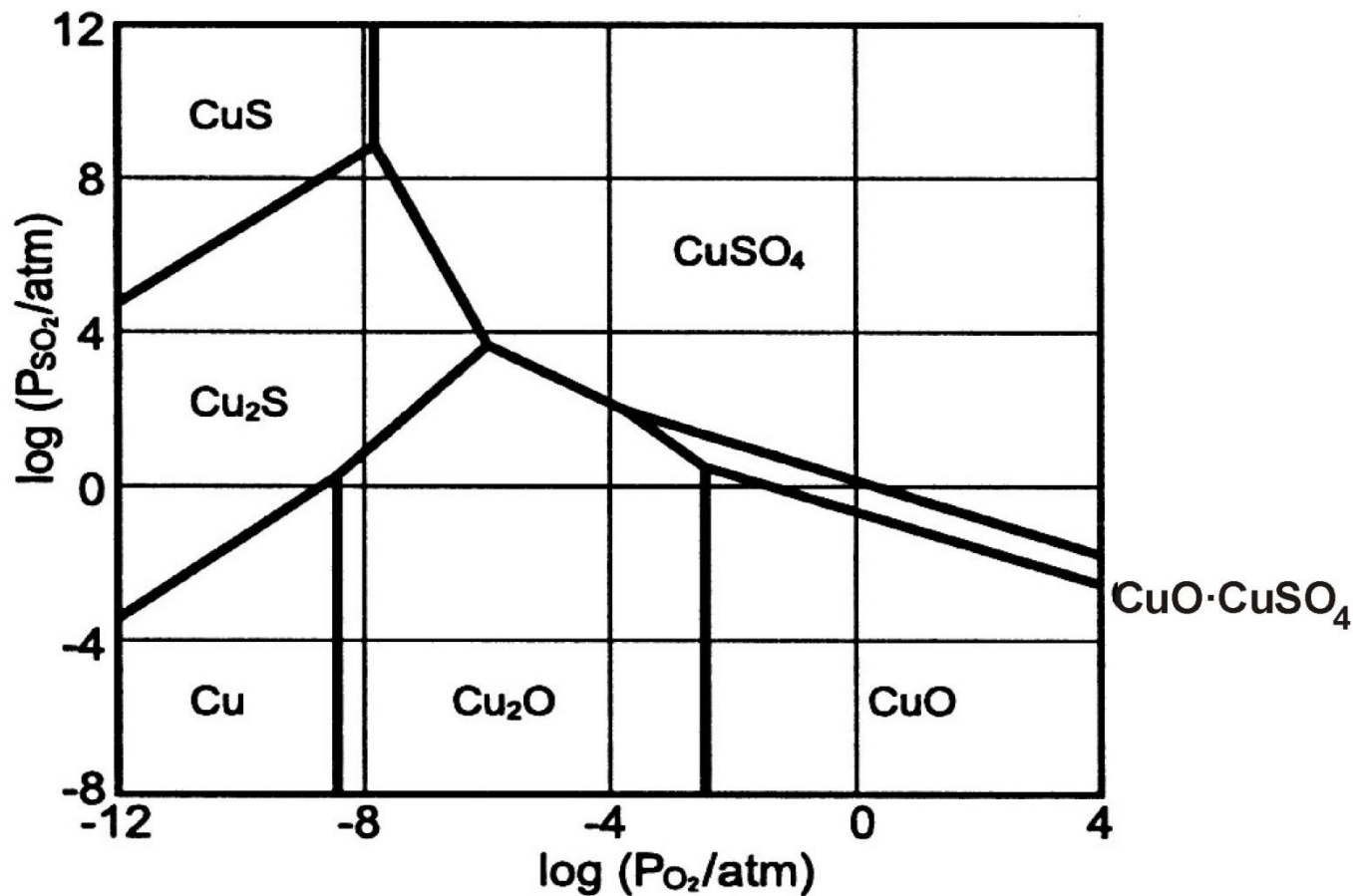
- Żużel – faza tlenkowa**
- Kamień miedziowy – faza siarczkowa.**

**Warunki procesu: temperatura i skład fazy gazowej decydują o powstałym produkcie.**

**Składniki fazy gazowej: tlen i dwutlenek siarki.**

**Wykres stabilności faz (Kelloga) obliczany jest przy założeniu, że fazy nie tworzą między sobą roztworów.**

**T = 1273 K**



**Zakresy stabilności faz w układzie Cu-O-S**

## **Układ równowag Cu-Fe-S**

**W temperaturach nieco powyżej 1356 K:**

- Miedź jest ciekła,**
- Żelazo jest stałe ( $\gamma$ -Fe),**
- Siarka jest gazowa.**

