



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 4

Autorzy:

prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz

prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki

dr inż. Paweł Drożdż

dr inż. Ryszard Stachura

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 4.

Rozkład pierwiastków przy konwertowaniu kamienia 45% Cu

	Cu blister	Żużel	Pyły
Ag	99	< 1	< 1
Au	99	< 1	< 1
Bi	10	18	72
As	12	45	43
Pb	2	45	54
Cd	< 1	5	94
Ni	45	40	15
Zn	< 1	90	10
Sb	2	35	63
Se	65	15	20

Rozkład pierwiastków przy konwertowaniu kamienia 75% Cu

	Cu blister	Żużel	Pyły
Ag	> 99	< 1	< 1
Au	> 99	< 1	< 1
Bi	50	25	25
As	55	30	15
Pb	5	50	45
Cd	5	1	94
Ni	70	25	5
Zn	10	80	10
Sb	60	20	20
Se	75	5	20

Jednostadialny proces Outokumpu produkcji miedzi

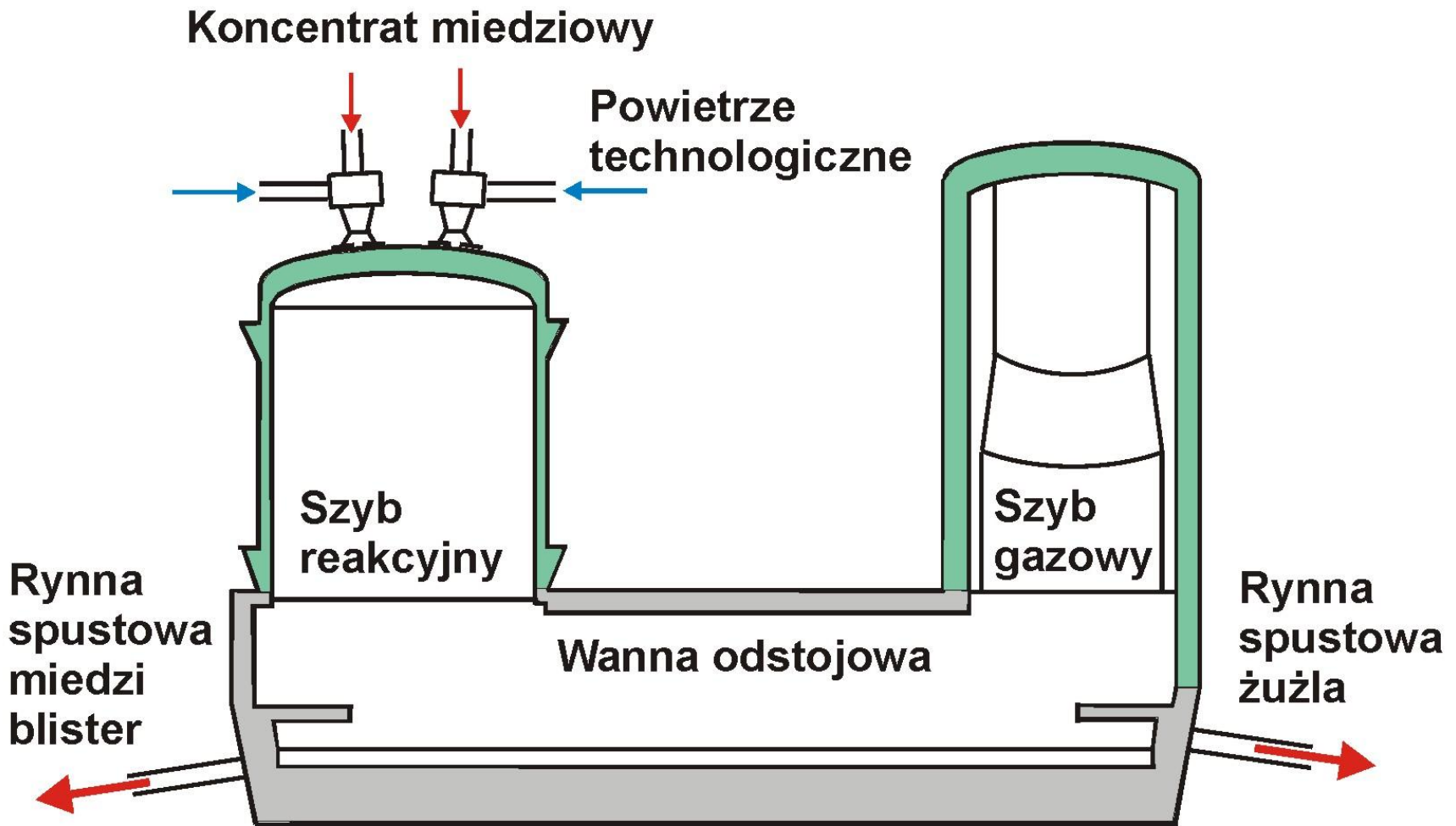
Proces jednostadialny łączy operację topienia kamienia miedziowego i jego konwertowanie. Cechy procesu jednostadialnego posiadają także technologie Contop i Noranda.

Zalety procesu jednostadialnego:

