

# Ocena oddziaływania stymulatorów reakcji w warunkach ekstrakcji żuźlowej

A. W. Bydalek<sup>a,b\*</sup>, P. Schlafka<sup>c</sup>, S. Biernat<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

<sup>b</sup> Instytut Politechniczny, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im J. A. Komeńskiego w Lesznie, Al. Mickiewicza 5, 64-100 Leszno

<sup>c</sup> Wydział Mechaniczny, Uniwersytet Zielonogórski, Z. Szafrana 2, 65-012 Zielona Góra

\*Kontakt korespondencyjny: e-mail: adam\_bk@poczta.onet.pl

Otrzymano 20.05.2010; zaakceptowano do druku 02.06.2010

## Streszczenie

Poszukiwanie optymalnego składu powłok rafinacyjnych wymusza konieczność ustalenia metod oceny wzajemnych oddziaływań pomiędzy czynnikami biorącymi udział w procesie ekstrakcji. Tworzące się w trakcie tego procesu związki chemiczne zmieniają właściwości całego układu rafinacyjnego. Szczególną rolę w tych zjawiskach odgrywają stymulatory żuźlowych reakcji jonowych. W pracy zostanie podjęta próba wyznaczenia możliwych ukierunkowań dla oceny oddziaływania stymulatorów reakcji dla układu  $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO$  pod kątem osiągnięcia wysokich właściwości technologicznych i minimalizowania szkodliwych oddziaływań na środowisko.

**Słowa kluczowe:** Stymulatory reakcji, Żuźle, DTA, Baza danych

## 1. Wstęp

Powszechnie stosowaną metodą rafinacyjną w procesach topienia stopów miedzi jest ekstrakcja żuźlowa. Znane metody analityczne opisujące wybrane, prowadzone w warunkach izolowanych, właściwości żuźli nie pozwalają na określenie właściwości rafinacyjnych żuźli, w złożonym, wielofazowym i wieloskładnikowym rzeczywistym układzie metalurgicznym. W procesach metalurgicznych istotna jest bowiem współzależność pomiędzy atmosferą topienia, ciekłym żuźlem, ciekłym metalem oraz wtrąceniami niemetalicznymi [1]. Każda część tego złożonego układu wielofazowego i wieloczynnikowego charakteryzuje się odmiennymi właściwościami, różnymi w warunkach wieloczynnikowego oddziaływania, niż te, które wynikają z badań w warunkach izolowanych. Bardzo istotne, zarówno ze względów technologicznych jak i ekologicznych jest ustalenie wpływu poszczególnych składowych układu. Zazwyczaj analiza metalurgicznych oddziaływań na środowisko jest ograniczana do ustaleń

dotyczących składu chemicznego. Żuźle powinny być bowiem przyjazne dla środowiska naturalnego człowieka. Dlatego też w analizie zagadnienia i w ocenie możliwie wszystkich oddziaływań mogących zakłócić główne, rafinacyjne zadanie żuźla jest konieczne uwzględnienie wszystkich, jednocześnie zachodzących oddziaływań.

## 2. Oceny właściwości żuźli

Jak już wcześniej wspomniano znanych jest wiele metod umożliwiających wyznaczenie wybranych właściwości żuźli. Lepkość najczęściej wyznacza się korzystając z metody spadającej kulki, czyli tzw. metody Stokesa. Znane są na przykład wiskozymetry Hopplera. Lepkość można też wyznaczyć korzystając z metody współśrodkowych cylindrów, przepływu przez rurkę, metody wibracyjnej lub rotametry. Metody te nie uwzględniają jednak ani czasu ani produktów reakcji, bardzo ważnego

kryterium w ocenie oddziaływania na środowisko np. w układach z węglem, gdzie tworzą się trujące dioksyny.

Zwilżalność można z kolei wyznaczać za pomocą metody leżącej kropli, płytki nachylonej lub metody Wilhelmy'ego. Za pomocą metody leżącej kropli można też wyznaczać napięcie powierzchniowe. Napięcie powierzchniowe można też mierzyć za pomocą metody kropli wiszącej, wzniesienia kapilarnego, ważenia kropli, odrywania, czy też zanurzeniowej. Jednak w przypadku wysokotemperaturowych pomiarów metody te tracą swoją przydatność. Napotyka się nie tylko na problemy związane z doбором odpowiednich materiałów do przeprowadzania takich badań. Trudno jest również wyeliminować reakcje chemiczne, które prowadzą do znacznych błędów.