**Dwa ciekłe obszary jednofazowe : L1 i L2 oraz stały  $\gamma$ -Fe .**

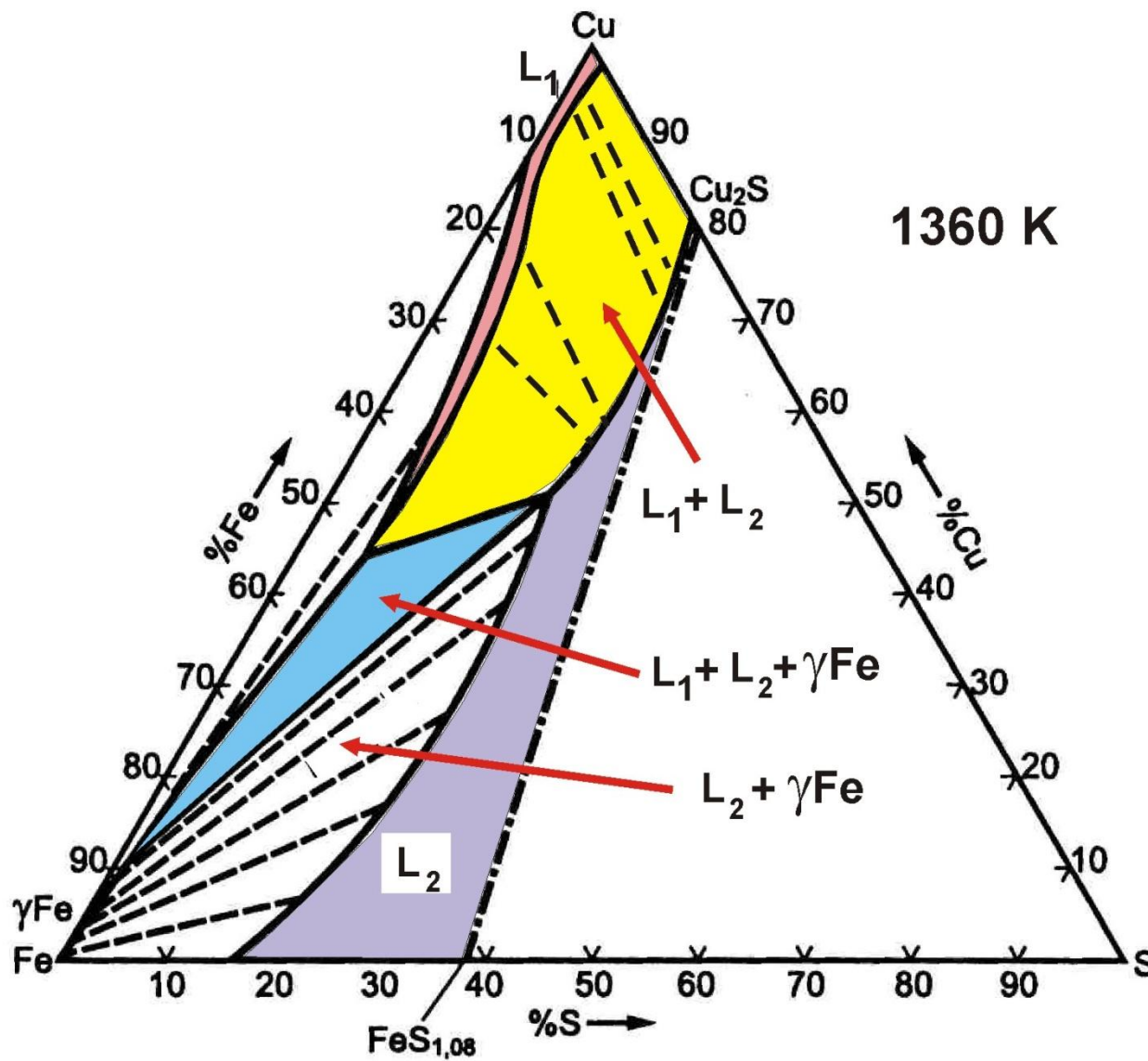
**Dwa obszary dwufazowe: L1 + L2 oraz  $\gamma$ -Fe + L2.**

**Obszar trójfazowy L1 + L2 +  $\gamma$ -Fe.**

**W praktyce przy topieniu siarczków otrzymuje się ciekły stop z obszaru L2.**

**Przy normalnym ciśnieniu nadmiar siarki jest odpędzany z układu, a więc nie można uzyskać składów spoza linii FeS – Cu<sub>2</sub>S.**

# Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 2.