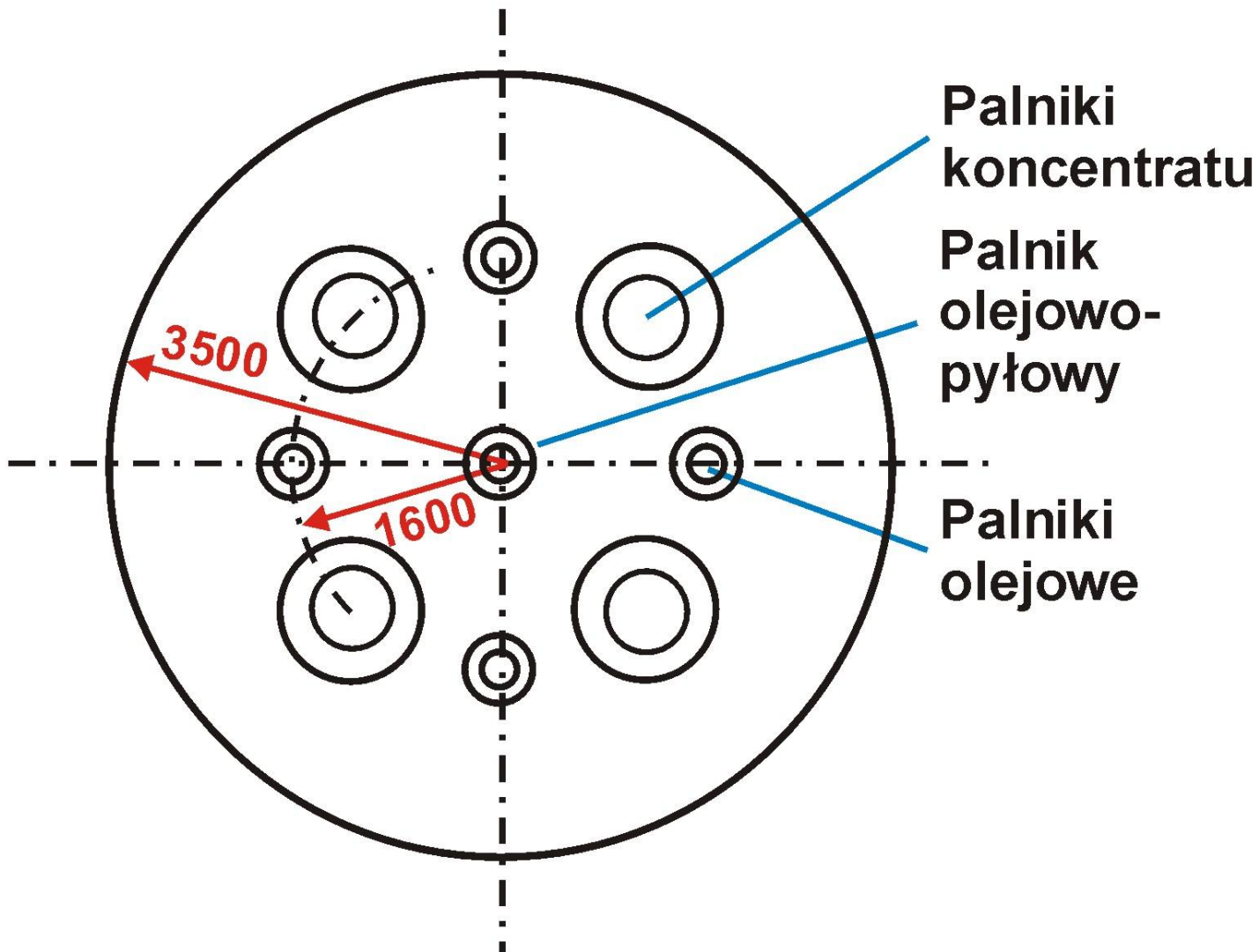
- Całkowita izolacja SO₂ od otoczenia,**
- Możliwość utylizacji gazów procesowych,**
- Niskie zużycie energii,**
- Niskie koszty inwestycji i eksploatacji.**

Problem stanowi wysoka (12 – 15 %) zawartość miedzi w żużlu (tyle, ile w koncentracie). Żużel ten poddawany jest przerobowi w celu odzysku miedzi.

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 4.
Jednostadialny proces Outokumpu



Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 4.
Jednostadialny proces Outokumpu



Na świecie działają tylko dwie takie instalacje: Olympic Dam w Australii oraz w Głogowie na Dolnym Śląsku.

W Głogowie przerabia się koncentraty zawierające chalkozyn Cu_2S i bornit Cu_5FeS_4 .

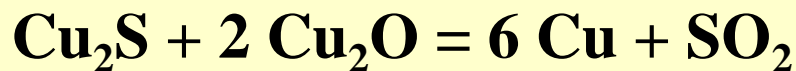
Produkty procesu:

Miedź blister: do 99% Cu i do 1% tlenu,

Żużel o zawartości 12 – 16 % Cu,

Gazy o zawartości 13% SO_2 .

W szybie reakcyjnym ilość powstającej miedzi jest mała, wynosi ok. 10% całej ilości miedzi zawartej w koncentracie. Większość miedzi tworzy się w wannie odstojowej w wyniku reakcji:



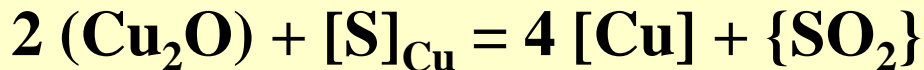
Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 4.

W szybie reakcyjnym natomiast musi zostać utleniona większa część siarki (co najmniej 2/3) do SO₂. W przeciwnym razie pojawia się faza siarczkowa (kamień) między miedzią a żużlem.

Miarą utlenienia koncentratu jest:

- **Zawartość miedzi w żużlu,**
- **Zawartość siarki w miedzi.**

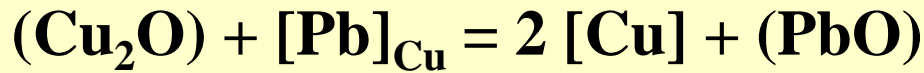
Związek między nimi wynika z równowagi reakcji:



$$K = \frac{a_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{SO}_2}}{(a_{\text{Cu}_2\text{O}})^2 \cdot a_{\text{S}}} \quad a_{\text{S}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{P_{\text{SO}_2}}{\underbrace{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^2}_{\text{Cu}_2\text{O}}}$$

Przy większej zawartości miedzi w żużlu stężenie siarki w miedzi jest mniejsze.

W hucie Głogów ważne jest związanie ołowiu w żużlu (w miedzi powinno go być poniżej 0.3%). Ołów przechodzi do żużla wg reakcji:



$$K = \frac{a_{Cu}^2 \cdot a_{PbO}}{a_{Pb} \cdot a_{Cu_2O}} \quad \frac{a_{Pb}}{a_{PbO}} = K \cdot \frac{a_{Cu}^2}{a_{Cu_2O}} \quad a_{Cu} = 1$$

Równowagowy współczynnik podziału ołowiu między metal a żużel

$$L = \frac{[% Pb]}{(% Pb)} = k \cdot \frac{1}{a_{Cu_2O}}$$

Im więcej miedzi w żużlu, tym mniej ołowiu w miedzi. Dlatego zawartość miedzi w żużlu utrzymuje się na poziomie 12 – 16%.

Parametry jednostadialnego procesu w hucie Głogów II

Wymiary trzonu	26 x 9 x 3 m
Szyb reakcyjny	Φ 7.5 x 9 m
Szyb gazowy	Φ 7.5 x 13 m
Warstwa żużla	0.5 m
Warstwa miedzi	0.5 m
Liczba otworów spustowych żużla	6
Liczba otworów spustowych kamienia	9
Liczba palników koncentratu	4
Ilość koncentratu	1500 Mg/dzień

Parametry jednostadialnego procesu w hucie Głogów II (c.d.)