Wszystkie metody mają oczywiście swoje dodatnie i ujemne strony, obserwuje się jednak [2-8] znaczne rozbieżności w ustalaniu warunków badawczych co uniemożliwia porównywanie osiąganych wyników. Dotyczy to również danych termodynamicznych zebranych w układach równowag fazowych. Dla przykładu można przeanalizować wyniki na podstawie badań Rankina i Wright'a oraz badań MBH Dusseldorf [9, 10] dotyczące układu  $Al_2O_3$ -  $SiO_2$ - $CaO$ . Biorąc dla przykładu skład żużla: 90%  $Al_2O_3$  oraz 10%  $SiO_2$ , pierwsze badania wskazują, że jego temperatura topienia zaczyna się dopiero po przekroczeniu  $2000^{\circ}C$ , natomiast drugie badania wskazują że wynosi znacznie poniżej  $2000^{\circ}C$ .

## 2.1. Ocena termiczna i termoróżnicowa

Opracowana przez A.W. Bydałka [9, 11-14] metoda śledzenia efektów współoddziaływania pomiędzy żużlem i tlenkowymi odpowiednikami zanieczyszczeń analizowanego stopu stwarza możliwość określenia właściwości rafinacyjnych wybranej mieszanki żużlowej, w tym wybranych jej elementów jakimi są stymulatory reakcji, np. takiej jaką poddano analizie w pracy (tab. 1, 2). Zebrane badania przeprowadzono w odniesieniu do warunków topienia dwóch wybranych stopów miedzi: CuSn10P i CuSn5Zn5Pb5. Reagenty węglowe i węglkowe oraz węglkowo-twórczy czynnik, zostały użyte w celu stworzenia redukujących warunków, odpowiadających warunkom rzeczywistym występującym podczas topienia wybranych brązów CuSn10P i CuSn5Zn5Pb.

Podstawowym celem badań było ustalenie wpływu wybranych żużlowych stymulatorów reakcji na właściwości rafinacyjne badanych mieszanek ekstrakcyjnych na bazie składu podstawowego podanego w tabeli 1. W trakcie badań dokonano następujących ustaleń:

- dla stopu CuSn10P zamodelowano układ tlenków:  $Cu_2O(60\%)$ ,  $SnO(20\%)$ ,  $P_2O_5(20\%)$
- dla stopu CuSn5Zn5Pb5 zamodelowano układ tlenków  $Cu_2O(5\%)$ ,  $SnO(15\%)$ ,  $ZnO(50\%)$ ,  $PbO(30\%)$ ,

które to układy tlenków odpowiadały zgarom osiąganym w warunkach produkcyjnych.

Mając na uwadze konieczność kompleksowej analizy całego układu metalurgicznego A – Z – WN – R (gdzie: atmosfera topienia (A) – żużel/rafinator (Z) – stymulator reakcji (St) – chemiczny reagent (R) – rafinowany metal/stop (M)), wprowadzając dodatkowo w miejsce niemetalicznych wtrąceń sumaryczną (WN)

ilość tlenków, odpowiadającą zgarom, odpowiednio: – dla CuSn10P i CuSn5Zn5Pb5  $WN = \sum MO$ .

Całość była analizowana w zamkniętym, oddzielnym od atmosfery, układzie pomiarowym DTA, w którym:

- 1)  $Q_1$  - ciepło dla układu Z – A - R – St - WN – sumaryczna ocena oddziaływań atmosfery topienia (A), żużla (Z), reagujących stymulatorów (St) i chemicznego reagenta (R) z niemetalicznym układem tlenkowym (WN) – (substancja odniesienia - $Al_2O_3$ ),
- 2)  $Q_2$  – ciepło dla układu Z – A - R – WN – sumaryczna ocena reakcji reduktora redukcji (R), z atmosferą topienia (A), i żużla (Z) z niemetalicznym układem tlenkowym (WN) - (substancja odniesienia - $Al_2O_3$ )

Ostatecznym efektem różnicowego oddziaływania, wskazującego w tym wypadku na efekt współuczestniczenia w reagowaniu stymulatorów reakcji St, jest różnica  $Q_1 - Q_2$ , której miarą są dwa wskaźniki: energetyczny wskaźnik zdolności rafinacyjnej - EW i masowy - r. Wielkości tych wartości, wyznaczone w oparciu o uzyskane wykresy DTA/TG, zebrano w tablicy 2. Podstawą do analiz był skład żużla – tab.1.