**Własności fizyczne siarczków i tlenków**

	<b>T<sub>topn.</sub> °C</b>	<b>Gęstość g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Lepkość mPa·s</b>	<b>Nap. pow. mN/m</b>
<b>Cu blister</b>	<b>1083</b>	<b>7.8</b>	<b>3.3</b>	<b>1330</b>
<b>Cu<sub>2</sub>S</b>	<b>1130</b>	<b>5.3</b>	<b>4.1 (1300 °C)</b>	<b>394</b>
<b>FeS</b>	<b>1190</b>	<b>3.8</b>	<b>3.5 (1300 °C)</b>	<b>330</b>
<b>Cu<sub>2</sub>S – FeS 1:1</b>	<b>1000</b>	<b>4.5</b>	<b>4.5 (1300 °C)</b>	<b>334</b>
<b>FeO</b>	<b>1371</b>	<b>4.5</b>	<b>19.0</b>	<b>584</b>
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>1596</b>	<b>5.0 - 5.5</b>		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>1710</b>		<b>10<sup>10</sup></b>	
<b>Żużel fajalito- wy Fe:Si=1:1</b>	<b>1180</b>	<b>3.5 (1400 °)</b>	<b>160 (1200 °C)</b>	

## **Rozdział kamienia miedziowego od żużla**

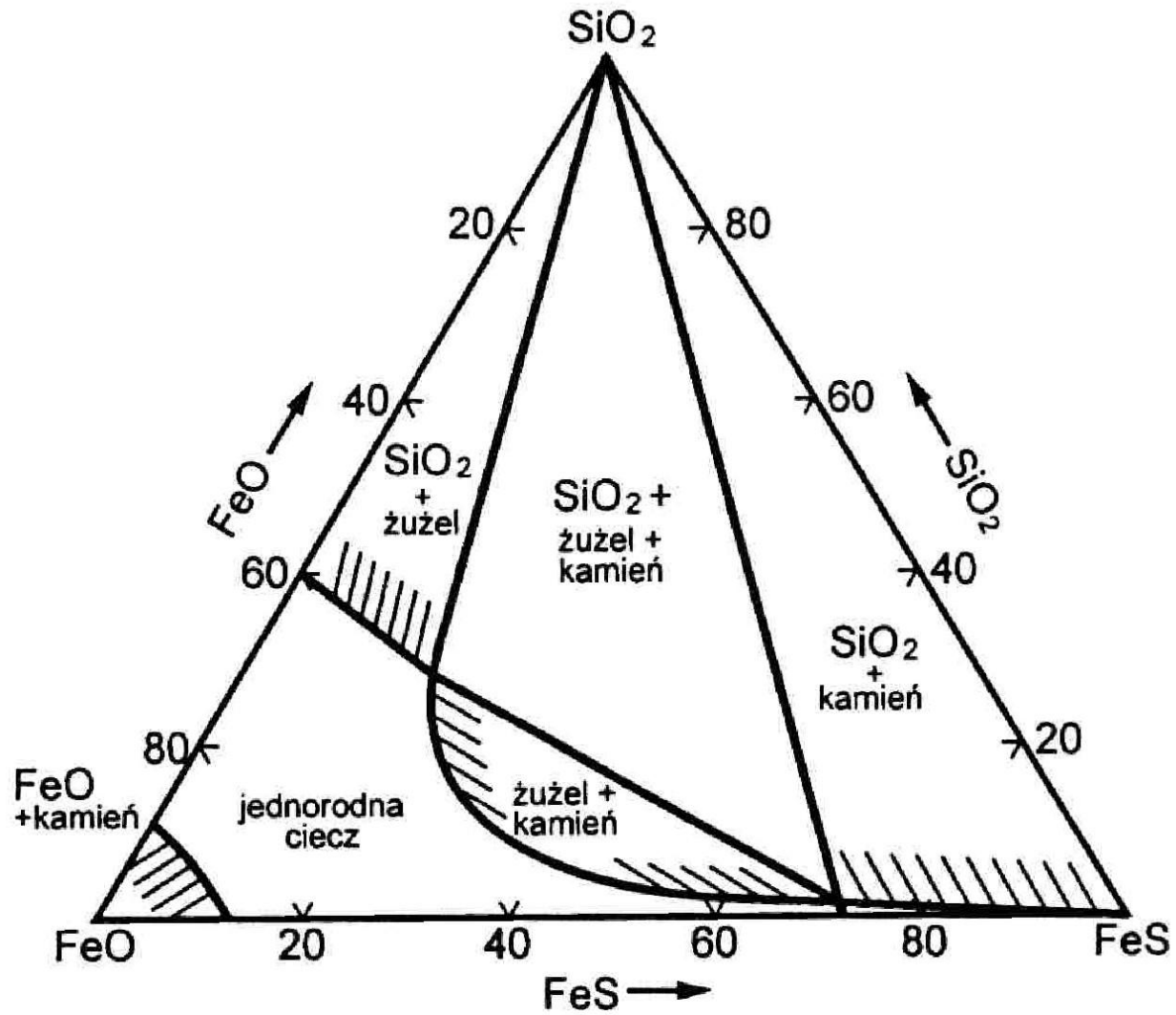
**Etapy topienia kamienia miedziowego:**

