

Czesław Mazanek, Mirosław Stanek  
Janina Rozmus

## USTALENIE OPTYMALNYCH ZAWARTOŚCI TLENU I SIARKI W PROCESIE PRODUKCJI MIEDZI GRANULOWANEJ

Streszczenie: Konieczność produkcji siarczanu miedziowego  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

$\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  skłoniła do szukania nowych technologii jego otrzymywania. W poniższym artykule omówiono proces produkcji pustych granul miedziowych, stanowiących produkt wyjściowy do otrzymywania siarczanu miedziowego oraz zajęto się ustaleniem optymalnych zawartości tlenu i siarki w tym procesie.

### 1. Wstęp

Dla zaspokojenia potrzeb przemysłu chemicznego oraz rolnictwa, polski przemysł uwzględnił w swoim programie produkcyjnym wytwarzanie siarczanu miedziowego -  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Do produkcji siarczanu miedziowego stosowało się poprzednio miedź w postaci drobnych odpadów miedziowych jak: cienkie druty, blachy, itp., lecz proces ten przebiegał wolno i z małą wydajnością. Proces otrzymywania siarczanu miedziowego przebiega bez porównania szybciej jeżeli używa się do niego miedzi w postaci "pustych granul miedziowych".

Jest to proces technologiczny dotąd w Polsce bliżej nie znany. Ogólnie proces ten polega na rozpuszczeniu granul miedziowych w kwasie siarkowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w obecności powietrza. Ta nowa metoda wytwarzania siarczanu miedziowego, oparta na procesie granulacji miedzi została wdrożona w Polsce.

Poniżej zajmiemy się ustaleniem optymalnych zawartości tlenu i siarki w procesie wytwarzania miedzi granulowanej.

### 2. Krótki opis procesu

Materiałem wsadowym do procesu granulacji miedzi są: odpady katodowe miedzi, charakteryzujące się takim samym składem chemicznym jak katody, odpady produkcyjne np. z ciągłego odlewu miedzi, tzn. wióry oraz wybraki wlewków oraz zawroty granul, które nie uległy rozpuszczeniu w procesie wytwarzania  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Podstawowym produktem tego procesu są granule miedziane. Minimalna zawartość miedzi w granulach winna wynosić 99%, natomiast zawartość siarki - nie więcej niż 0,03%.

Wyższa zawartość siarki wpływa ujemnie na jakość wytwarzanego  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Siarka w granulach występuje w postaci  $\text{Cu}_2\text{S}$ , który w procesie wytwarzania siarczanu miedzi nie rozpuszcza się i w postaci czarnego nalotu dyspersyjnego osadza się na kryształach siarczanu, powodując ciemnienie ich barwy. Granule niezależnie od składu chemicznego, winny wykazywać rozwiniętą powierzchnię oraz niski ciężar usypowy - poniżej  $2 \text{ kg/dm}^3$ .

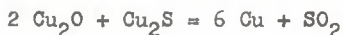
Po załadowaniu pieca następuje intensywne topienie wsadu w temperaturze około  $1200^\circ\text{C}$ .

Po stopieniu wsadu należy przeprowadzić proces rafinacji. Proces ten polega na utlenianiu zanieczyszczeń przy pomocy tlenu zawartego w wdmuchiwanym powietrzu. Miedź utlenia się częściowo do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , który rozpuszcza się w kąpieli, będąc naturalnym nosicielem tlenu w całej jej objętości. Rozpuszczony w kąpieli tlenek miedziawy  $\text{Cu}_2\text{O}$  oddaje tlen zanieczyszczeniom o większym powinowactwie do tlenu, które następnie wypływają na powierzchnię tworząc żużel, lub w postaci lotnych tlenków uchodzą ze spalinami. Wytworzony żużel należy dokładnie ściągnąć z powierzchni metalu oraz pobrać próbkę na zawartość tlenu w kąpieli.