Ilość tlenu (Mg/dzień)	550
Ilość Cu (Mg/dzień)	360
Zawartość tlenu w Cu (%)	0.4
Zawartość siarki w Cu (%)	0.3
Ilość żużla (Mg/dzień)	900
Zawartość Cu w żużlu (%)	12 - 14
Temperatura żużla (°C)	1270 - 1300
Ilość gazów odlotowych (Nm³/h)	40 000
Temperatura gazów procesowych (°C)	1320 - 1360

Reakcje w szybie reakcyjnym pieca zawieszinowego

Polski koncentrat składa się z następujących ziaren:

57 % ziaren o średnicy poniżej 70 μm ,

29.2 % ziaren o średnicy 70 – 150 μm

5.2 % ziaren o średnicy 150 – 300 μm .

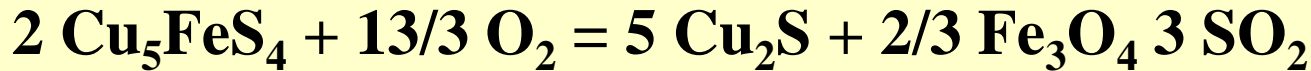
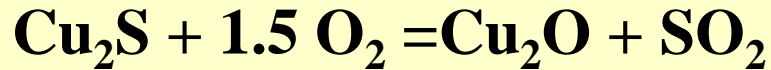
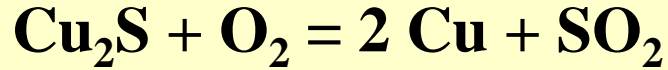
Zawiera on węgiel organiczny, który utlenia się przed siarką.

Małe ziarna utleniają się całkowicie i ulegają stopieniu.

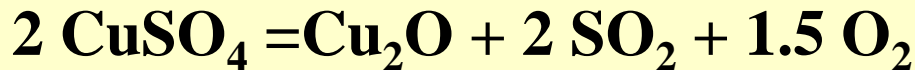
Duże ziarna (ok. 2 mm) utleniają się wolniej i mogą zostać tylko nadtopione przed opadnięciem do wanny odstożowej.

Na szybkość utlenienia wpływa także stężenie tlenu w gazie.

Reakcje utleniania koncentratu w szybie reakcyjnym



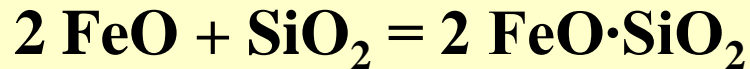
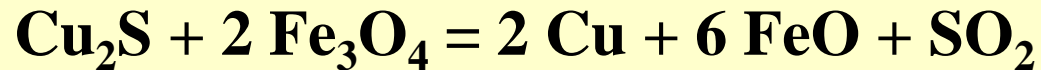
Ponadto endotermiczne reakcje rozkładu węglanów i siarczanów:



Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 4.

Reakcje zachodzące w wannie odstojoyej.

Są to reakcje prowadzące do wytworzenia miedzi i żużla



Wymurówka trzonu wanny odstojoyej z kształtek magnezjowo – chromitowych.

Ściany wanny z kesonów metalowo – ceramicznych, chłodzonych wodą.

Sklepienie wanny podwieszane.

Trzon wanny jest zaopatrzony w kanały, przez które przepływa powietrze (chłodzenie).

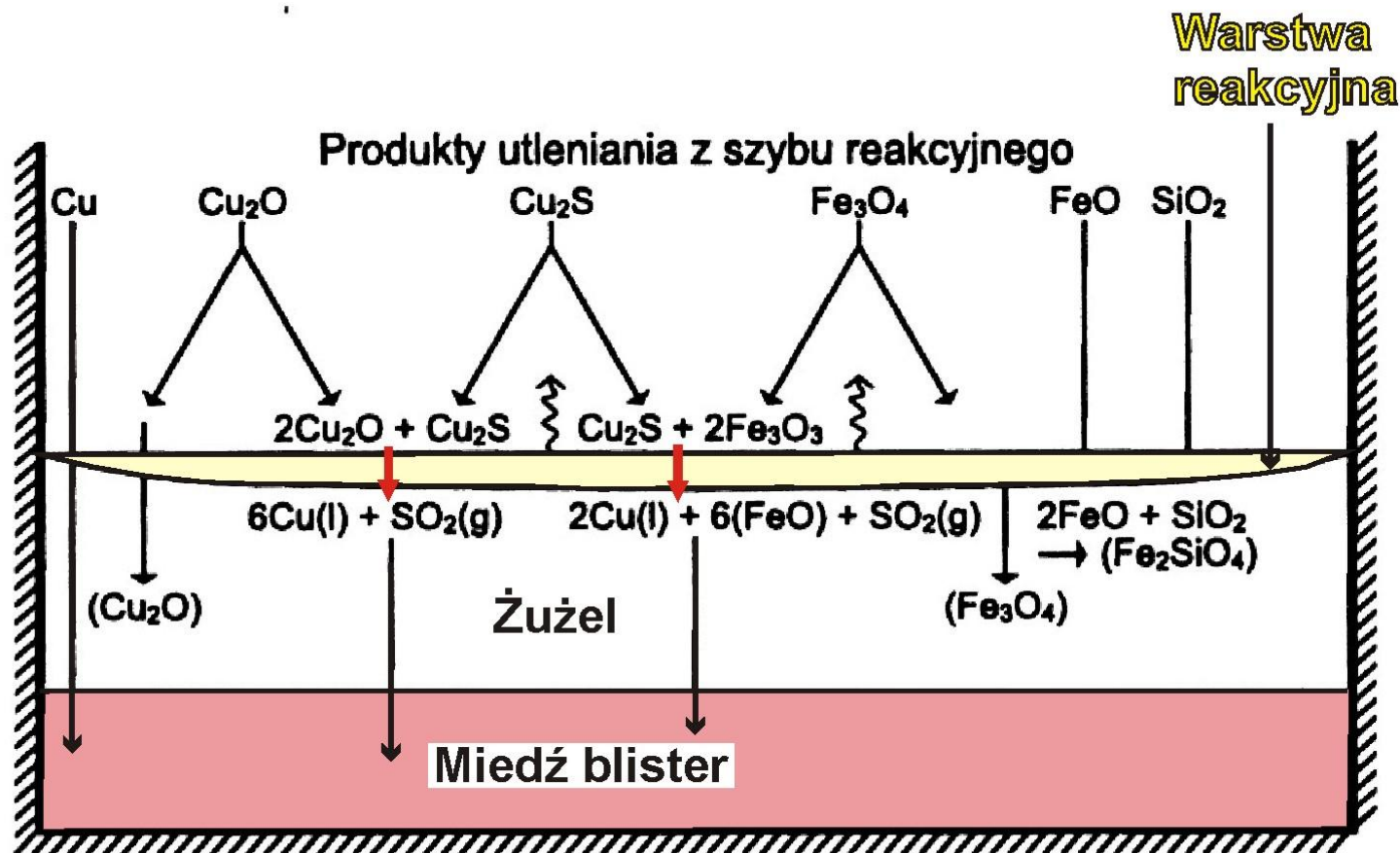
Wyłożenie trzonu pieca zawieszinowego

Trzon pieca do wytopu kamienia miedziowego stanowi dobrą izolację cieplną, co wpływa korzystnie na ogólny bilans cieplny.