- 1. Przejście miedzi ze wsadu do kamienia,**
- 2. Rozdział kamienia miedziowego od żużla.**

**Rozdział jest możliwy, gdy żużel jest nasycony krzemionką. Przy jej braku ciekłe FeO i FeS mieszają się ze sobą we wszystkich proporcjach. Podobnie kamień miedziowy o zawartości 30-60% Cu rozpuszcza w sobie znaczne ilości FeO.**

**Przy obecności SiO<sub>2</sub> następuje rozdział na dwie fazy ciekłe w równowadze. Im większe stężenie krzemionki, tym większy obszar niemieszalności.**

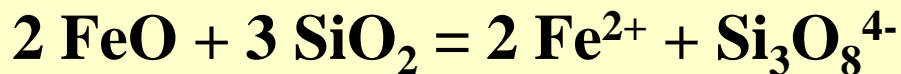
## *Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 2.*



## **Układ równowagi $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{FeO}$ - $\text{FeS}$ - $\text{SiO}_2$**

- 1. Pełna rozpuszczalność siarczków i tlenków, gdy stężenie krzemionki jest mniejsze niż 5% mas.**
- 2. Rozdział żużla i kamienia jest najlepszy, gdy żużel jest w równowadze ze stałą krzemionką,**
- 3. Żużel zawiera co najmniej 0.85%  $\text{Cu}_2\text{S}$  (0.7% Cu),**
- 4. Kamień rozpuszcza znaczne ilości  $\text{FeO}$  (do 14.9%),**
- 5.  $\text{FeS}$  rozpuszcza się w żużlu do stężenia 7.6% .**

**Podstawowa reakcja tworzenia żużla:**



**Tlenki wapnia i glinu przechodzą do fazy żużlowej.**

**Zapobieganie stratom miedzi w żużlu:**

- **Odpowiednio wysoka ilość krzemionki w układzie,**
- **Dodatek CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w żużlu (do 10%), co stabilizuje żużel,**
- **Stężenie miedzi w kamieniu nie powinno przekraczać 60%,**
- **Ilość żużła powinna być możliwie mała, bo sumaryczne straty miedzi są mniejsze,**
- **Temperatura przekraczająca 1200 °C powoduje spadek lepkości żużła, a więc lepszy rozdział kamienia (krople kamienia opadają w ciekłym żużlu),**
- **Niskie ciśnienie tlenu zapobiega utlenianiu miedzi i jej stratom w żużlu.**

*Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 2.*

**Procentowy rozdział metali między żużel, kamień i pyły**

	<b>Kamień</b>	<b>Żużel</b>	<b>Pyły</b>
<b>Metale alkaliczne</b>		<b>100</b>	
<b>Ag, Au, platynowce</b>	<b>99</b>	<b>1</b>	
<b>Sb</b>	<b>30</b>	<b>55</b>	<b>15</b>
<b>As</b>	<b>35</b>	<b>55</b>	<b>10</b>
<b>Pb</b>	<b>30</b>	<b>10</b>	<b>60</b>
<b>Ni</b>	<b>98</b>	<b>2</b>	
<b>Co</b>	<b>95</b>	<b>5</b>	
<b>Sn</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>40</b>
<b>Zn</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>10</b>

