



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 3

Autorzy:

prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz

prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki

dr inż. Paweł Drożdż

dr inż. Ryszard Stachura

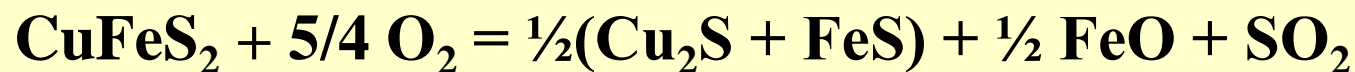
Wytop kamienia miedziowego w piecach zawieszinowych

Zalety procesu zawieszinowego:

- Większość energii jest dostarczana przez utlenianie siarczków,**
- Urządzenie jest hermetyczne dla gazów z procesu,**
- Wysoka zawartość SO₂ w gazie, surowiec do produkcji kwasu siarkowego.**

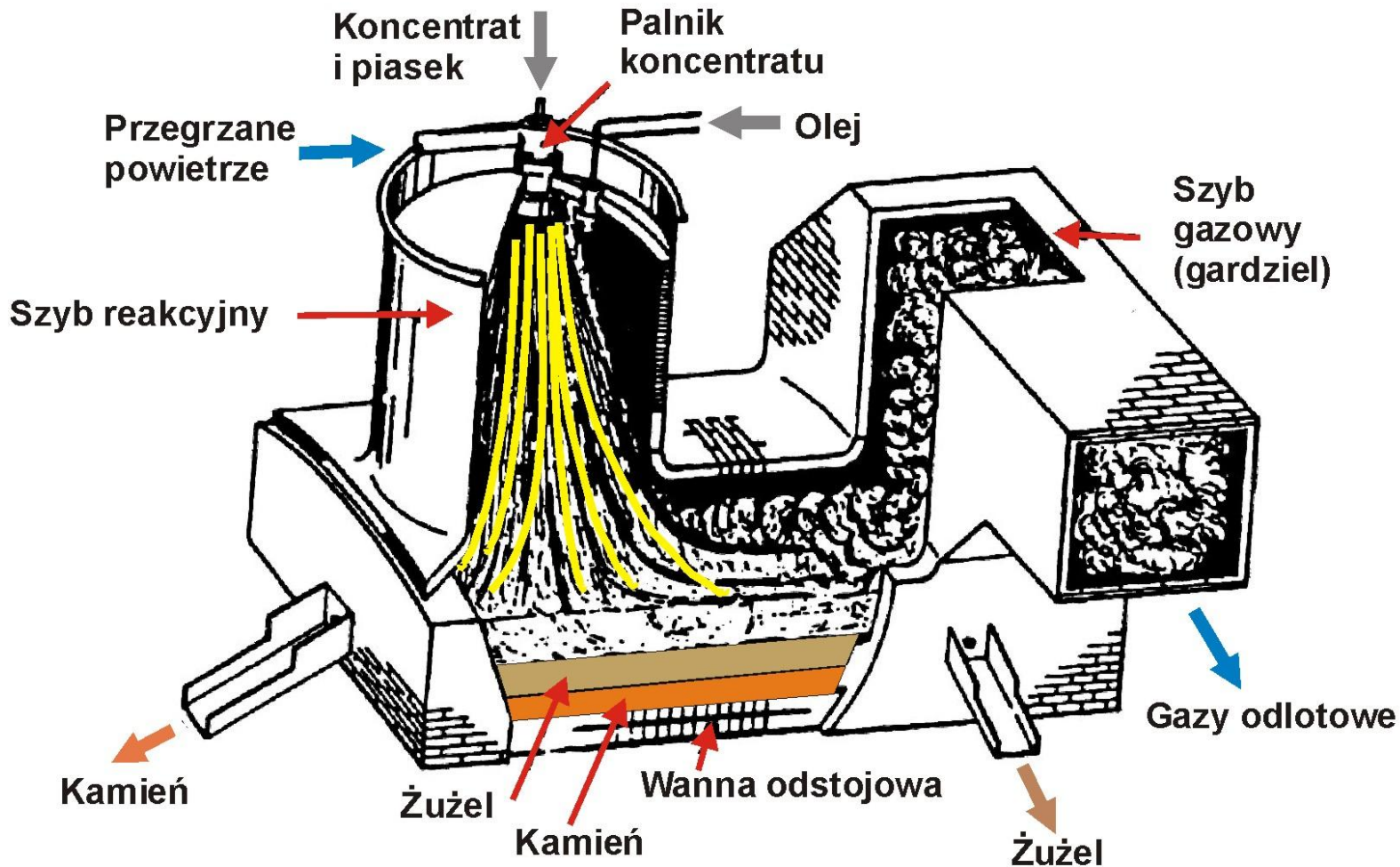
Wsad wdmuchiwany do pieca: suchy koncentrat + gaz zawierający tlen (np. wzbogacone powietrze) + dodatek gazu palnego.

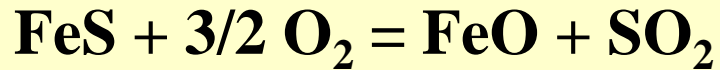
Cząsteczki koncentratu reagują z tlenem:



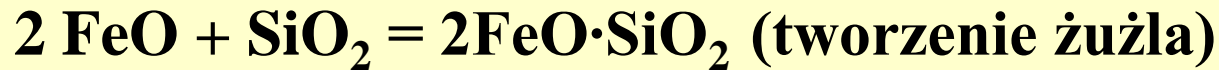
$$\Delta H^0_{298} = - 326.5 \text{ kJ}$$

Schemat pieca zawieszinowego Outokumpu





$$\Delta H^0_{298} = -481.5 \text{ kJ}$$

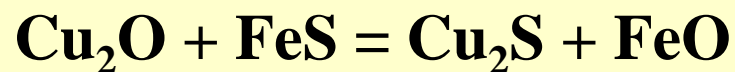


$$\Delta H^0_{298} = -49.8 \text{ kJ}$$

Jeżeli wprowadzany gaz zawiera więcej niż 40 % tlenu, proces jest samowystarczalny pod względem cieplnym (autogeniczny).

Utlenianie ziaren siarczku jest bardzo szybkie, a częściowo utlenione koncentraty topią się i opadają w postaci b. drobnych kropli.

Krople opadają na warstwę ciekłego żuźla. Częściowo utleniona miedź wraca do formy siarczku:



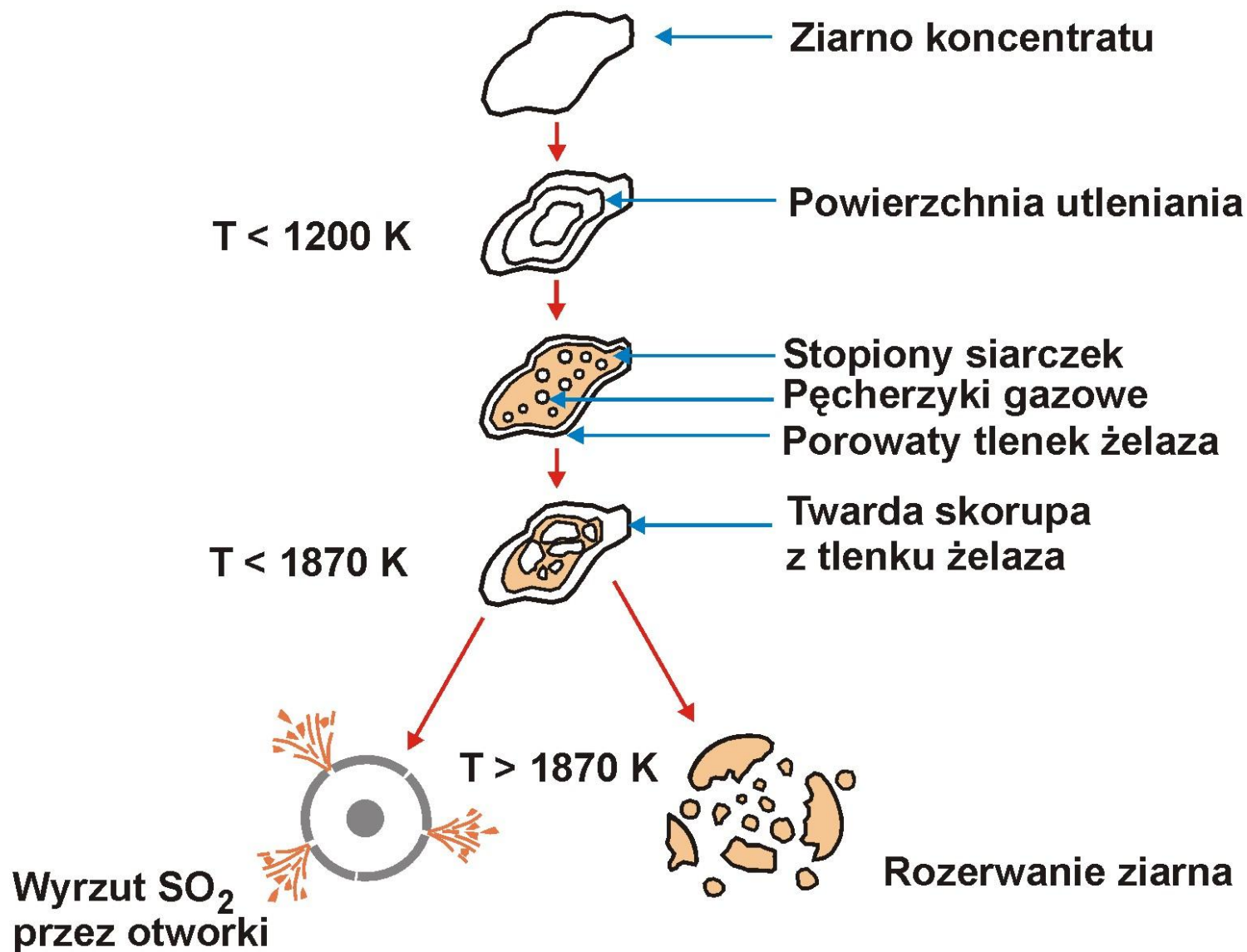
Mechanizm utleniania ziarna koncentratu (20 – 200 μm) podczas topienia zawiesinowego:

- Szybkie nagrzewanie najmniejszych ziaren koncentratu przez spalane paliwo i gazy z niższych partii szybu reakcyjnego,
- Ziarna te utleniają się, a wydzielone ciepło nagrzewa większe ziarna,
- Cały proces utleniania ziarna zamyka się w czasie 1 sekundy.

Szybkość reakcji utleniania ziarna kontrolowana jest przez transport tlenu z gazu do powierzchni reakcji.

Jako pierwszy utlenia się siarczek żelaza do magnetytu, który tworzy warstwę zewnętrzną, początkowo porowatą, potem zwartą. Magnetyt topi się w temp. 1597 $^{\circ}\text{C}$.

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 3.

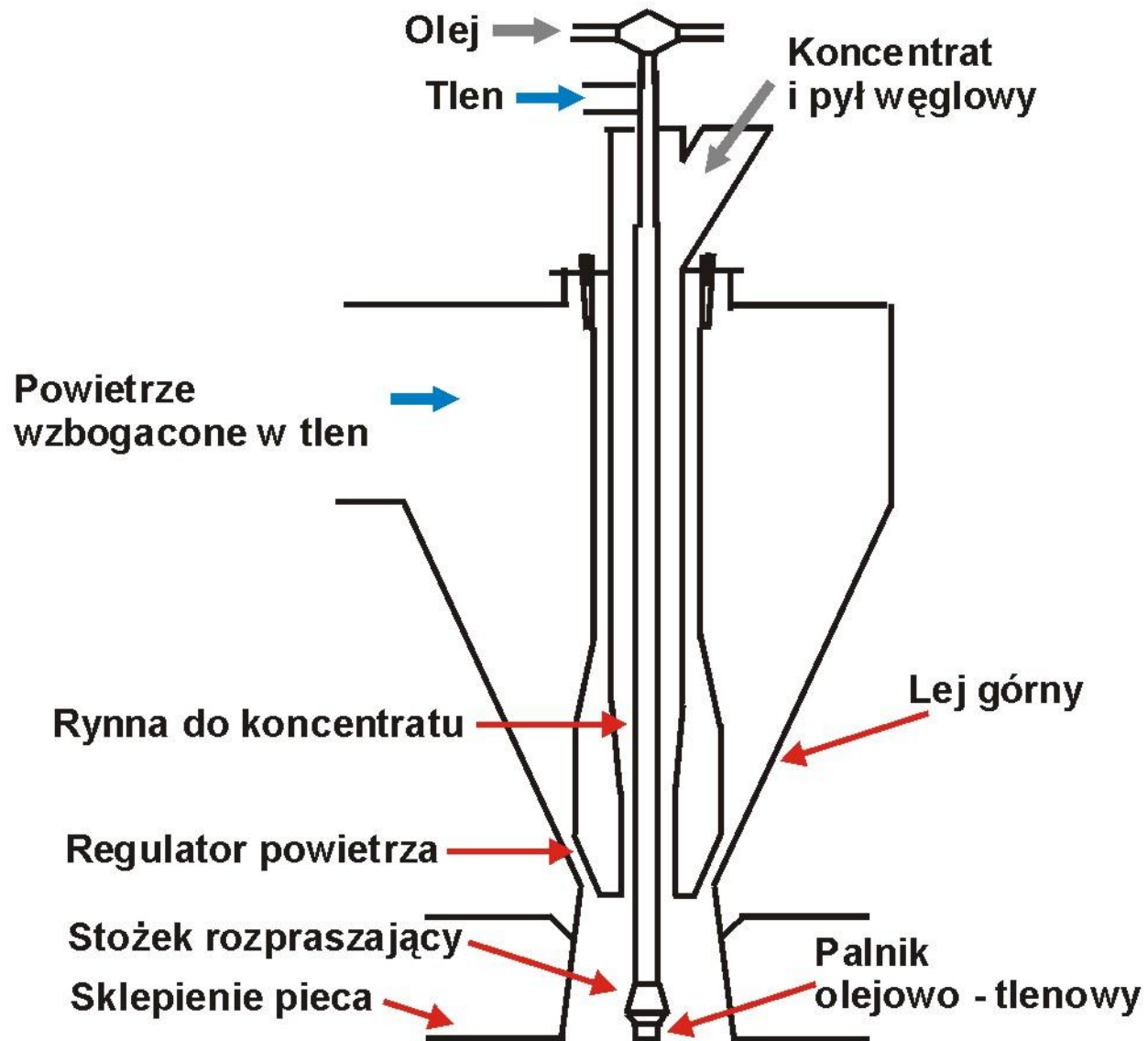


Wewnątrz ziarna powstają pęcherzyki SO_2 (produkt utleniania), które rosną i mogą rozerwać ziarno.

Najdrobniejsze fragmenty ziaren (wzbogacone w miedź) przechodzą do pyłów i muszą być z nich odzyskane.

Najmniejsze ziarna ulegają całkowitemu utlenieniu (aż do Cu_2O i Fe_3O_4), większe nie są do końca utlenione. Ziarna te reagują ze sobą w wannie odstożowej, gdzie tworzy się kamień i żużel.

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 3.



Piec do topienia zawieszinowego koncentratu INCO (Kanada)

Koncentrat i topniki podawane po obu bokach, a gazy odlotowe odbierane centralnie.

Konstrukcja ta pozwala na utrzymanie wysokiej temperatury na całej powierzchni trzonu pieca.

Warstwa kamienia w piecu wynosi 0.5 m, a żużla – 1.2 m.

Piec INCO pracuje przez rok, po czym jest zatrzymywany do uzupełnienia wyłożenia.

Piec jest wyłożony kształtkami chromitowo-magnezytowymi. Najbardziej narażona na wysokie temperatury środkowa część pieca posiada kesony chłodzone wodą.

Piec przerabia do 2000 Mg koncentratu na dzień.

Porównanie procesów INCO i Outokumpu

INCO używa tlenu technicznego – proces jest samowystarczalny pod względem cieplnym. W procesie Outokumpu bilans cieplny wyrównuje się spalaniem oleju.