Przy bezpośrednim wytopie miedzi należy zwiększyć straty ciepłe w trzonie tak, aby izoterma odpowiadająca temperaturze krzepnięcia miedzi przypadła na pierwszą warstwę kształtek ogniotrwałych.

Ciekła miedź o zawartości tlenu ok. 0.5 % posiada bardzo niskie napięcie powierzchniowe i wnika we wszystkie szczeliny i pory, powodując niszczenie trzonu

Procesy w wannie odstojuwej pieca szybowego



Odmiedziowanie żużła w piecu elektrycznym

Żużel z pieca zawieszinowego zawiera 12 – 16 % Cu. Jest to głównie tlenek miedzi Cu_2O , częściowo także miedź w postaci drobnych kropelek.

Proces odmiedziowania żużła prowadzi się w piecu elektrycznym (średnica 14.5 m) o trzech elektrodach spiekanych o średnicy 1.3 m. W sklepieniu pieca znajdują się:

3 otwory na elektrody,

6 otworów do wprowadzania koksu, kamienia wapiennego i żużła,

1 otwór odlotowy dla gazów.

Fazy procesu odmiedziowania:

-Napełnienie pieca żużlem zawieszinowym oraz kamieniem wapiennym i koksem,

Odmiedziowanie żużła w piecu elektrycznym (c.d.)

- Redukcja miedzi, ołowiu, żelaza (i arsenu) z żużła oraz wydzielanie z żużła stopu Cu-Fe-Pb,**
- Spust żużła oraz stopu Cu-Fe-Pb oraz ponowne ładowanie pieca.**

Jednorazowo w piecu przerabia się ok. 500 Mg żużła, cały cykl trwa ok. 10 godz.

Przeważająca część Cu_2O jest usuwana w kontakcie żużła z warstwą koksu, przy czym zawartość miedzi w żużlu spada do ok. 2%.

Przez następne 4 – 5 godz. zawartość ta spada do ok. 0.8%.

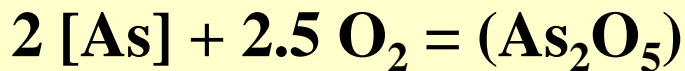
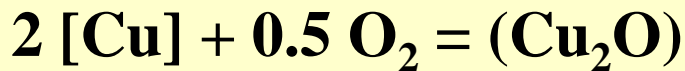
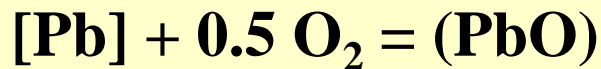
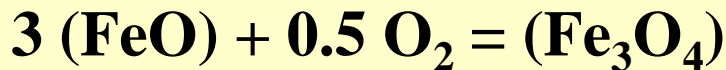
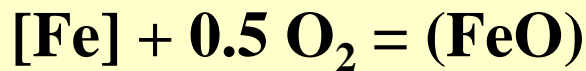
Podczas spustu trwającego 2 – 3 godz. zawartość Cu spada do 0.5%.

Z odmiedziowania żużła pochodzi do 30% całej produkcji miedzi.

Konwertorowanie stopu Cu-Fe-Pb

Konwertorowanie ma na celu utlenienie ołowiu i żelaza. Ołów powinien przejść głównie do pyłów.

W pierwszym etapie konwertorowania utlenianie składników:



Dodatek CaO (II etap) powoduje tworzenie żużła zasadowego, który rozpuszcza w sobie mniej Cu i Pb, a więcej As.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 4.

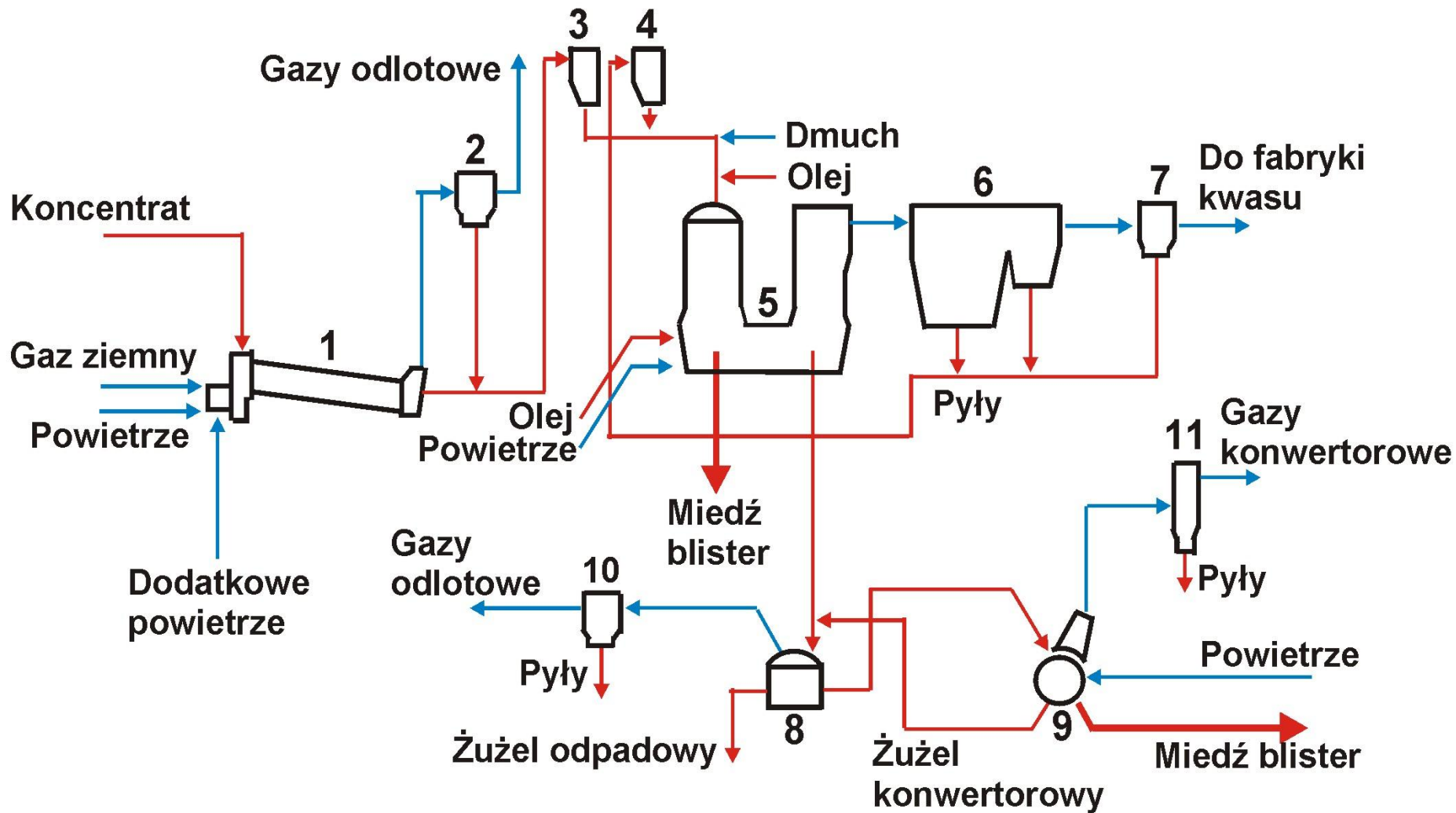
W drugim etapie redukcja utlenionych Pb, Fe i Cu.