## **Stapianie koncentratu w piecu szybowym**

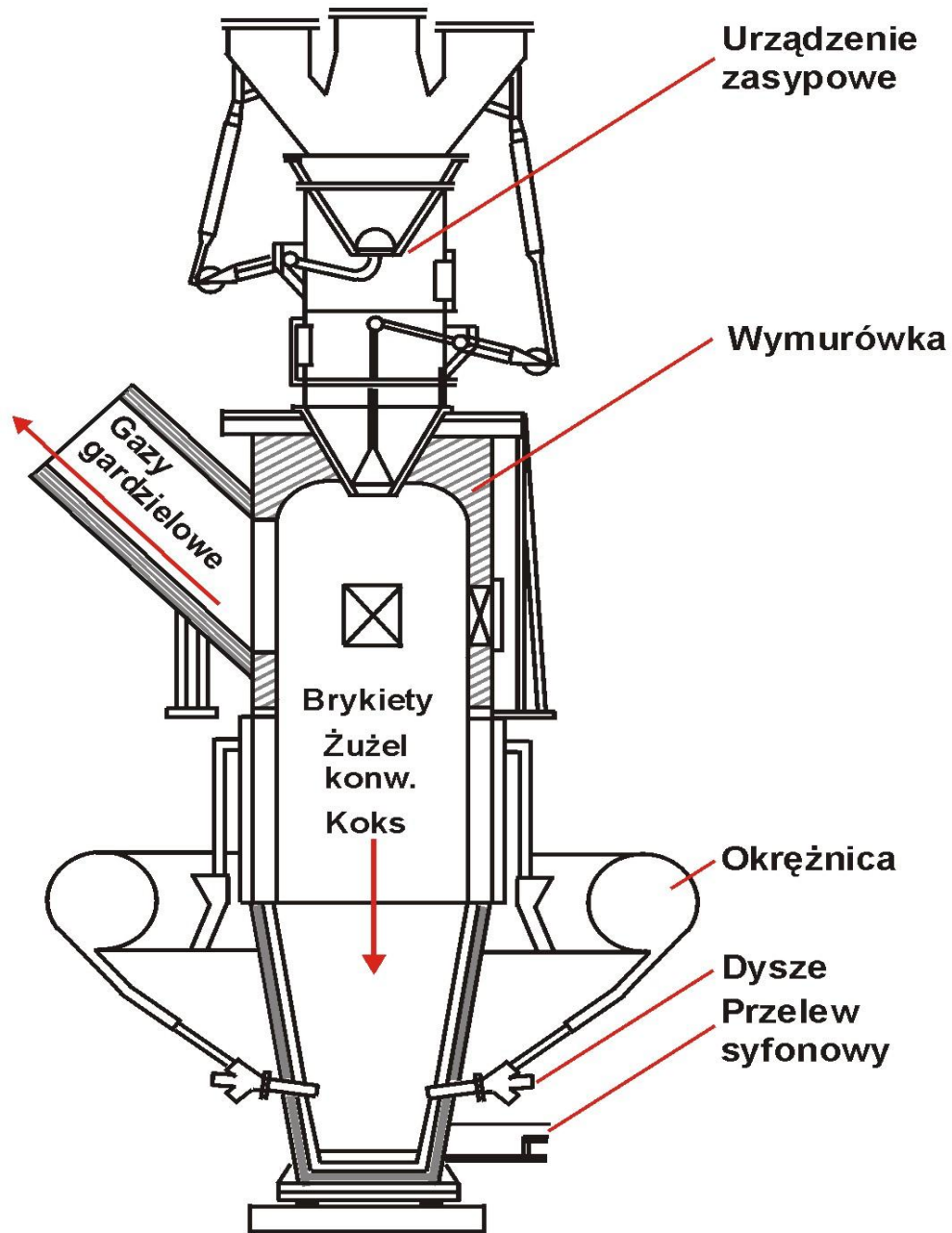
**Piec ma kształt prostokątny (14 x 1.4 m).**

**Dolna część pieca – kesony - komory z blachy stalowej chłodzone wodą. Na kesonach tworzy się izolująca warstwa zakrzepłego żużla**

**W kesonach otwory dla dysz, do których dmuch jest dostarczany z okrężnicy. Liczba dysz 22 – 50.**

**Trzon pieca wyłożony kształtkami chromitowo – magnezjowymi.**

**W sklepieniu pieca 2 – 6 otworów zasypowych, zakończonych podwójnymi dzwonami.**





## **Wsad do pieca szybowego**

- Brykiety z koncentratu (800 kg w jednym naboju)**
- Żużel konwertorowy (100 – 300 kg)**
- Żużle różnych rodzajów w zależności od dostępności (żużle te zawierają miedź)**
- Koks (80 – 100 kg)**