Zawartość tlenu w metalu, w praktyce określamy na podstawie barwy i struktury przełomu próbki. Po stwierdzeniu prawidłowej zawartości tlenu, tzn. 0,4-0,5% tlenu, przystępuje się do nasiarczania kąpieli. W przypadku stwierdzenia większej zawartości tlenu w kąpieli, prowadzi się proces redukcji.

Na powierzchnię kąpieli wprowadzamy siarkę. Jeżeli siarka spala się bez iskrzenia z wydzielaniem brunatnego dymu, należy kąpiel dotlenić. Natomiast gdy siarka spala się rozrzucając drobne iskry, znaczy to, że miedź jest dostatecznie utleniona i siarka reaguje z  $\text{Cu}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$  rozpuszczonym w miedzi.

Rozpuszczony w miedzi tlenek miedziawy i powstający siarczek miedzi reagują ze sobą według reakcji:



Wydzielający się w topie  $\text{SO}_2$  jest rozpuszczony w miedzi. Przy chłodzeniu w czasie granulacji miedzi, rozpuszczalność  $\text{SO}_2$  maleje, w wyniku czego występuje pęcznienie granulek. Jakość odlewanych granul koryguje się ilością dodawanej siarki.

Tak więc w procesie wytwarzania granul miedzianych zachodzą następujące procesy: proces utleniania kąpieli miedzianej do zawartości 0,4-0,5% tlenu oraz proces nasiarczania.

W procesie utleniania tlen zawarty w powietrzu sprężonym, doprowadzanym przez rurkę lub z atmosfery pieca, reaguje z kąpielą miedziową w myśl reakcji:



$$\log K_{1473} = 4,13$$

Wytworzony tlenek miedziowy  $\text{Cu}_2\text{O}$  rozpuszcza się w kąpeli tworząc roztwór. W procesie nasiarczania zachodzą następujące reakcje:



$$\log K_{1473} = 9,0$$



$$\log K_{1473} = 6,32$$



$$\log K_{1473} = 4,86$$

oraz



$$\log K_{1473} = 1,70$$

Wartości stałych równowagi zostały obliczone dla temperatury 1473 K na podstawie tablic Elliotta.

Z punktu widzenia termodynamicznego przebieg reakcji (d) jest możliwy, lecz praktycznie ma znaczenie uboczne.

Przebieg tej reakcji jest możliwy w przypadku zetknięcia się cząsteczek elementarnej siarki z rozpuszczonym w miedzi tlenkiem miedziowym  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Prawdopodobieństwo takiego zetknięcia jest małe i dlatego wydajność tej reakcji jest znikoma. Proces tworzenia się  $\text{SO}_2$ , który rozpuszcza się w kąpeli, oparty jest głównie na przebiegu reakcji (e).

### 3. Cześć doświadczalna

W 7 tonowym piecu przemysłowym przeprowadzono próby topienia utleniającego wsadu dla 10 wytopów oraz pobrano do oznaczenia próbki na zawartość tlenu. Prowadzono także utlenianie przy użyciu sprężonego powietrza, przy czym również pobierano próbki do oznaczania tlenu.

W czasie przeprowadzania próby topienia wsadu, osiągnięto w piecu atmosferę utleniającą. Wsad po stopieniu zawierał od 0,28 do 0,5% tlenu. Utlenianie przy użyciu sprężonego powietrza prowadzono w dwóch zakresach. W pierwszym zakresie utleniano wsad do zawartości 0,3-0,5% tlenu, natomiast w drugim zakresie utlenianie wsadu mieściło się w granicach 0,6-0,8% tlenu.

Tablica nr 1 obrazuje zawartość tlenu po stopieniu i utlenieniu wsadu w kolejnych wytopach.