Proces INCO ma niższe zapotrzebowanie na energię,

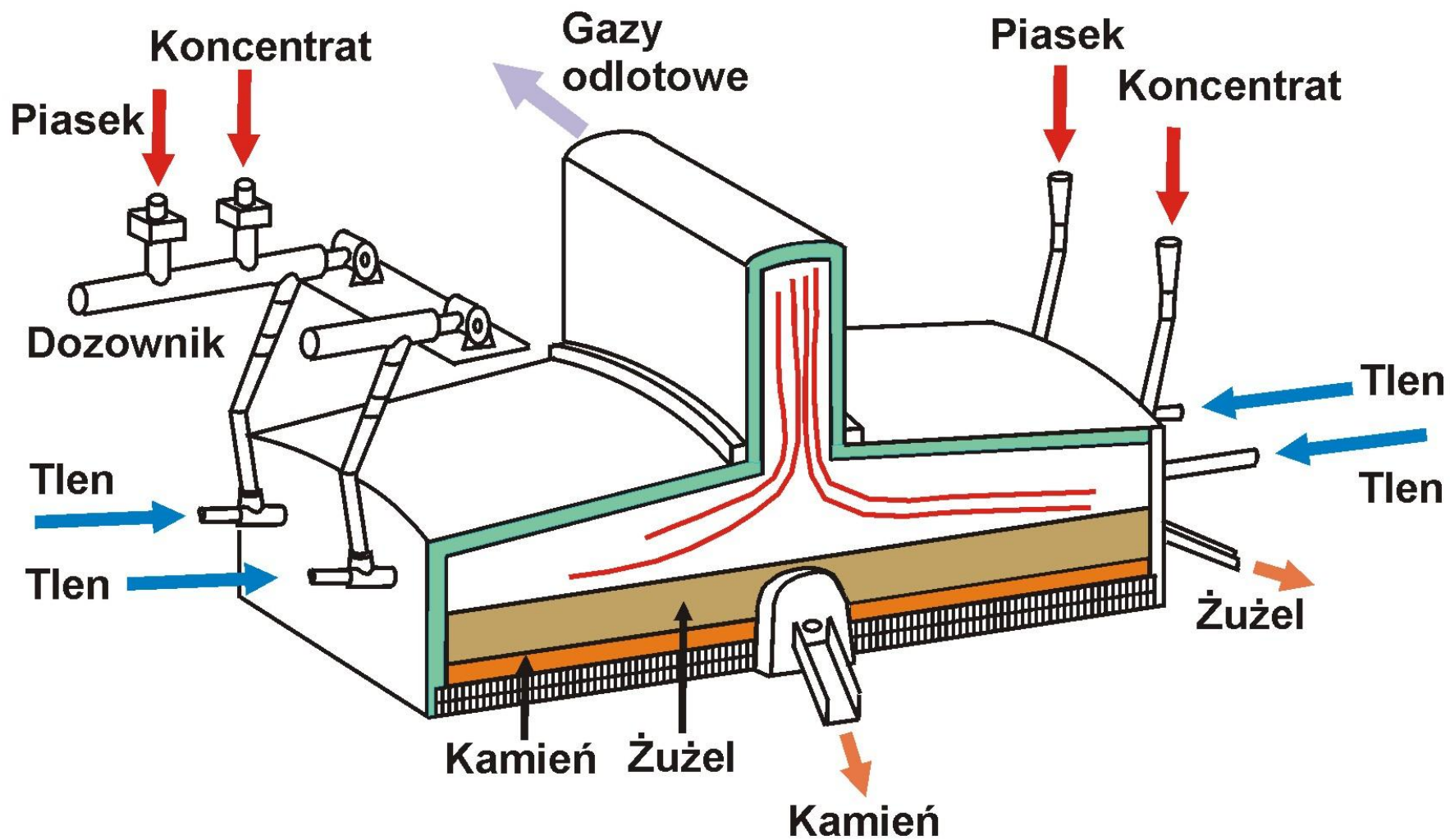
Produkuje znacznie mniejszą ilość gazów procesowych na tonę koncentratu (brak azotu),

Stężenie SO₂ w gazach procesowych procesu INCO bardzo wysokie (80%), co ułatwia przerób na kwas siarkowy,

Ilość pyłów mniejsza w procesie INCO,

Żużel z procesu INCO zawiera mniej miedzi (0.7 – 1.5 %).

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 3.



Proces Contop (Chile, Afryka Płd., USA)

Zasadnicza reakcja odbywa się w cyklonowym palniku koncentratu.

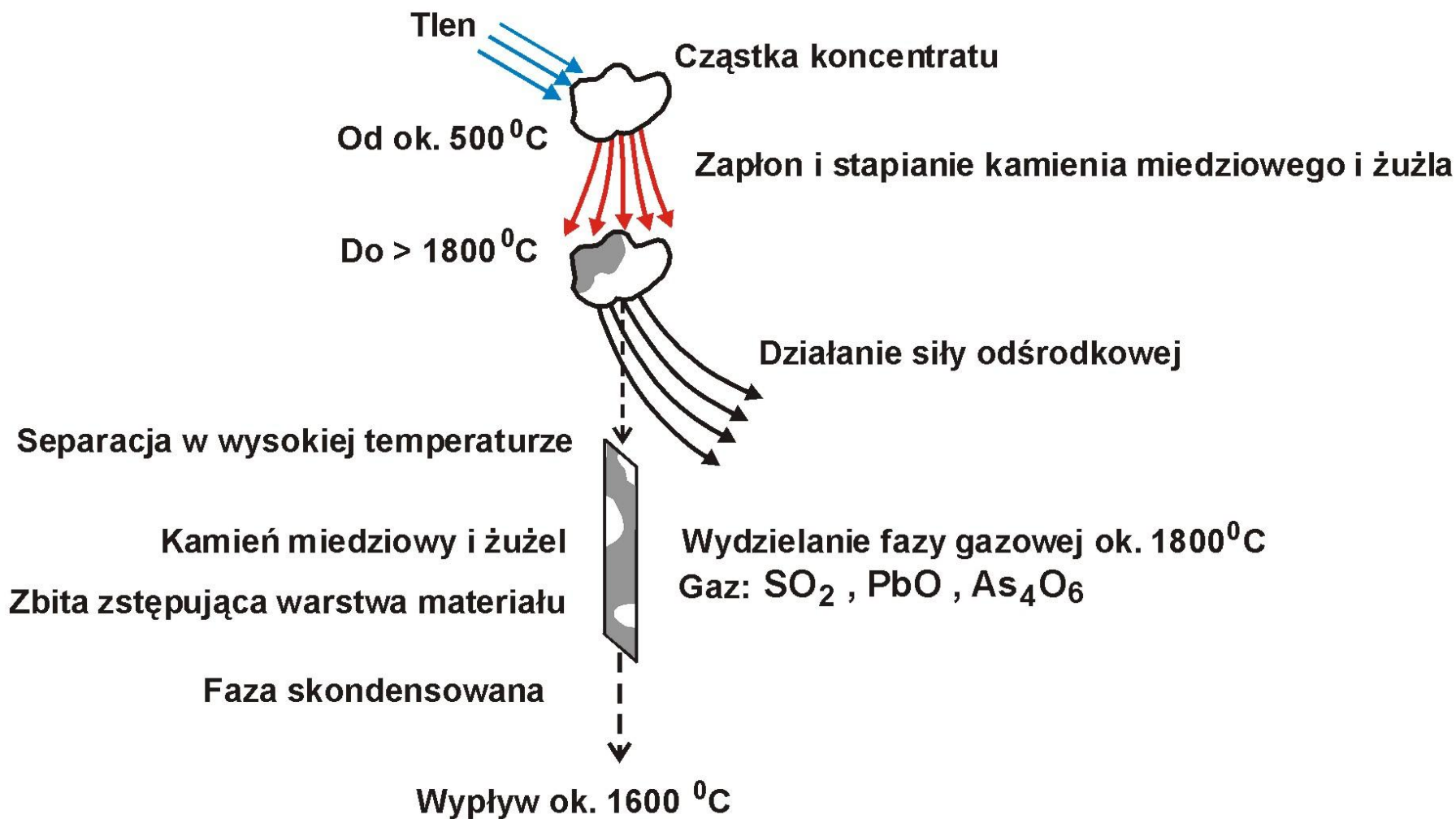
Palnik jest walcem o wysokości 4 m i średnicy 2 m ze stali nierdzewnej, chłodzonym wodą. Warstwa materiału ogniotrwałego jest cienka, zasadniczą ochronę stanowi przyklejony materiał ze stopionego koncentratu.

Koncentrat oraz powietrze (lub tlen) wdmuchiwany jest stycznie do ścian z prędkością 80 m/s.

Dodatkowe paliwo: gaz ziemny, pył węglowy, olej.