Tabela 1.

Skład podstawowego układu tlenków składającego się na żużel Z – wg składu rafinatora RN [15]

$Al_2O_3$	$B_2O_3$	CaO	$Na_2O$	$SiO_2$	MgO
9	1	22	8	56	4

Tabela 2.

Schemat wykonanych analiz

1	2	4	5
No	Stop	Stymulator [wt. %] *	Wskaźniki oddziaływań EW – kJ/mol r - % mas
1.1	CuSn10P	-----	EW = 0,0 kJ/mol r = -2,5%
1.2		5 - $Na_2CO_3$ + NaCl (2:1)	EW = -24,0 kJ/mol r = -8,0%
1.3		5 - NaCl + NaF + $CaF_2$ (1:1:1),	EW = -70,0 kJ/mol r = -12,0%
1.4		5 - $Na_2B_4O_7$ + NaF (3:1).	EW = -168,0 kJ/mol r = -19,0%
2.1	CuSn5Zn5Pb5	-----	EW = 0,0 kJ/mol r = -3,0%
2.2		5 - $Na_2CO_3$ + NaCl (2:1),	EW = -40,5 kJ/mol r = -17,0%
2.3		5 - NaCl + NaF (1:1)	EW = -18,0 kJ/mol r = -42,0%
2.4		5 - $Na_2B_4O_7$ + NaF (3:1).	EW = -19,0 kJ/mol r = -31,0%

\*udział w stosunku do masy bazowego żużla

Analiza DTA, wg opisanej metody, pozwoliła ustalić (tab. 2), że najkorzystniejsze właściwości rafinacyjne/redukujące, w odniesieniu do warunków topienia stopu CuSn10P powinna posiadać mieszanka oznaczona 1.4. Dla niej wskaźnik energetyczny EW wynosi  $-168$  kJ/mol, a masowy  $-19,0\%$ . W tym układzie stymulatorem reakcji była mieszanina  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaF}$  (3:1). Wyniki DTA/TG uzyskane dla stopu CuSn5Zn5Pb5 wskazują na mieszanki 2.2, 2.3 i 2.4 jako możliwie dobre do zastosowania – wysokie wskaźniki EW i r. Ze wszystkich najlepszy wydaje się być skład oznaczony jako 2.2. W wyniku dysocjacji  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  powstają produkty o utleniającej charakterystyce, co w przypadku jednoczesnego wprowadzaniu do układu metalurgicznego silnych reduktorów jest wysoce niekorzystne. Mieszanka stymulacyjna 2.3. zawiera natomiast silnie toksyczne fluorki i chlorki co jest wysoce szkodliwe dla zdrowia pracowników.

## 2.2. Materiałowa baza danych doboru optymalnych składów żużlowych

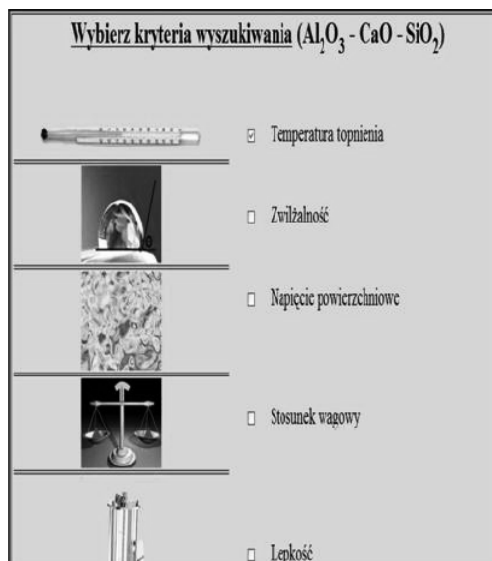
Opracowany program komputerowy [16,17], zawierający dostateczną ilość danych, zarówno termodynamicznych jak i doświadczalnych – zebranych z literatury i badań własnych, umożliwia wstępne określenie optymalnych właściwości żużli. Weryfikację ustalonych przez program obszarów można na końcu dokonać w oparciu o przedstawioną w rozdziale 2.1. metodę modelowania procesów rafinacyjnych z wykorzystaniem derywografu lub bezpośrednio w warunkach przemysłowych.

Użytkownik uruchamiając program ma możliwość wyboru rodzaju informacji, które chciałby uzyskać. Ma również możliwość wprowadzenia danych granicznych układu, który chciałby otrzymać.