Tablica 1

Zawartość tlenu po stopieniu i utlenieniach wsadu w kolejnych wytopach

Lp.	Numer wytopu	Zawartość tlenu po stopieniu %	Zawartość tlenu po utlenieniu %
1	1	0,4280	0,4780
2	2	0,2600	0,2720
3	3	0,4783	0,7777
4	4	0,4558	0,4265
5	5	0,3927	0,4070
6	7	0,3201	0,3292
7	8	0,2899	0,4250
8	9	0,3185	0,3783
9	12	0,4872	0,6056
10	14	0,3388	0,3483

Następnie przeprowadzono próby nasiarczenia kąpielii. Okazało się, że przy wyższych zawartościach tlenu w kąpielii, do procesu nasiarczenia zużywano 60 do 85 kg siarki elementarnej. Przy niższych zawartościach tlenu w kąpielii zużywano 30 do 60 kg siarki. Ilość siarki potrzebnej do procesu nasiarczenia obliczona na podstawie zawartości tlenu rozpuszczonego w miedzi według zależności:

$$S = \frac{(\% O_2) \cdot m \cdot 1,2}{100},$$

gdzie:

m - masa wsadu

1,2 - współczynnik nadmiaru m siarki przy 20% upału.

Na podstawie obliczonej ilości siarki potrzebnej do procesu nasiarczenia, obliczono udział siarki we wsadzie, co obrazuje tablica nr 2. Analiza wykazała, że granule zawierają około 10% wilgoci, co zostało uwzględnione przy obliczaniu uzysku gotowego produktu (tablica nr 3).

Tablica 2

## Udział siarki we wsadzie w kolejnych wytopach

Lp.	Numer wytopu	Masa wsadu	Ilość siarki zużytej do procesu nasiarczenia	Udział siarki we wsadzie	Gęstość
		kg	kg	%	g/cm <sup>3</sup>
1	1	6850	68	0,993	6,48
2	2	7080	70	0,989	
3	3	5795	70	1,208	
4	4	7390	85	1,150	
5	7	7860	79	1,005	6,50
6	8	7080	64	0,908	
7	9	6470	43	0,665	
8	10	7330	63	0,859	
9	11	7340	52	0,708	6,32
10	12	8660	41	0,473	
11	13	6710	45	0,671	
12	14	7400	65	0,878	
13	15	7950	70	0,881	
14	16	7850	50	0,637	
15	18	7180	37	0,515	
16	19	7370	35	0,475	
17	20	8500	40	0,471	
18	22	7500	50	0,667	