**Brykiety formowane są z wysuszonego koncentratu (ok.. 4% wilgoci) na prasach walcowych.**

**Wymiary owalnych brykietów 75x70x45 mm, masa ok. 350 g.**

**Lepiszczem jest ług posulfitowy.**

**Brykiety muszą posiadać odpowiednią wytrzymałość mechaniczną.**

*Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 2.*

**Średni skład polskich koncentratów (% mas.)**

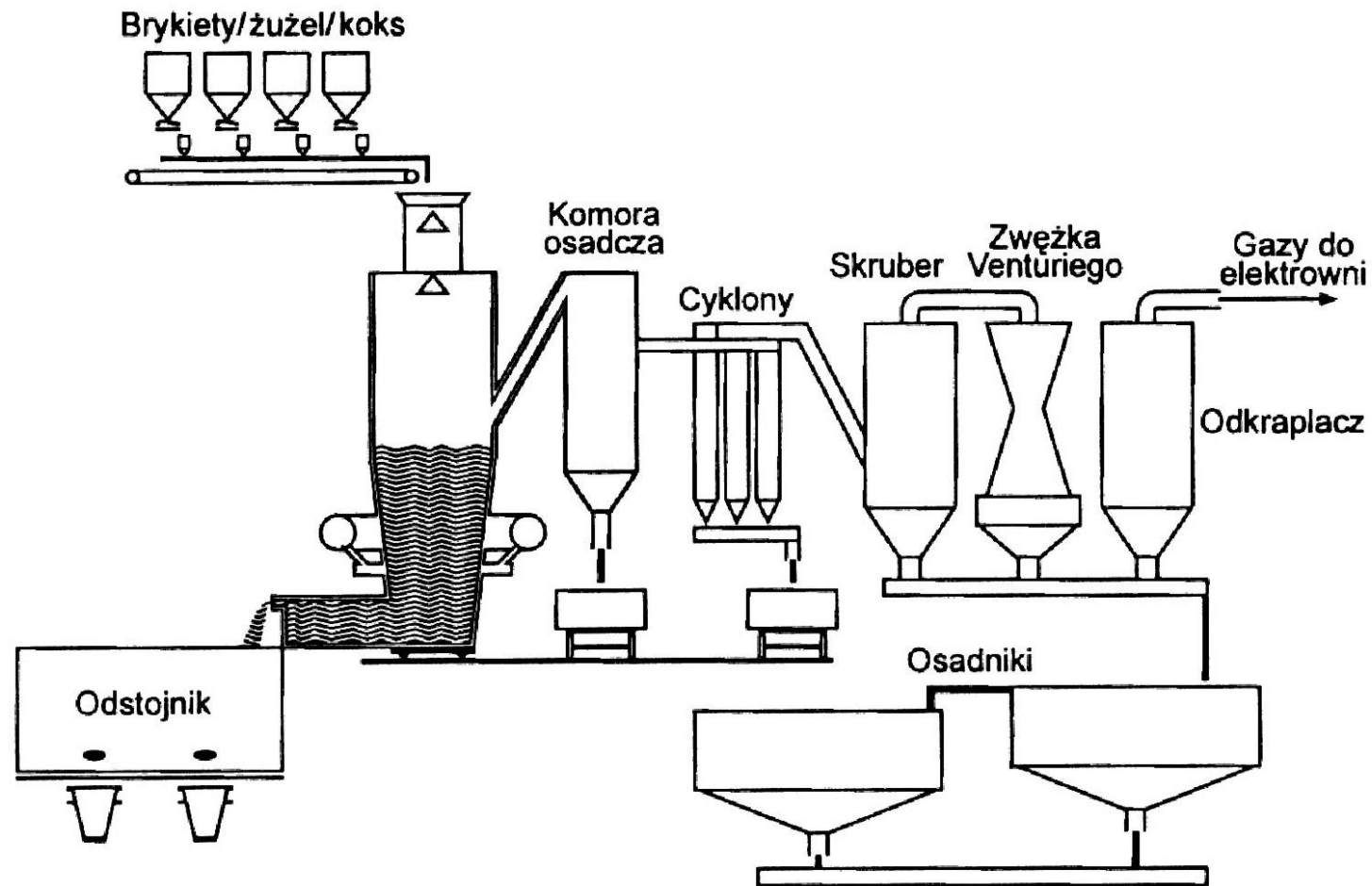
<b>Składniki</b>	<b>Lubin</b>	<b>Polkowice</b>	<b>Rudna</b>
<b>Cu</b>	<b>19.4</b>	<b>26.8</b>	<b>27.6</b>
<b>Fe</b>	<b>5.5</b>	<b>2.6</b>	<b>3.5</b>
<b>Pb</b>	<b>1.6</b>	<b>1.1</b>	<b>2.1</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>21.2</b>	<b>16.6</b>	<b>17.8</b>
<b>MgO</b>	<b>4.3</b>	<b>4.6</b>	<b>3.9</b>
<b>CaO</b>	<b>6.9</b>	<b>9.9</b>	<b>6.7</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>7.3</b>	<b>6.1</b>	<b>5.9</b>

*Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 2.*

**Średni skład polskich koncentratów (% mas.) cd.**

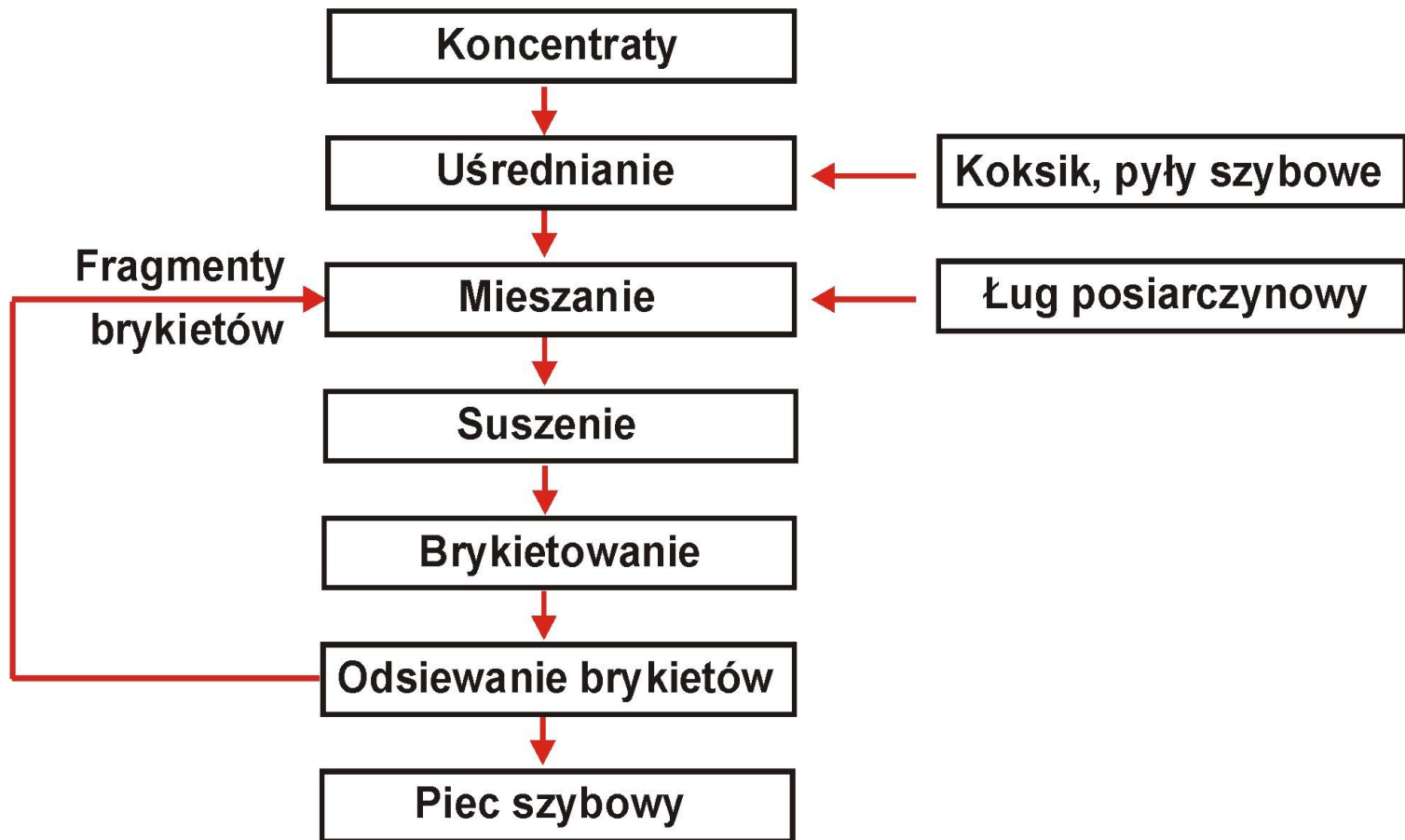
<b>Składniki</b>	<b>Lubin</b>	<b>Polkowice</b>	<b>Rudna</b>
<b>S</b>	<b>10.4</b>	<b>8.9</b>	<b>10.5</b>
<b>Zn</b>	<b>0.3</b>	<b>0.3</b>	<b>0.6</b>
<b>C całkowity</b>	<b>9.4</b>	<b>9.2</b>	<b>9.6</b>
<b>C organ.</b>	<b>6.8</b>	<b>6.0</b>	<b>7.0</b>
<b>Cl</b>	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>	<b>0.2</b>
<b>As</b>	<b>0.3</b>	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>
<b>Ag, ppm</b>	<b>963</b>	<b>479</b>	<b>691</b>