W proponowanym programie (rys. 1, 2) możliwe jest wprowadzenie do układu podstawowego czwartego składnika na przykład jako domieszki albo stymulatora reakcji. W ten sposób program umożliwia indywidualne modyfikacje składu. Przy



Rys. 1. Wybrany zrzut ekranowy przedstawiający działanie programu komputerowego - wybór składu rafinatora



Rys. 2. Wybrany zrzut ekranowy przedstawiający działanie programu komputerowego - wybór kryteriów wyszukiwania

wspomnianej częstotliwości próbkowania układu ilość informacji wynosi wówczas do 1600 elementów. W bazie napisanej w języku SQL są przechowywane wszelkie informacje zebrane podczas analiz literaturowych i dotychczasowych badań

Konstruując odpowiednie zapytania z bazy danych uzyskiwać różne informacje, które mogą być sortowane, grupowane i filtrowane w dowolny sposób. Po uruchomieniu programu i wybraniu odpowiedniego rodzaju materiału użytkownikowi zostanie przedstawiony trójfazowy układ Gibbsa. Zawężenie obszaru i podzielenie go co 5% umożliwi stosunkowo precyzyjne określenie właściwości badanego materiału względem jego składu molowego. Użytkownik po wybraniu dowolnego obszaru, „klikając” na niego, uzyska informacje o najważniejszych właściwościach fizykochemicznych i zdolności rafinacyjnej powłoki afinacyjnej na bazie składników z tego obszaru. Po poprawnym przeprowadzeniu filtracji danych użytkownik uzyskuje również w postaci tabelarycznej informacje o występowaniu obszarów o zadanych właściwościach. Opracowane oprogramowanie pozwala na elastyczny wybór zarówno głównych składowych rozpuszczalnika żużlowego jak również odpowiednich stymulatorów i reagentów. Dzięki otwartemu charakterowi oprogramowania możliwe będzie dopasowanie uzyskanych wyników do indywidualnych oczekiwań odlewni czy huty.

Użytkownik ma możliwość filtrowania bazy danych właściwości fizykochemicznych, dzięki czemu uzyskuje informacje o występowaniu w układzie obszarów spełniających podane przez niego kryteria. Po wybraniu składu rafinatora, wskazuje rodzaj stopu, który będzie rafinowany oraz określa rodzaj atmosfery topienia. Następnie wybiera kryteria wyszukiwania dla wskazanego układu i wprowadzić żądane wartości (wartości graniczne określonych właściwości fizykochemicznych). Po tej wstępnej weryfikacji użytkownik wybiera kilka wskazanych przez program składów i dokonuje analizy DTA (wg opisanej metody) wyznaczając oczekiwaną wartość zdolności rafinacyjnej układu.

Możliwe jest również postępowanie odwrotne. W pierwszej kolejności przeprowadzić można bowiem badania DTA, np. z wybranym z uwagi na niską toksyczność stymulatorem reakcji. Następnie z pomocą bazy materiałowej (wg opisanego programu) ustalić oczekiwane właściwości fizykochemiczne i technologiczne całej mieszanki rafinującej.

### 3. Podsumowanie

Problem ekologii można rozpatrywać pod kątem produktów powstające podczas wysokotemperaturowych procesów topienia. Korzyści z zastosowania sposobu ustalania oddziaływań stymulatorów reakcji na drodze proponowanej metodyki postępowania w badaniach DTA polegają na możliwości liczbowego określania efektów oddziaływania poszczególnych składników mieszanek żuźlowych. Zasadniczą korzyść techniczną wynika natomiast z możliwości bezpośredniego określania rafinacyjnych oddziaływań chemicznie aktywnego układu rafinacyjnego z zanieczyszczeniami ciekłego metalu lub stopu, bez potrzeby prowadzenia analiz efektywności zabiegów rafinacyjnych drogą badań strukturalnych, chemicznych lub wytrzymałościowych rafinowanego stopu czy metalu.

Uzupełnieniem proponowanej metodyki ustalania efektów oddziaływań stymulatorów reakcji żuźlowych jest program optymalizacyjny ujmujący możliwie wszystkie oddziaływania fizykochemiczne żużli w układzie  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$ . Proponowane wyniki, zakresy obszarów na wykresach równowag fazowych, wskazujące na optymalne wartości są weryfikowane w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Zebrana baza jest zbudowana w systemie bazy otwartej umożliwiającej wprowadzanie nowych danych. Uzupełniana obecnie o dane dotyczące toksyczności związków chemicznych stosowanych jako stymulatory reakcji żuźlowych pozwoli na dobór tych substancji pod kątem oddziaływania na środowisko.