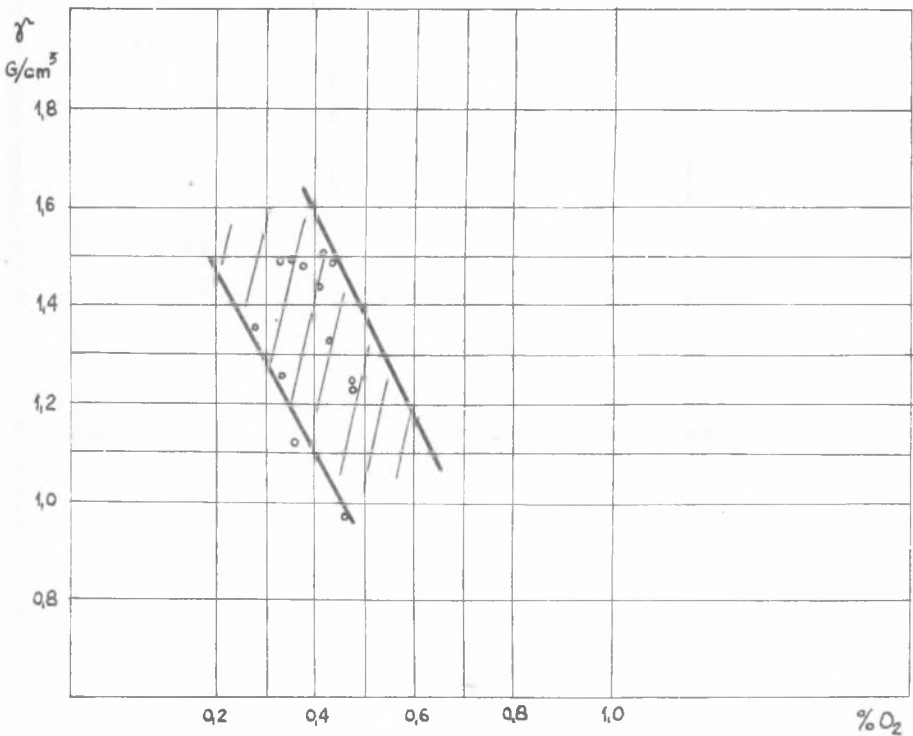
Tablica 3

## Uzysk gotowego produktu

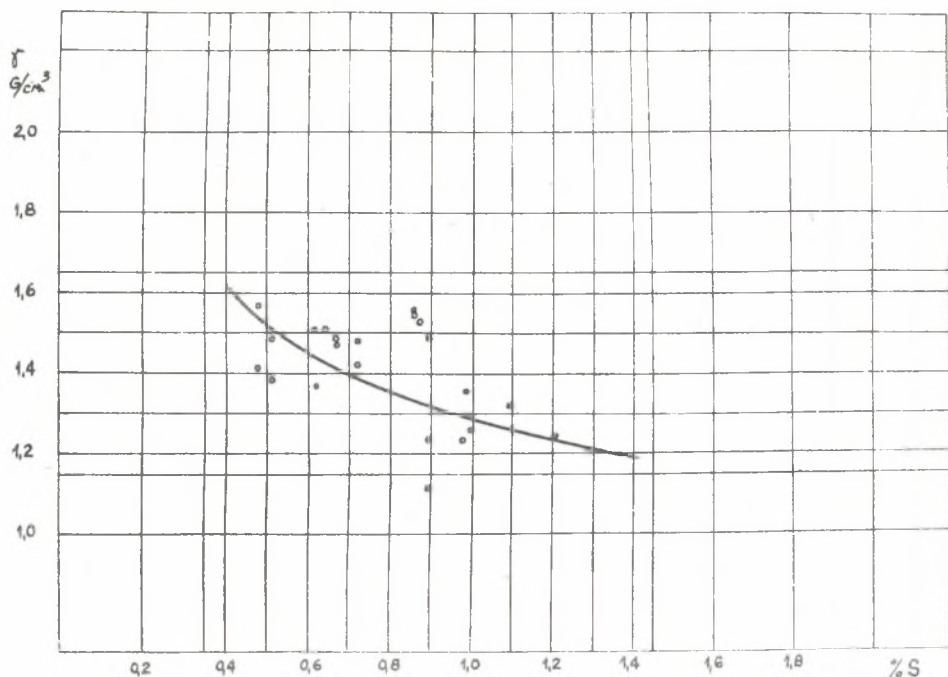
Lp.	Numer wytopu	Masa wsadu	Masa granul dobrych	Uzysk	Ciężar usypowy
		kg	kg	%	kg/dcm <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6
1	1	6850	5480	72,00	1,25
2	2	7080	6070	77,00	1,36
3	3	5795	4680	73,00	1,25
4	4	7390	2340	28,00	1,34
5	6	6786	3950	52,00	1,44
6	7	7860	6285	72,00	1,26
7	8	7050	5965	76,00	1,50
8	9	6470	6390	90,00	1,49
9	10	7330	6190	76,00	1,57
10	11	7340	6300	77,00	-

od. tablicy 3

1	2	3	4	5	6
11	12	8660	7645	79,00	1,42
12	13	6710	5870	79,00	1,50
13	14	7400	5890	72,00	1,12
14	15	7950	6700	76,00	1,47
15	16	7850	6440	74,00	1,57
16	17	8750	8385	88,00	1,45
17	18	7180	6420	80,00	1,40
18	19	7370	6150	75,00	1,78
19	20	8500	7000	74,00	1,50
20	21	7400	6590	80,00	1,57
21	22	7500	6100	73,00	1,51