Temperatura gazów w górnej części palnika osiąga 1800 °C.

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 3.

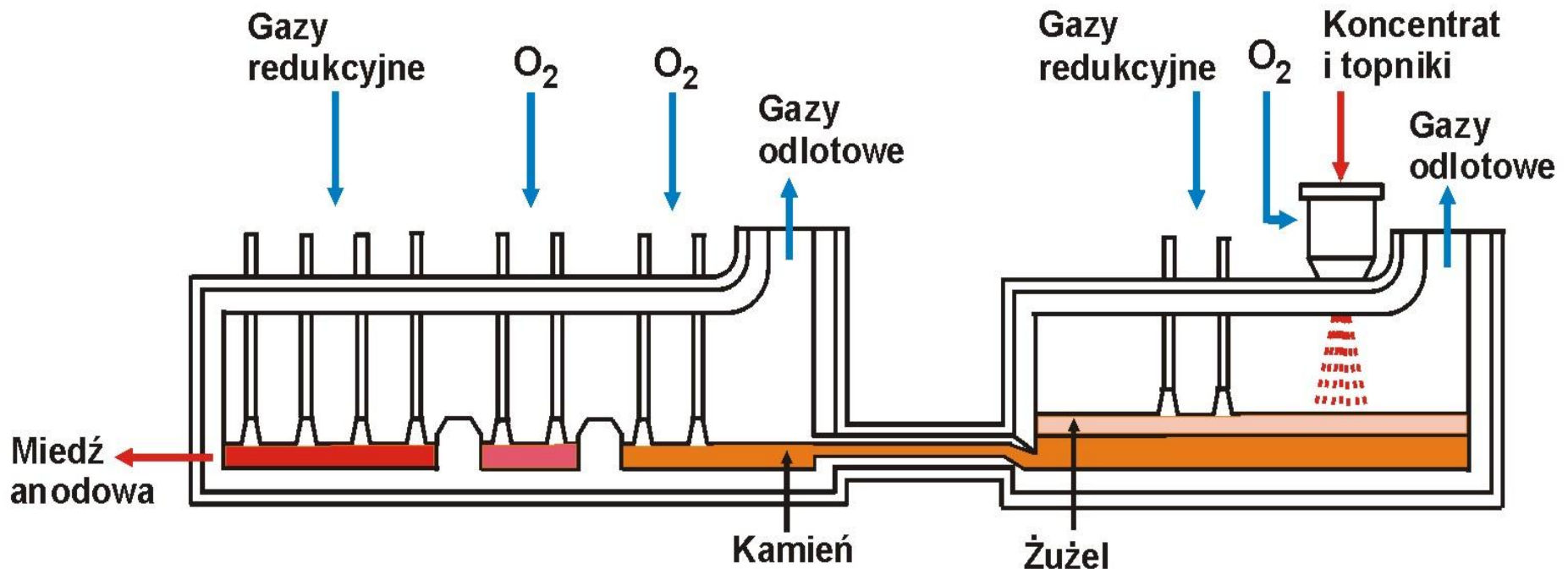


Palnik cyklonowy umieszczony na jednym końcu pieca.

Piec zbudowany jest z dwóch komór, co zapewnia oddzielenie żużla. Palniki wytwarzające atmosferę redukcyjną zabezpieczają niskie stężenie Cu w żużlu (0.8 – 0.9 %). Taki żużel jest odpadem.

W drugiej komorze możliwe jest utlenienie kamienia do miedzi metalicznej. Funkcjonuje ona jak konwertor z górnym dmuchem

Schemat pieca z palnikami cyklonowymi Contop.



W obu procesach: Contop i Noranda możliwe jest otrzymanie miedzi jako produktu końcowego. Jednak bardziej opłacalne okazało się wytwarzanie kamienia bogatego w miedź, który poddawany jest następnie konwertorowaniu.

Proces Norandy

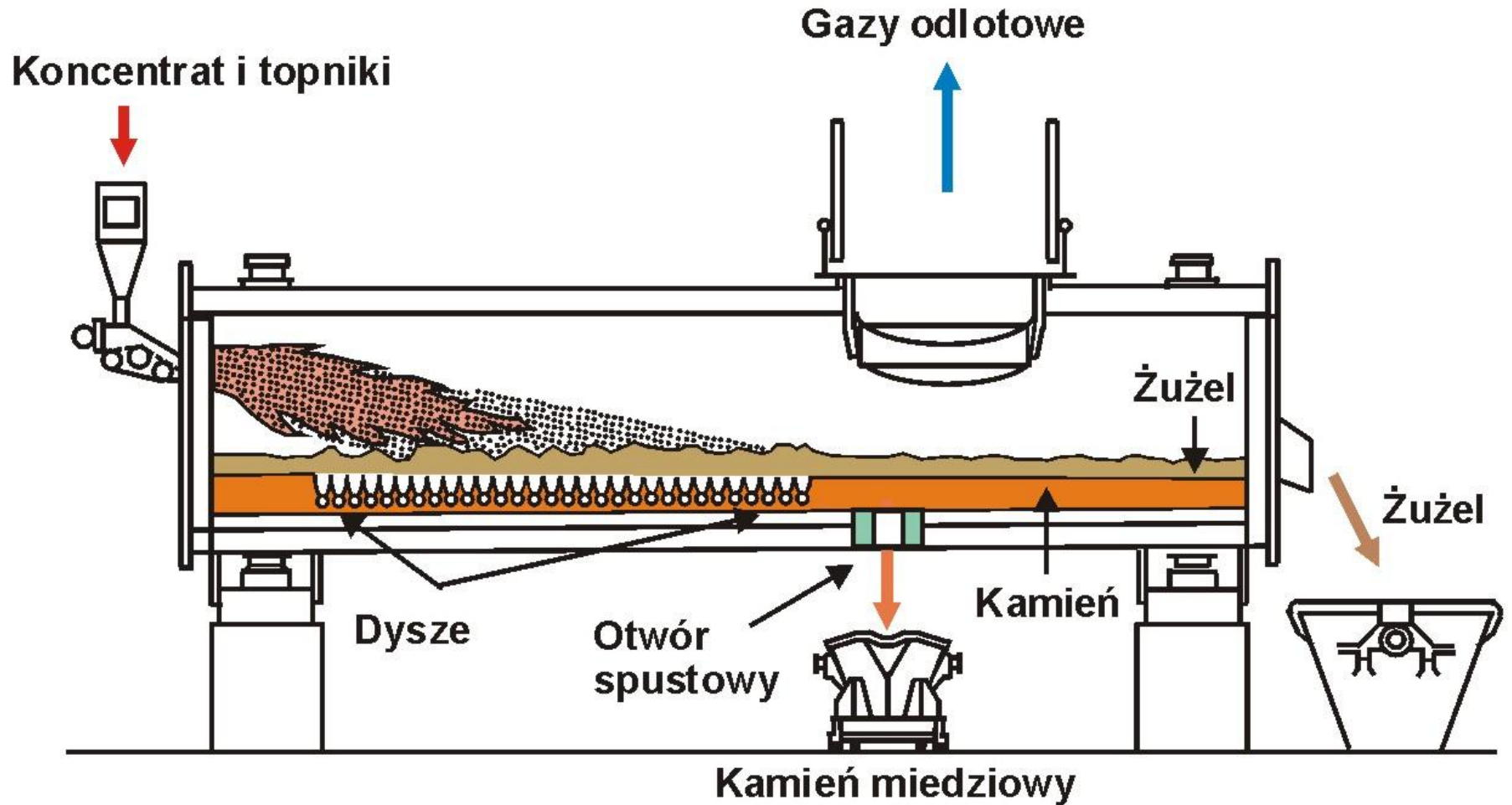
Proces w piecu obrotowym o długości ok. 20 m i średnicy 5 m.

Tlen wdmuchiwany jest dyszami poprzez warstwę ciekłego kamienia (20 – 40 dysz). Dysze umieszczone są nisko, tlen przechodzi przez ok. 50 cm warstwę kamienia.

Na granicy kamienia i żużła występują silne turbulencje, sprzyjające reakcjom między tymi fazami.

Rozdział kamienia od żużła ma miejsce w strefie pozbawionej dysz. Tam też umiejscowione są otwory spustowe dla kamienia i żużła.

Żużel zawiera 3 – 8 % Cu (w większości w postaci drobnych kropelek) i musi być poddany odmiedziowaniu.