### Literatura

- [1] A.W. Bydałek, M. Czyż, Ecological aspects of copper alloys scrap materials recasting, Conf.: Nauka i Technologia, VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Wysowa, 2005, s. 25-31 (in Polish).
- [2] A.W. Bydałek, The investigation of the refining conditions the brasses slag, Materiały Konf. Naukowo-Technicznej

- Odlewnictwa Metali Nieżelaznych, ZZG STOP-WO AGH w Krakowie, Kraków-Ustronie-Kęty, 1999, s. 25-28 (in Polish).
- [3] J. Willner, J. Botor, G. Siwiec, High-temperature methods of the measurement surface tension metals and alloys, Rudy i Metale, R. 52, 2007, 154-159 (in Polish).
  - [4] F. Tamura, H. Suito, Thermodynamics of oxygen and nitrogen liquid metals with  $CaO$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$  slags, Metals Transactions, vol 24 B, 1993, 121-128.
  - [5] J. Nerwisz, Z. Twaróg, Thermodynamical equilibrium metal - oxygen - sulphur system, Rudy i Metale, R.25, no 11, 1980, 516-5-18 (in Polish).
  - [6] A.W. Bydałek, The analysis of influence the carbide slag in to the bronze refining process, Konf. Met. Nieżelazne w Przemśle Okrętowym, 1996, 24-26 (in Polish).
  - [7] K. Susaki, M. Maeda, N. Sano, Sulfide capacity of  $CaO$ - $CaF_2$ - $SiO_2$  slags, Metall. Trans.B, vol.21 B, 1990, 121-126.
  - [8] T. Lis, Steel slag desulfurization about regulated composition Hutnik - Wiad. Hutnika nr 6., 1994, 188-194 (in Polish).
  - [9] W. A. Fischer, D. Jahnke, Untersuchung der Sauerstofflosslichkeit und der Phosphordeoxygenation in Kupferschmalzen. Metall, nr 11, 1972, s. 1123-1127.
  - [10] M. M. Sharma, Heterogeneous reactions and Analysis, Examples and reactor design, Wiley J. & Sons, 1984
  - [11] A. Bydałek, The calcium carbide copper refinement Chem. Process, No 10, 1971, 27-31.
  - [12] K. Najman, W. Muszyński, A. W. Bydałek, The influence of the refining process on the properties of Cu-Si bronze, Archives of Foundry, 2004, R. 4, nr 11, T. 2, s. 29—34.
  - [13] A. W. Bydałek, P. Schlafka, Termiczno-grawimetryczne analizy żużli, Archives of Foundry Engineering, 2008, Vol. 8, iss. 2 spec., s. 103—106.
  - [14] A.W. Bydałek, Assessing the refining abilities of slags by modelling a real process of metal, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 65, 2001, s. 591-597.
  - [15] The Catalogue and Instructions of the DOXPED Company, Zielona Góra, 2002 (in Polish).
  - [16] S. Biernat, A.W. Bydałek Analysis of the possibility of estimation slags property with use the database, Archives of Foundry Engineering, 2009, Vol. 9, iss. 2, s. 49-52.
  - [17] S. Biernat, A.W. Bydałek, The programme of estimation slags propriety, Archives of Foundry Engineering, 2009, Vol. 9, iss. 3, s. 9-12.

## The estimation of the reaction stimulators influence into the extraction slag conditions

### Summary

Slag stimulators was analysed used the DTA methods. In the paper a method of determining the reduction capability of slag solutions was used. The analysis of slag stimulators concerning of the chloride and fluoride compositions are showed. There are the oxides complexes used in to the slag composition for the purpose to establish two indicators in reduction processes: EW - indicator showing the direction and intensity of reaction in to the slag composition, and r - indicator of the rate of coal consumption. There are possible and purposeful the construction optimization programme engaging all of the physics chemical influence the slags in processes of melting metals alloys. The proposed results, ranges of areas on graphs of phase equilibria's, demonstrative on the optimum values, will be verified in laboratory conditions and industrial. The initiation the new data the gathered base will be built in system of open base enabling.