## *Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 2.*



**Schemat instalacji pieca szypowego w HM Legnica**

## Przygotowanie wsadu do pieca szybowego



## **Produkty pieca szybowego**

**Kamień miedziowy: Cu 57 - 63%, Fe 9 - 12%, Pb 3.5 - 6%, Zn 0.9 - 1.3%, S 19.3 – 21.1%, As 0.1 – 0.3%, Co 0.55 – 0.7%, Ag 1300-1900 ppm.**

**Żużel odpadowy: Cu 0.3 – 0.45%, SiO<sub>2</sub> 41 – 50%, Fe 7 – 11%, Pb 0.2 – 0.5%, Zn 0.5 – 0.7 %, CaO 16 – 19%, MgO 7 – 11%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 – 15%, (Na+K) ok. 3%.**

**Gazy gardzielowe: N<sub>2</sub> 55 – 60%, CO 12 – 18%, CO<sub>2</sub> 9 – 14%, H<sub>2</sub> do 5%, C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 0.1 – 0.5%, H<sub>2</sub>O ok. 10.5%, SO<sub>2</sub> 0.2 – 0.5%.**

**Gazy po odpyleniu są dopalane w elektrociepłowni.**

**Pyły, zawierające znaczne ilości miedzi, zawracane są do brykietowania.**

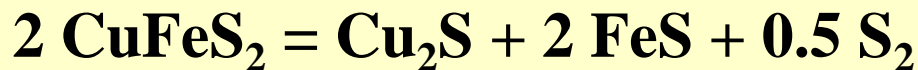
## **Procesy zachodzące w piecu szybowym**

- **Spalanie koksu w obszarze dysz,**
- **Utlenianie części siarczków żelaza powyżej strefy dysz przez tlen w dmuchu,**
- **Stapianie żużla i siarczków oraz tworzenie się kamienia miedziowego.**

**Trzy umowne strefy w piecu szybowym:**

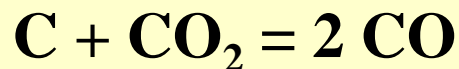
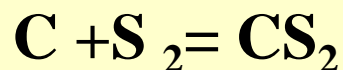
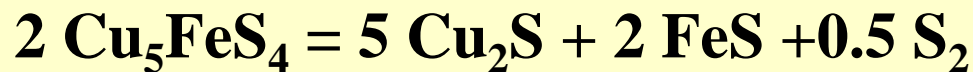
1. **Górna – temp. wsadu 20 – 700 °C i gazów 350 – 1000 °C.**

**Odparowanie wilgoci i reakcje:**



**Siarka jest utleniana do SO<sub>2</sub> przez tlen z wsadu.**

**2. Strefa temperatur wsadu 700 – 1000 °C i gazu 1000 – 1300 °C.**



Jeżeli część węgla znajduje się w brykietach, to przebieg reakcji Boudouarda jest wolniejszy i poprawia się bilans cieplny pieca.

**3. Strefa temperatur wsadu 1000 – 1300 °C i gazu 1300 – 1600 °.**

Strefa dysz, w której następuje spalanie koksu i węgla w brykietach. Następuje tu też topienie i przegrzewanie mieszaniny kamienia i żużla.

**Rozdział kamienia od żużla następuje w odstojniku.**