Reaktor Norandy

Wytapianie kamienia miedziowego w piecu płomiennym

**Urządzenie pracujące w trybie ciągłym. Przykładowe wymiary:
30 x 10 x 4 m.**

Przystosowane jest do przetopu zróżnicowanego wsadu siarczkowego oraz żużla konwertorowego (2 – 10% Cu), ładowanego w stanie ciekłym. Żużel konwertorowy jest odpadem procesu przerobu kamienia na miedź. Materiałem żuzłotwórczym jest krzemionka.

Produkuje w ciągu doby powyżej 1000 Mg kamienia miedziowego o zawartości do 50% Cu.

Źródłem ciepła są głównie palniki, umieszczone pierwotnie w oknach w krótkiej ścianie pieca. Większość pieców płomiennych posiada palniki umieszczone pionowo w sklepieniu. Paliwem jest gaz ziemny, olej opałowy lub pył węglowy.

Sklepienie pieca zbudowane jest z kształtek chromitowo – magnezjowych, zawieszonych na konstrukcji stalowej.

Również górne fragmenty ścian bocznych mają konstrukcję wiszącą, co pozwala na łatwą wymianę podczas biegu pieca.

Trzon pieca zbudowany z gliny, wapna i narostu o składzie: $\text{FeO} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$.

Tworzenie magnetytu Fe_3O_4 – przy niedostatecznym potencjale tlenu oraz zbyt małym stosunku $\text{SiO}_2:\text{FeO}$.

Magnetyt tworzy stałe związki ze składnikami wyłożenia chromitowego, które tworzą „fałszywe dno” między kamieniem a żuzłem.

Koncentrat ładowany jest w strefie działania palników. W pozostałej części pieca następuje rozdział kamienia od żużla.

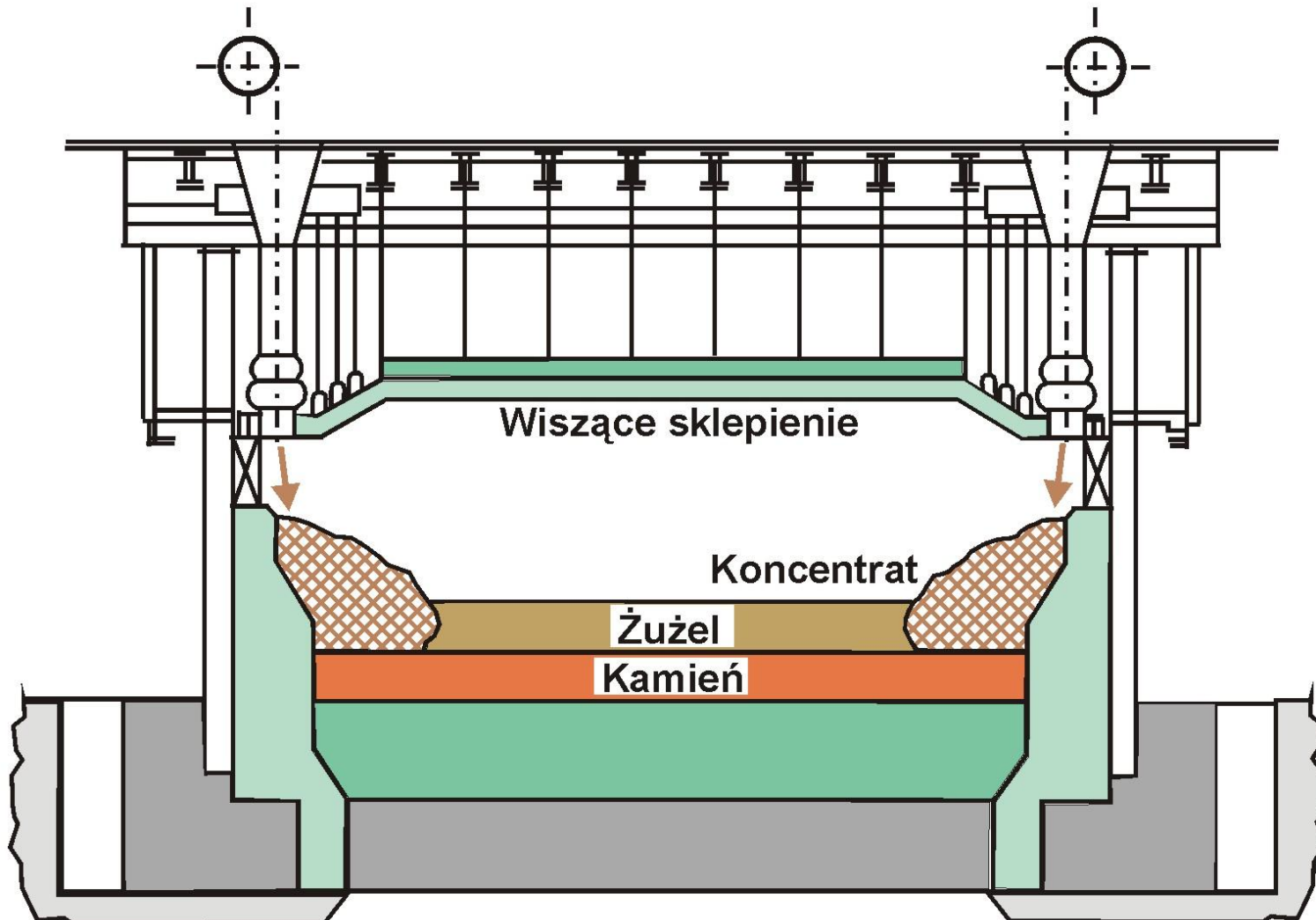
Piec słabo wykorzystuje ciepło reakcji utleniania siarczków. Służy głównie do topienia, stąd zawartość miedzi w kamieniu dość niska.

Wadą pieca jest konieczność utrzymania podciśnienia (gazy zawierające SO₂ są niebezpieczne dla obsługi), przez co zasysane powietrze rozcieńcza gazy procesowe.

Nie nadają się one do przerobu na kwas siarkowy, lecz przez działanie mleka wapiennego przerabiane są na gips CaSO₄·5H₂O.

Gazy odlotowe mają temperaturę 1250 – 1300 °C. Ich energia cieplna jest odzyskiwana w kotle parowym.

Przekrój poprzeczny pieca płomiennego



Wytapianie kamienia miedziowego w piecach elektrycznych

Warunki dla użycia pieca elektrycznego:

- Niska cena energii elektrycznej**
- Wysokie wymagania ochrony środowiska (piec jest praktycznie hermetyczny).**

Piec nie spala paliwa, a więc produkuje małe ilości gazów.