PbO przechodzi w znacznym stopniu do pyłów.

Otrzymana miedź ma czystość 97.7 % Cu i zawiera 0.2 % Pb.

Produkty odmiedziowania w piecu elektrycznym (% mas.)

Produkt	Cu	Ag	Pb	As	Fe	S	SiO₂	CaO	MgO	Al₂O₃
Stop	70.4	5.15 ·10⁻²	21.5	3.4	3.0	0.25	-	-	-	-
Żużel	0.6	9.0 ·10⁻⁴	1.2	0.03	6.4	0.01	37.6	24.0	8.4	11.0
Pyły	1.7	5.0 ·10⁻³	46.7	1.25	0.2	1.70	7.2	1.6	1.8	1.8



Schemat huty miedzi Głogów II

Schemat huty miedzi Głogów II (oznaczenia)

1 – Suszarnia obrotowa; 2 – Elektrofiltr; 3 – Zbiornik koncentratu, 4 – Zbiornik pyłów zwrotnych; 5 – Piec zawieszinowy; 6 – Kocioł; 7 – Elektrofiltr, 8 – Piec elektryczny; 9 – Konwertory; 10 – Filtr; 11 – Odpylnia mokra.

Proces Mitsubishi

Trzy jednostki ułożone kaskadowo:

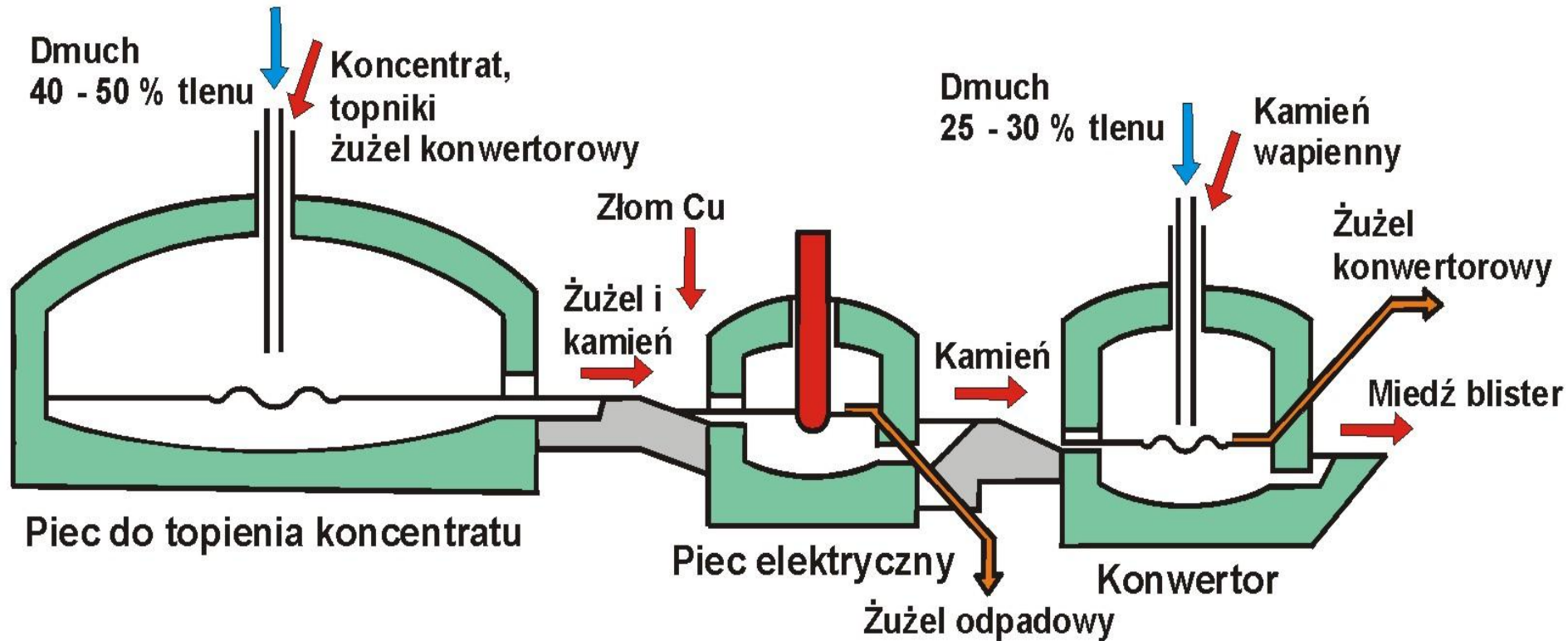
- Piec do topienia koncentratów,**
- Piec elektryczny do odmiedziowania żużla,**
- Piec do konwertorowania kamienia miedziowego.**

Transport materiałów między piecami przy pomocy osłoniętych rynien.

Zalety technologii:

- Otrzymywanie gazu procesowego o stałej i wysokiej zawartości SO₂,**
- Prosty sposób odmiedziowania żużli,**
- Minimalizacja transportu materiałów.**

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 4.



Piec do topienia koncentratu:

Materiały wprowadzane są przez lance (9-10 lanc) zbudowanych z dwóch koncentrycznych rur.

Energię dostarcza utlenianie siarki oraz częściowo żelaza z koncentratu, a także węgiel dostarczany do zewnętrznej rury lancy.

W piecu do topienia otrzymuje się pianoemulsję żużla i kamienia.

Ich rozdział następuje w piecu elektrycznym (trzy elektrody zanurzone w żużlu).