Rys. 1. Wykres zależności ciężaru usypowego granul od zawartości tlenu



Rys. 2. Wykres zależności ciężaru usypowego granul od zawartości siarki

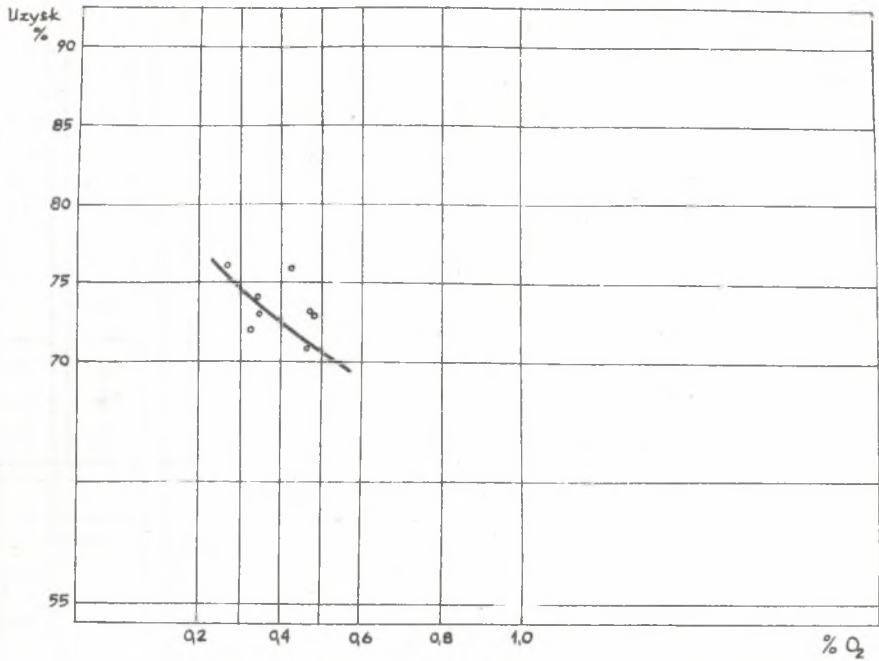
Z danych zawartych w tablicach nr 1 i 3 sporządzono wykres nr 1 wskazujący, że odpowiedni ciężar usypowy granul, tzn. 1,5-1,2 g/cm<sup>3</sup> waha się w granicach 0,3-0,5% zawartości tlenu.

Taki sam wykres sporządzono dla wykazania zależności pomiędzy ciężarem usypowym granul, a udziałem siarki we wsadzie.

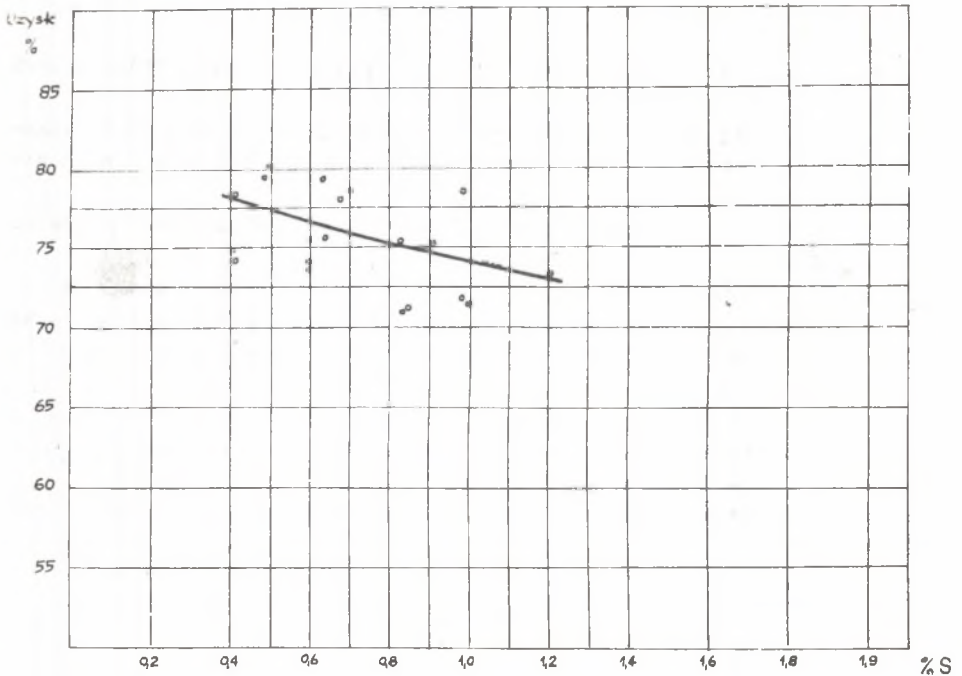
Ze sporządzonego wykresu nr 3 wynika, że ciężar usypowy granul maleje wraz ze wzrostem udziału siarki we wsadzie. Szczególnie daje się to zauważyć przy zawartości siarki 0,5-0,7%, gdzie ciężar usypowy granul maleje z 1,6-1,4 g/cm<sup>3</sup>.