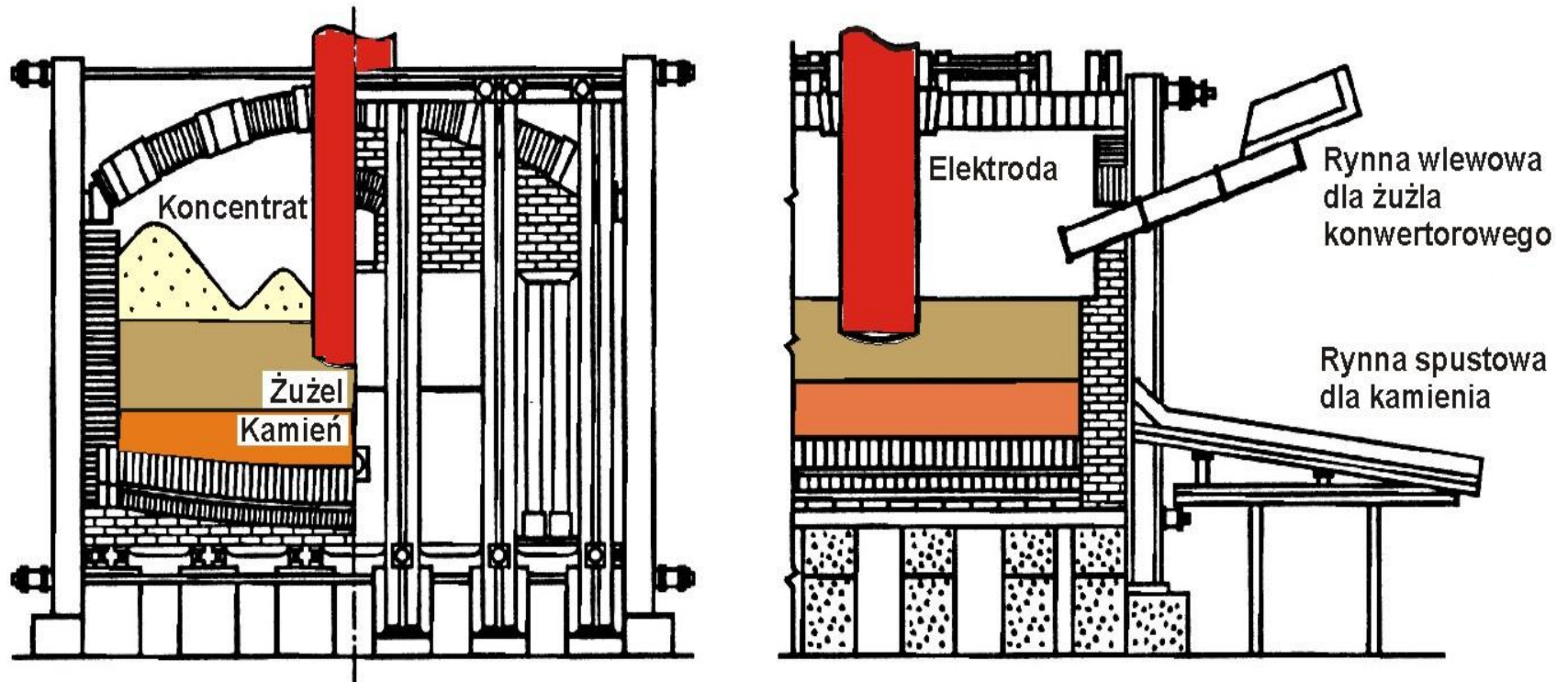
Przy topieniu powstaje mało SO₂.

W piecu można topić różnego rodzaju koncentraty miedzi.

Wymiary pieca: 35 x 12 x 5 m.

6 elektrod samospiekających się o średnicy 1.6 m, pracujących parami. Napięcie między parą elektrod 115 – 450 V, prąd rzędu 36 000 A.

Schemat pieca elektrycznego do topienia kamienia miedziowego



Piec pracuje w sposób ciągły. Koncentrat ładuje się okresowo, podobnie kamień i żużel spuszcza się okresowo na przeciwnym końcu pieca.

Konstrukcja pieca:

- Piec spoczywa na betonowych filarach, które zabezpieczają przed przebiciem elektrycznym do gruntu,

-- Sklepienie pracuje w niższej temperaturze, jest lekką konstrukcją na zasadzie sprężystego łuku i nie wymaga podwieszania, ponieważ temperatura gazów jest niższa, a energia prądu elektrycznego jest wydzielana w ciekłych produktach: żużlu i kamieniu.

Elektrody są całkowicie zanurzone w żużlu i częściowo w kamieniu. Kamień posiada wyższą przewodność elektryczną niż żużel.

Nagrzewanie kamienia i żużla ma charakter oporowy.

Operując zanurzeniem elektrod i napięciem można regulować:

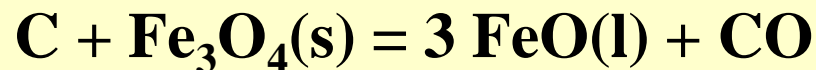
-Temperaturę kamienia i żużla;

- Sumaryczną moc wydzieloną w piecu,

-Wydajność procesu, która jest prawie proporcjonalna do mocy.

Zużycie energii elektrycznej wynosi ok. 400 kWh/Mg wsadu.

W piecu elektrycznym łatwo usuwany jest magnetyt działaniem węgla elektrody:



Konwertorowanie kamienia miedziowego

Konwertorowanie polega na utlenieniu kamienia miedziowego Cu-Fe-S do miedzi blister.

Na ogół stosowany jest konwertor poziomy (typu Peirce – Smith) z dmuchem powietrza wzbogaconego w tlen. Całkowita energia procesu pochodzi z utleniania siarki i żelaza.

Wsad: kamień miedziowy, topniki (SiO_2), powietrze i tlen.

Produkty:

- miedź blister, która podlega dalszej rafinacji,**
- żużel fajalitowy, który jest przerabiany dla odzyskania miedzi,**
- gazy, które po odpyleniu są źródłem ciepła oraz zawierają SO_2 , przerabiany na kwas siarkowy.**

Wymiary konwertora Peirce-Smitha: długość ok. 10 m, średnica ok. 4 m. Wykonany z blachy stalowej i wyłożony kształtkami magnezowo – chromitowymi.

U góry posiada otwór załadunkowy, przykrywany okapem do odprowadzenia gazów.

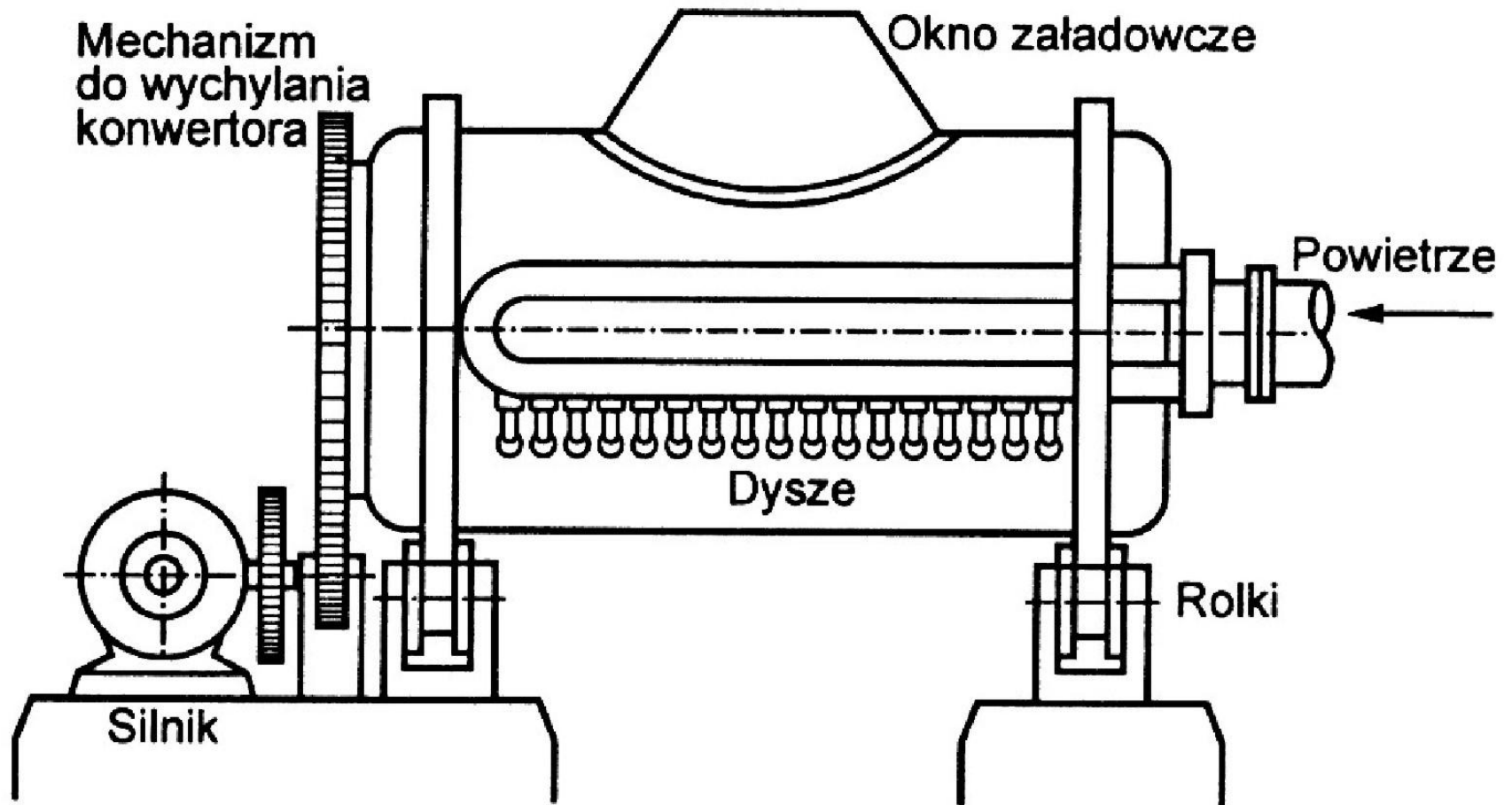
Dmuch (ok. 600 Nm³/min) jest podawany przez 50 – 60 dysz o średnicach ok. 5 cm.