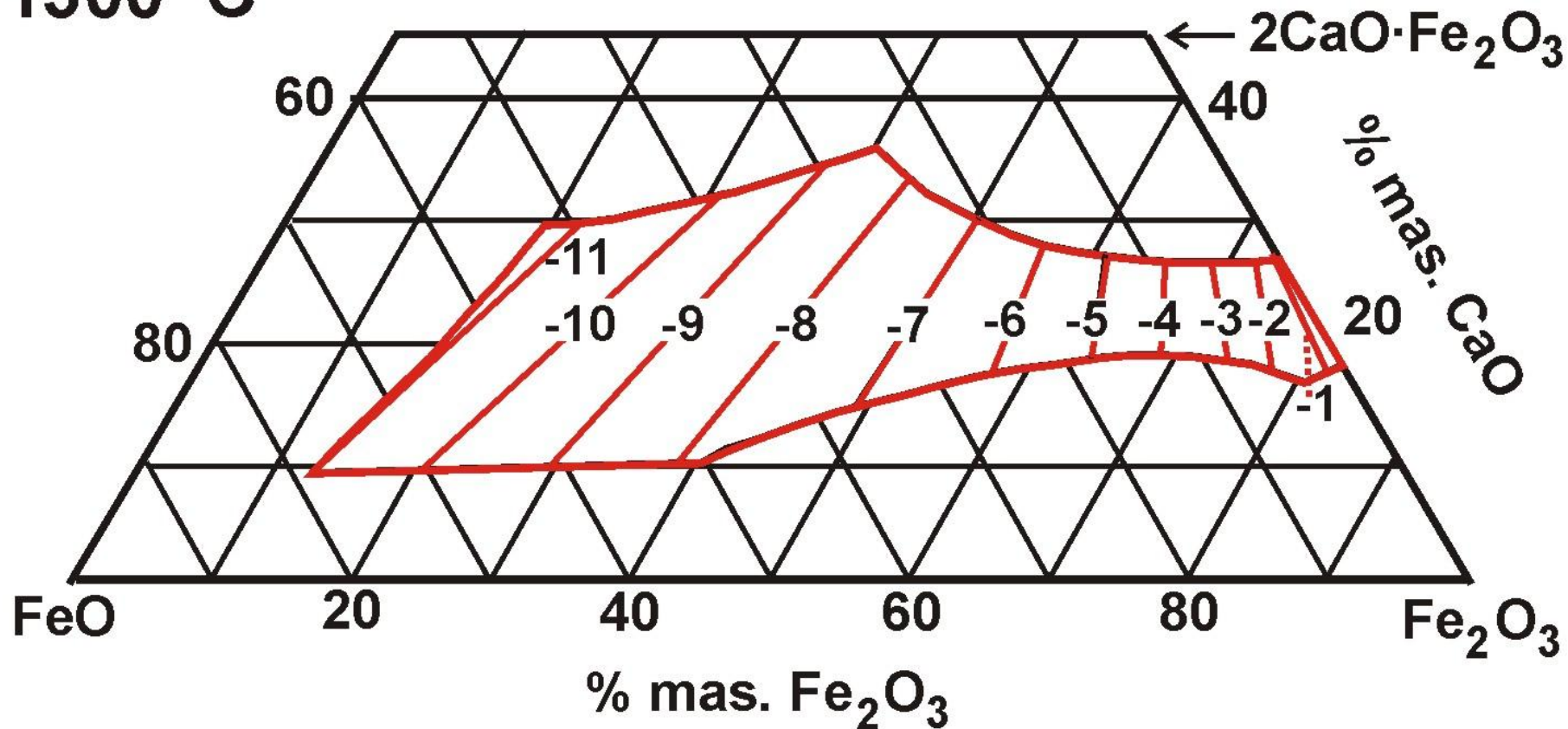
Oczyszczony żużel (0.5 % Cu) wypływa w sposób ciągły. Jest to odpad zawierający do 60% tlenków żelaza.

Kamień posiada średnią zawartość miedzi 68.5 %.

Konwertorowanie kamienia przebiega przy użyciu pionowych lanc, przez które wdmuchuje się powietrze wzbogacone w tlen oraz kamień wapienny. Żużel kwaśny miałby zbyt dużą lepkość. Stosuje się żużel ferrytowy $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CaO-Cu}_2\text{O}$.

Zakres składów, dla których żużel ferrytowy jest jednorodną cieczą. Linie oznaczają ciśnienie parcjalne O_2 nad układem ($\log P_{O_2}$).

1300^oC



Rafinacja ogniowa miedzi

Całość miedzi wyprodukowanej metodą ogniową jest rafinowana elektrolitycznie. Miedź taka zawiera 0.03 – 1 % siarki i 0.5 – 1 % tlenu. Podczas krzepnięcia takiej miedzi następuje tworzenie pęcherzyków SO_2 (*blisters*).

Aby uzyskać anody o odpowiednich własnościach mechanicznych i powierzchniowych należy miedź poddać rafinacji ogniowej.

- Siarka jest utleniana do 0.001 % mas., a powstające SO_2 usuwane,

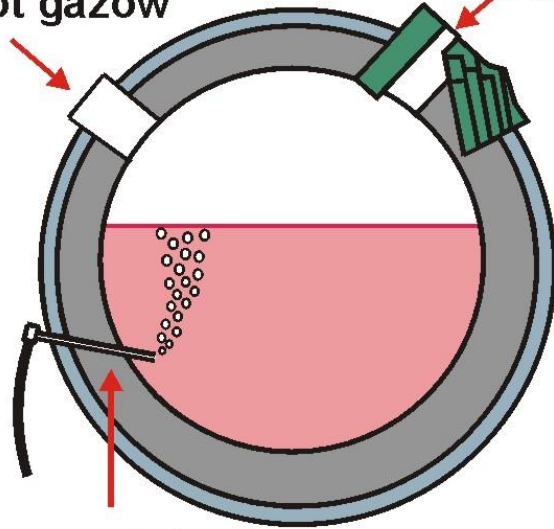
- Tlen jest usuwany do 0.15 % mas. przy pomocy węglowodorowych reduktorów.

Rafinacja w piecach obrotowych, podobnych do konwertora Peirce-Smitha. Noszą one nazwę pieców anodowych.