Przedstawiając graficznie zależności uzysku, od zawartości tlenu i siarki, co przedstawiają wykresy 4 i 5, okazuje się, że od 0,3 do 0,6% uzysk granul maleje z 78% do około 69%.

Obserwuje się również spadek uzysku z 78% do 73% przy rosnącej zawartości siarki z 0,4% do 1,2%.



Rys. 3. Wpływ stopnia utleniania miedzi na uzysk granul



Rys. 4. Wpływ ilości siarki w procesie nasiarczenia na uzysk granul



#### 4. Wnioski

Z opisanych wyżej pomiarów i sporządzonych na ich podstawie wykresów nasuwają się następujące wnioski:

- stopiony wsad należy utlenić do zawartości 0,3-0,5% tlenu,
- w celu prawidłowego prowadzenia procesu granulacji miedzi, konieczne jest wprowadzenie analizatora, który dokonywałby analizy tlenu bezpośrednio w czasie utleniania stopionego wsadu. Wprowadzenie takiego analizatora pozwoliłoby utlenić kąpiel do żądanej zawartości tlenu,
- udział siarki we wsadzie winien wahać się w granicach 0,4-0,6%. Ilość dodawanej siarki w procesie nasiarczania musi być obliczona w zależności od masy wsadu oraz od zawartości tlenu w kąpieli. Nadmiar siarki reaguje intensywnie z miedzią tworząc siarczek miedziawy  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Siarczek miedziawy zawarty w granulach nie rozpuszcza się w procesie wytwarzania siarczanu miedzi  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  i w postaci czarnego nalotu dyspersyjnego osadza się na kryształkach siarczanu, powodując ciemnienie ich barwy.

#### LITERATURA

- [1] A. Krupkowski: Podstawowe zagadnienia teorii procesów metalurgicznych Warszawa 1974 r. PWN.
- [2] Opracowanie technologii produkcji miedzi granulowanej. Etap I. Budowa doświadczalnej instalacji do produkcji miedzi granulowanej. Legnica 1973 r. ZDWBDH.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛ МЕДИ

#### Резюме

Необходимость производства сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  привела к поиску новых технологий его получения.

В статье рассмотрен процесс производства полых гранул меди являющихся исходным продуктом для получения сульфата меди, кроме того рассматривается проблема оптимального определения содержания кислорода и серы в этом процессе.

THE SETTLEMENT OF OPTIMUM OXYGEN AND SULPHUR CONTENT  
IN THE PROCESS OF GRANULAR COPPER PRODUCTION

S u m m a r y

The necessity of copper sulphate  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  production determined to look for new technologies of its obtainment. The process of empty hollow cupric granuls production being an output product for copper sulphate obtainment has been discussed in this article.

The article deals with the problem of optimum oxygen and sulphur content in the process.