Temperatura procesu powinna wynosić 1250 – 1300 ° C. Zbyt niska temperatura powoduje wzrost lepkości żużla i utrudnia oddzielenie kropelek Cu₂S.

Zbyt wysoka temperatura powoduje zużycie wyłożenia.

W ciągu doby przerabia 300 – 600 Mg kamienia miedziowego.

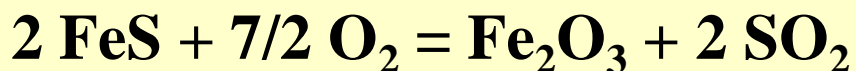
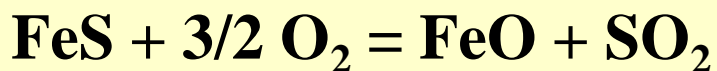
Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 3.



Pierwszy okres konwertorowania:

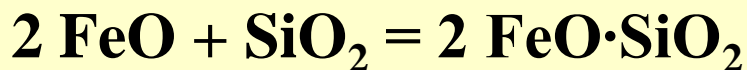
Żelazo utlenia się do tlenków żelaza, głównie FeO, które są wiązane w żużel.

Siarka utlenia się do gazowego dwutlenku siarki.



Magnetyt powstaje na skutek utlenienia żużla. Aby nie powstał, dysze muszą się w pierwszym okresie znajdować nisko; wtedy tlen zużywa się w warstwie kamienia.

Dodatek krzemionki upłynnia tlenki żelaza FeO i Fe₃O₄.



Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 3.

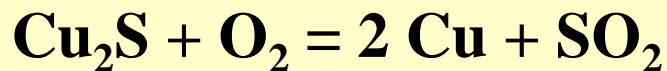
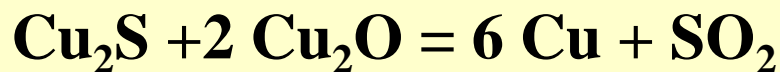
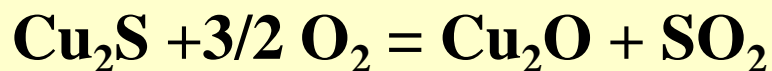
Pierwszy okres kończy się, gdy stężenie Fe w kamieniu miedziowym obniży się do ok. 1%.

Produktem jest tu prawie czysty siarczek miedzi (I) Cu_2S , zwany białym metalem.

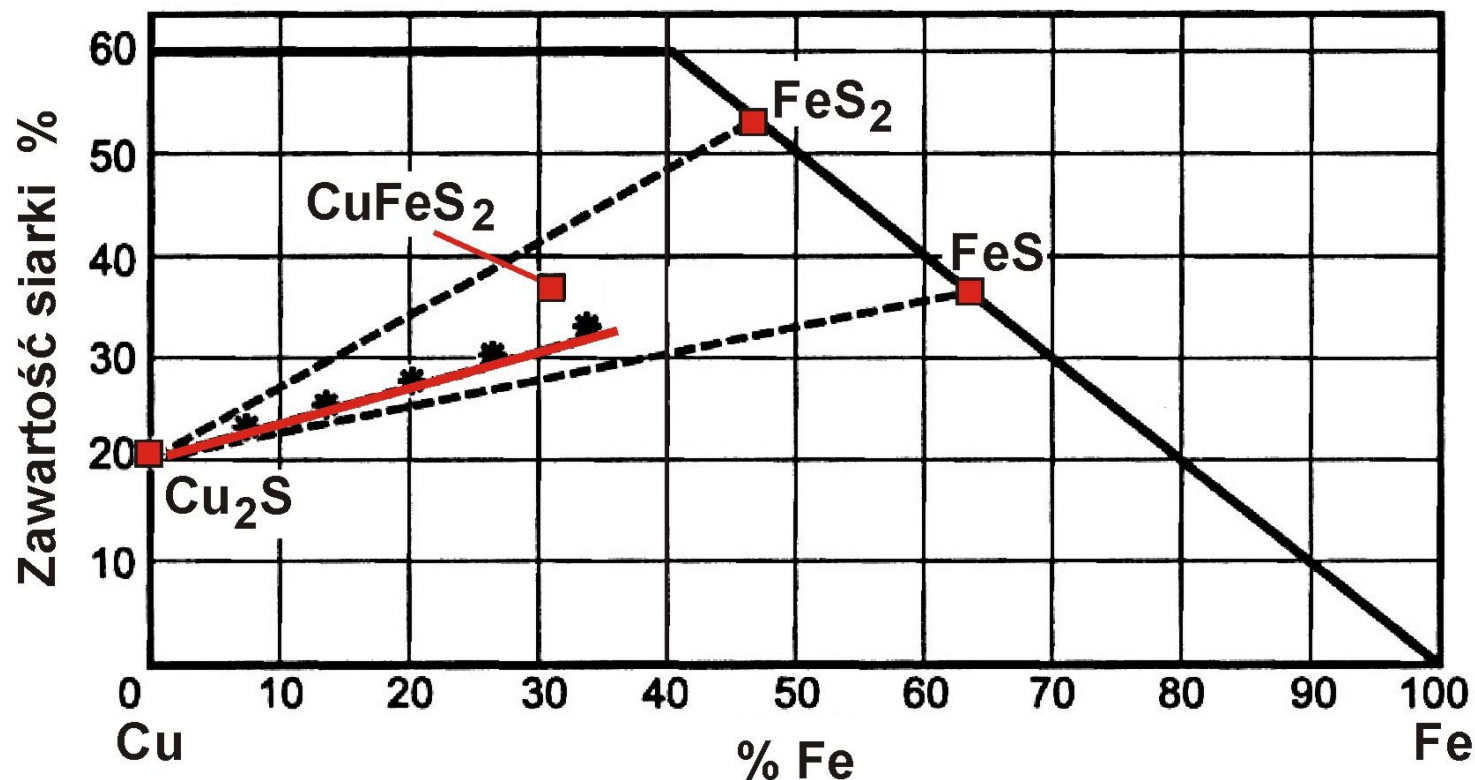
Konwertorowanie w pierwszym okresie prowadzone jest etapami, polegającymi na usuwaniu żużla i dodawaniu nowej porcji kamienia.

Drugi okres konwertorowania

Gdy w konwertorze zbierze się 100 – 200 Mg białego metalu (Cu_2S), rozpoczyna się drugi okres konwertorowania.