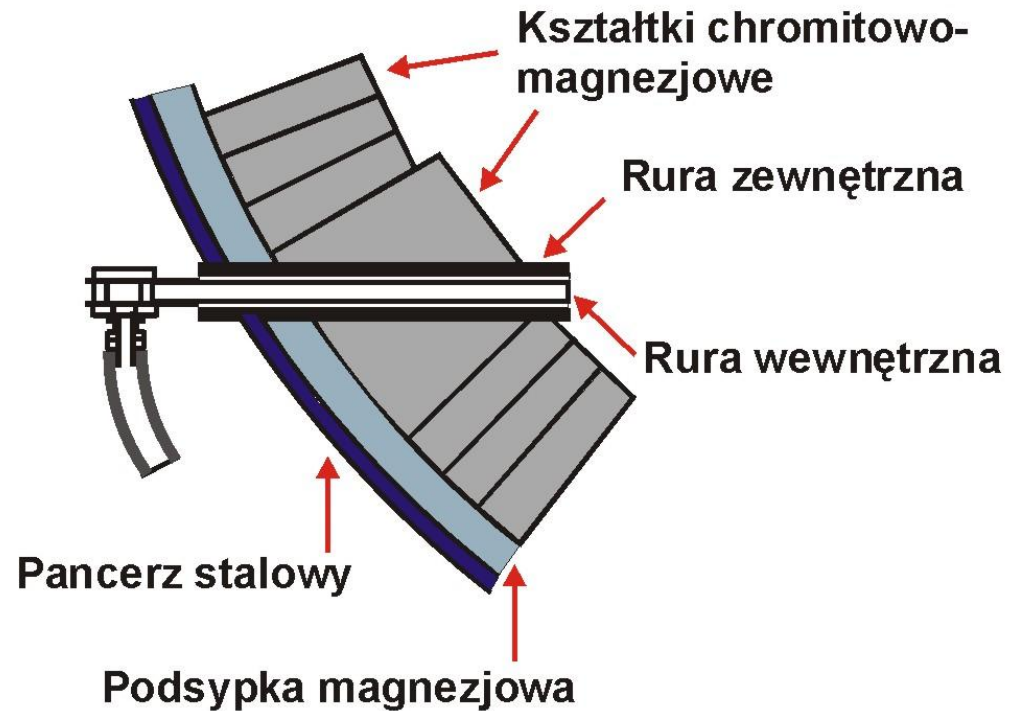
Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 4.

Otwór załadowczy
i odlot gazów

Otwór spustowy



Dysza w położeniu
zanurzonym



Rafinację prowadzi się w $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. W pierwszym etapie podaje się powietrze, a w drugim powietrze z dodatkiem oleju lub gazu ziemnego. Pojemność pieca do 300 Mg, czas operacji 3 – 4 godz.

Elektrolityczna rafinacja miedzi

Przejście miedzi z anody do elektrolitu ($\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), a następnie wydzielenie jej na katodzie bez zanieczyszczeń.

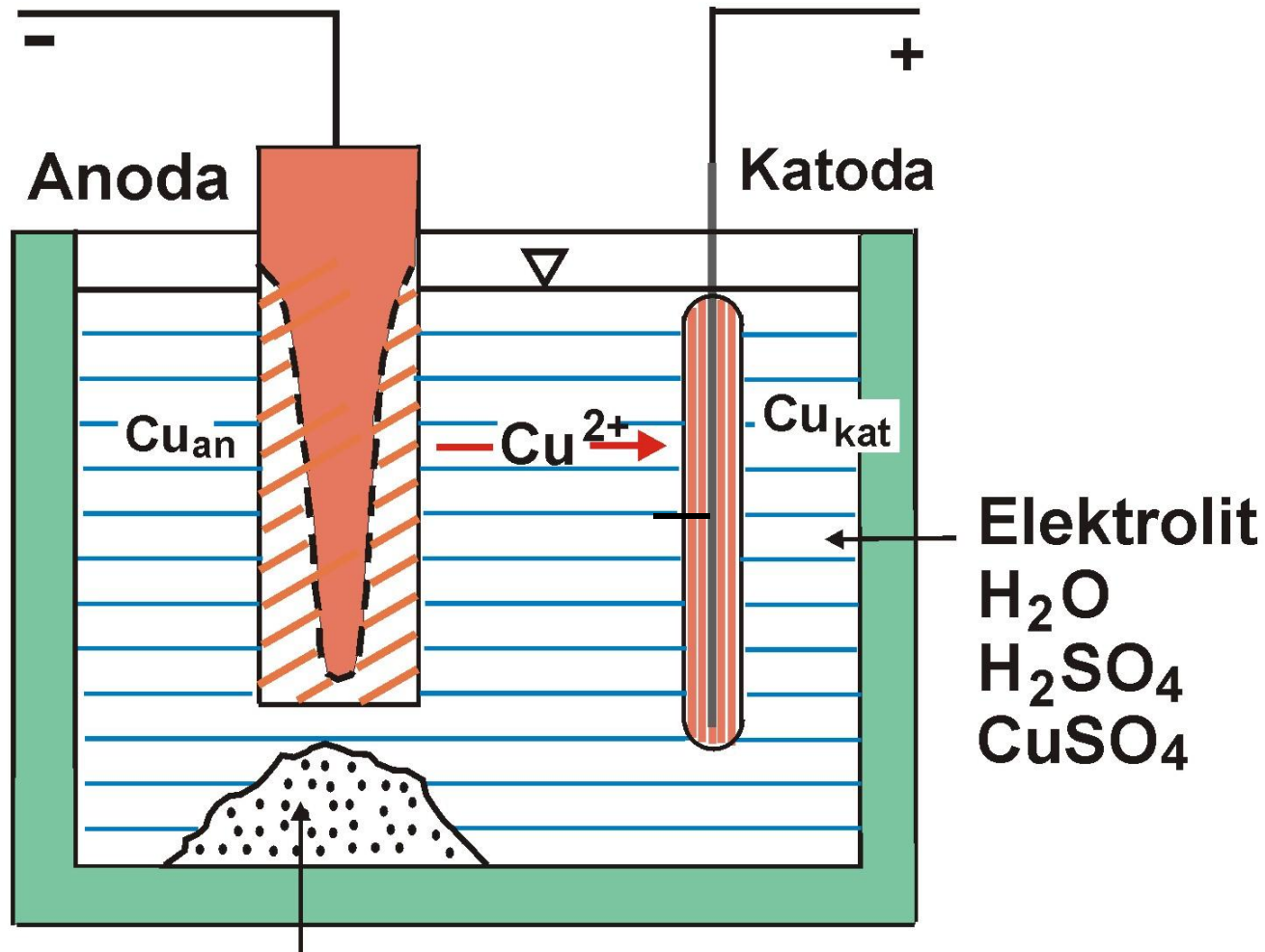
Rafinacja przebiega w wannach elektrolitycznych, wykonanych z mieszanki betonu i polichlorku winylu. Anody i katody o rozmiarach ok. 1x1 m umieszczone są na przemian.

Wanna posiada 25 – 50 par elektrod. Katody przyłączone są do szyny katodowej, anody do anodowej. Katody w wannie są połączone równolegle, podobnie anody.