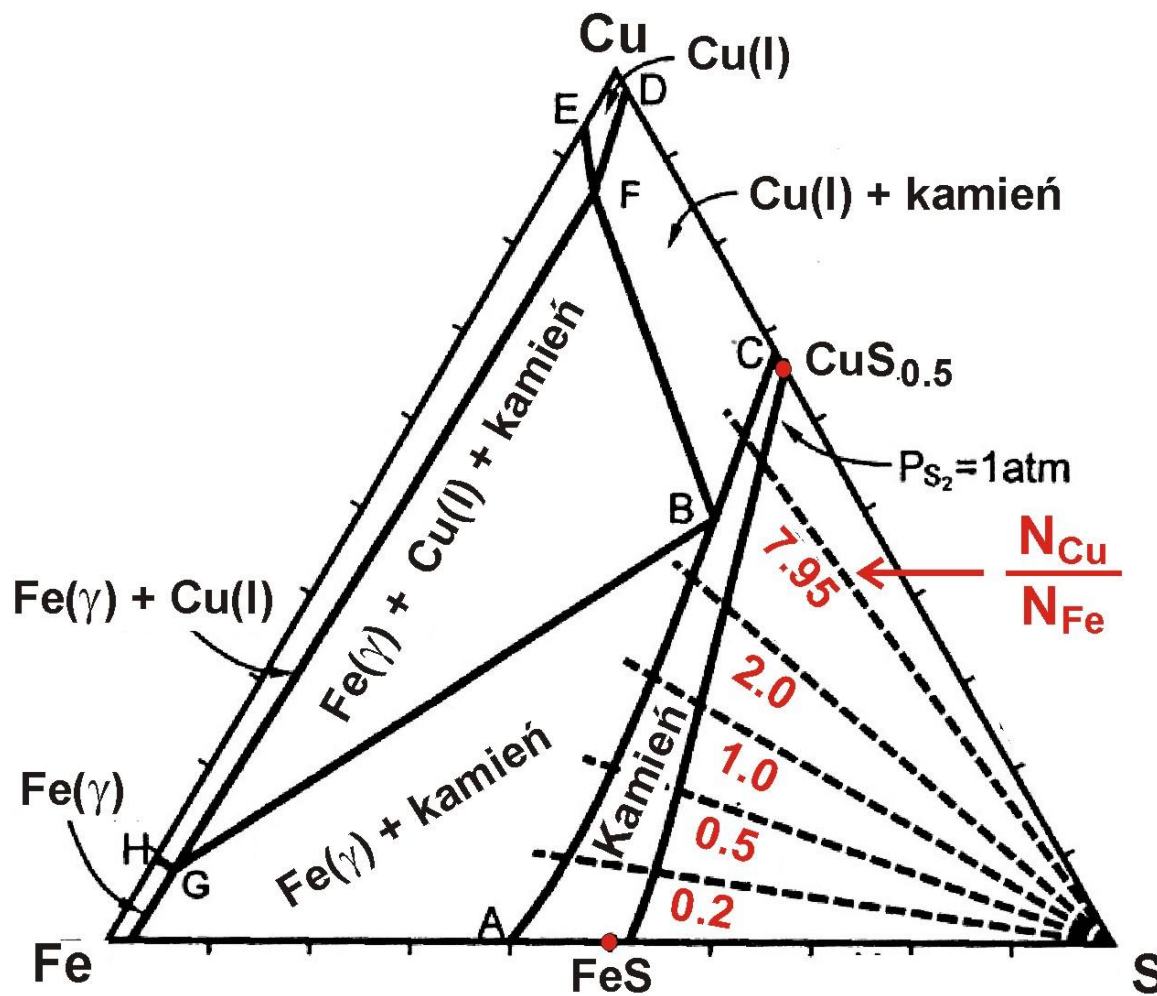


Zmiana składu kamienia miedziowego podczas pierwszego okresu konwertorowania.



Zawartość siarki spada nieznacznie, a żelaza bardzo mocno. 31

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 3.



Na początku drugiego okresu Cu_2S utlenia się częściowo i występuje pewien deficyt siarki w stosunku do Cu_2S .

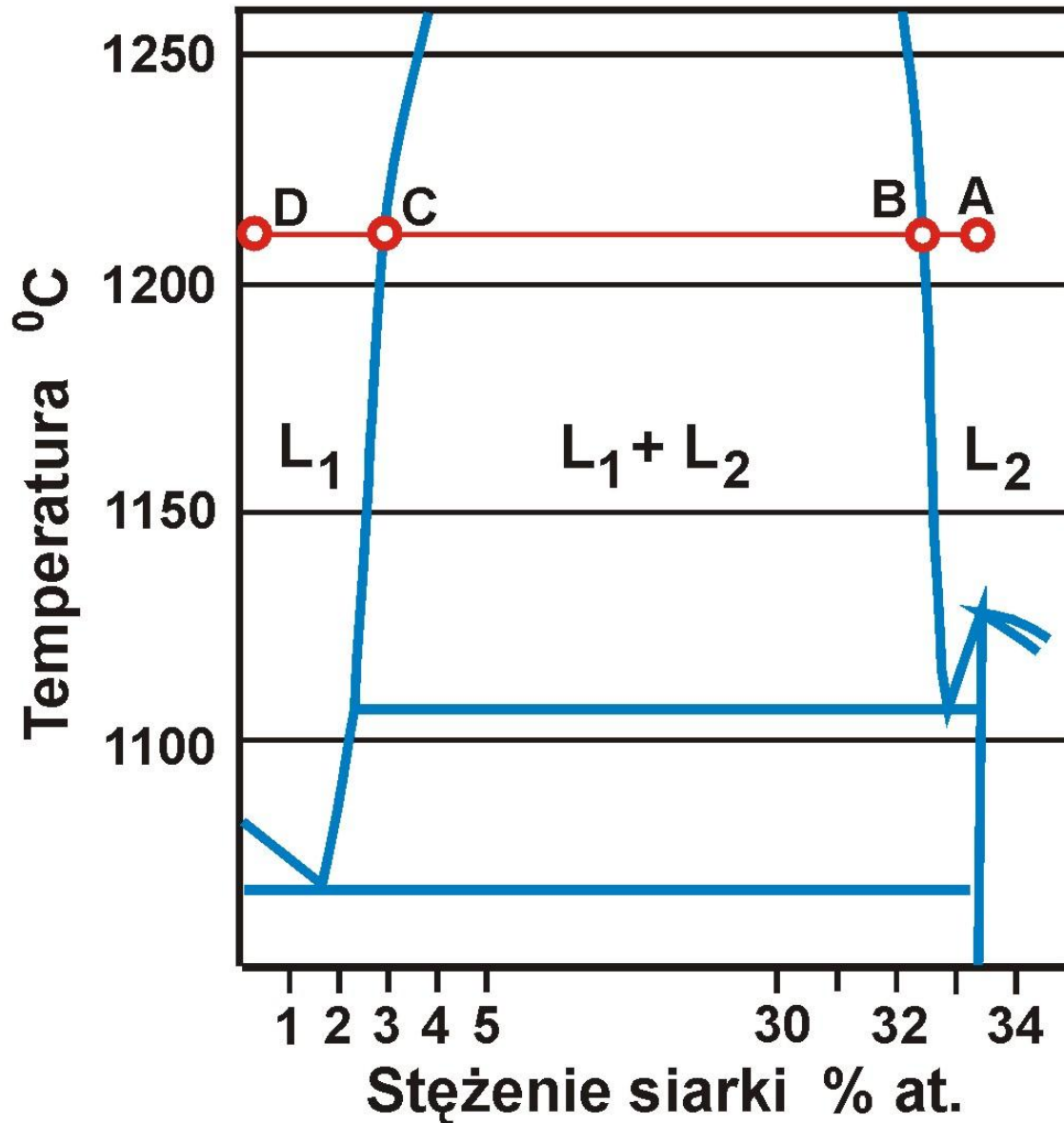
W temperaturze 1220°C przy zawartości siarki 19.6% mas. (32% at.) pojawia się w układzie miedź.

Zawartość siarki spada, aż faza siarczkowa zaniknie zupełnie. W konwertorze pozostanie miedź z rozpuszczoną w niej siarką (ok. 1% mas.).

Przy dalszym utlenianiu stężenie siarki spada do 0.03% mas. Jest to granica, której nie powinno się przekraczać, gdyż zaczyna utleniać się miedź. Pojawi się wtedy faza tlenkowa Cu_2O .

W drugim okresie konwertorowania dysze powinny być wysoko (0.5 - 1.0 m pod powierzchnią), by nie utleniać wytworzonej miedzi, która opada na dno. Położenie dysz reguluje się obrotem konwertora.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 3.



Konwertory Peirce – Smitha stanowią 90% wszystkich stosowanych na świecie.

Konwertory Hoboken – z osiowym odprowadzeniem gazu, stosowane m.in. w polskich hutach Głogów I i Legnica. Zaletą jest większa szczelność układu odbioru gazów.

Te konwertory są mniejsze i mają mniejszą liczbę dysz. Do wsadu dodaje się złomy miedzionośne, żużel anodowy (z końcowej rafinacji ogniowej miedzi) oraz skrzepy kamienia miedziowego.

Stosowane są również konwertory z górnym dmuchem oraz zawieszinowe (przerabiają zmielony kamień miedziowy).

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 3.

**Średni skład produktów konwertorowania w hucie miedzi
Głogów (% mas.)**

	Miedź	Żużel	Pyły	Gazy	I okres	II okres
Cu	98.52	6.5	0.87	SO₂	6 - 8	11 - 13
Ag	0.268	0.014	0.044	SO₃	0.3-0.5	0.5-0.8
Pb	0.17	5.39	46.40	H₂O	2 - 3	1
Fe	0.002	34.53	0.065	O₂	8 - 10	8 - 9
S	0.009	1.04	12.2	N₂	reszta	reszta
As	0.21	0.057	2.52	% obj.		
SiO₂	-	30.73	-			
O	0.54	-	-			
Zn	0.002	3.34	9.04			36

Konwertor Hoboken