Wanny łączone są w sekcje. W zakładzie pracuje przeciętnie 1000 – 2000 wanien.

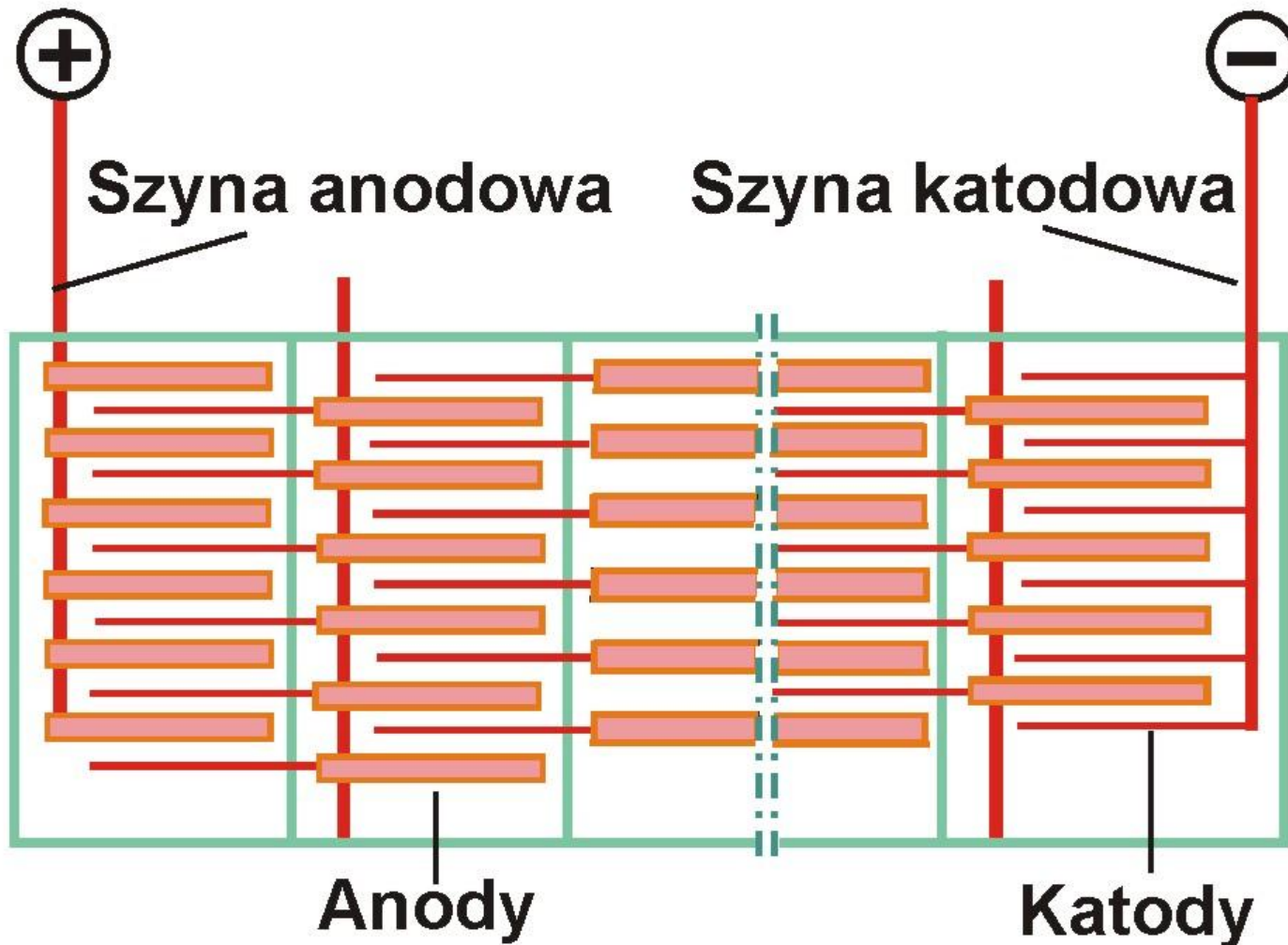
Anody mają grubość ok. 5 cm, katody początkowo 1-3 mm. Katody są miedziane lub z kwasoodpornej blachy.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 4.



Szlam anodowy:
Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Bi, Te, Se, Sb, S

Schemat połączeń elektrod przy elektrorafinacji



Proces przejścia miedzi z anody do katody nie wymaga praktycznie różnicy potencjałów. Dla pokonania oporu elektrolitu, połączeń i źródła prądu stosuje się napięcie ok. 0.3 V.

Zachowanie się zanieczyszczeń w procesie rafinacji elektrolitycznej:

Antymon, arsen, bizmut

Tlenki tych pierwiastków są trudno rozpuszczalne i występują w elektrolicie głównie w postaci szlamów: opadających lub pływających w elektrolicie. Te ostatnie mogą być mechanicznie osadzone na katodzie.

Antymon wydziela się elektrolitycznie, jeżeli jego stężenie w elektrolicie przekroczy 75 ppm, lub jeżeli stężenie miedzi znacznie spadnie.

Złoto i platynowce nie rozpuszczają się w elektrolicie i przechodzą do szlamów. Szlamy są okresowo usuwane i przerabiane dla odzysku metali szlachetnych.

Srebro rozpuszcza się w elektrolicie wraz z miedzią, po czym jest wytrącane do szlamów. Niewielka ilość srebra (ok. 5 ppm) osadza się na katodzie elektrolitycznie, tyle samo mechanicznie.

Siarka i selen przechodzą do szlamów.

Ołów i cyna tworzą nierozpuszczalne siarczany i w tej formie przechodzą do szlamów.

Żelazo, kobalt, nikiel rozpuszczają się całkowicie w elektrolicie. W szeregu napięciowym leżą poniżej miedzi, więc nie wydzielają się. Elektrolit musi być oczyszczany z tych metali.

Pasywacja anod

Szlamy pozostające w pobliżu anody powodują wzrost oporu warstwy elektrolitu, dla którego pokonania napięcie musi wzrosnąć. Jest to pasywacja anody. Jej przyczyny:

- Obecność zanieczyszczeń tworzących duże ilości szlamów: siarki, arsenu i srebra. Szlamy powstałe z ołowiu i selenu łatwo opadają i nie powodują pasywacji.**
- Wzrost gęstości prądu przyspiesza powstanie pasywacji.**

Eliminacja pasywacji poprzez okresową (np. raz na 30 min), krótkotrwałą zmianę kierunku prądu.

Elektrolit w trakcie procesu jest wymieniany w sposób ciągły. Oczyszczony elektrolit wprowadzany jest rurą w pobliżu dna.