

# Analiza środowiskowa warunków topienia brązów aluminiowych

P. Schlafka<sup>a</sup>, A.W. Bydalek<sup>a,b</sup>, A. Bydalek<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Mechaniczny, ul. Z. Szafrana 2, 65-246 Zielona Góra

<sup>b</sup> AGH Akademia Górniczo Hutnicza, Wydział Metali Nieżelaznych, Al. Mickiewicza 30. 30-059 Kraków

<sup>c</sup> Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Głogowie, ul. Piotra Skargi 5, 67-200 Głogów

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

Otrzymano 20.06.2014; zaakceptowano do druku 12.07.2014

## Streszczenie

W artykule przedstawiona zostanie analiza środowiskowych oddziaływań żuźlowych powłok rafinujących w warunkach topienia brązów aluminiowych. Zostaną pokazane analizy termiczno-różnicowe analizowanych powłok rafinacyjnych. Przeprowadzona zostanie analiza powstających produktów.

**Słowa kluczowe:** topienie metali, analiza termiczna, właściwości.

## 1. Wprowadzenie

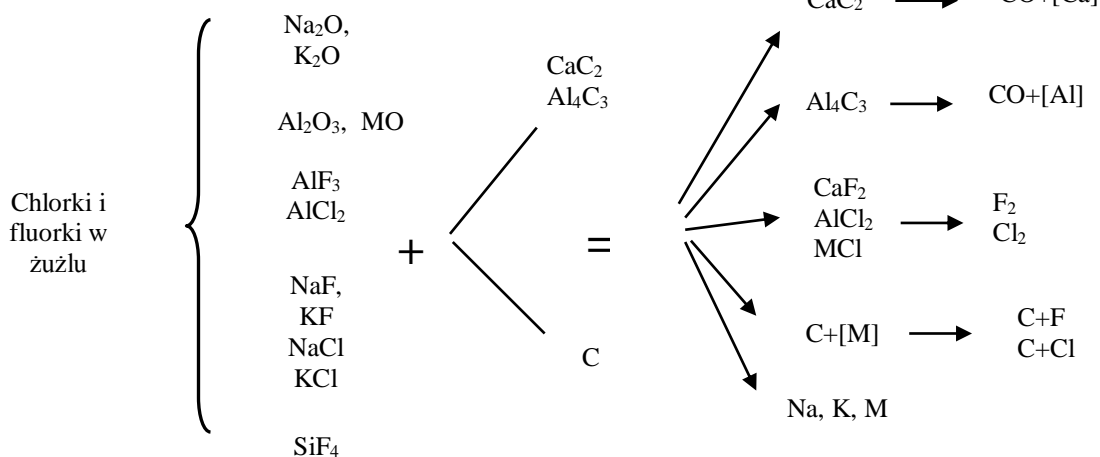
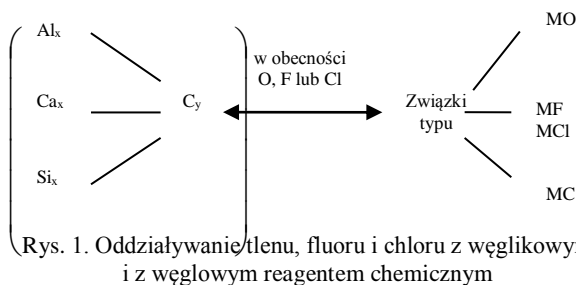
Dotychczas nie zostały w pełni wyjaśnione zagadnienia oddziaływania poszczególnych składników żuźli rafinacyjnych zarówno na proces wymiany masy jak i na środowisko naturalne. Do składników tych należy zaliczyć substancje o charakterze stymulującym proces rafinacji żuźlowej [1]. Ilości substancji stymulujących w postaci chlorków i fluorków wprowadzonych do żuźli rafinacyjnych muszą być zgodne z Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. [2]. Wyniki przedstawione w raporcie UE [3] wykazały, iż Polska należy do 10 krajów, które w najwyższym stopniu emitują szkodliwe substancje do atmosfery. Narzucone odlewniom warunki technologiczne i maksymalne ilości dozwolonych do stosowania substancji szkodliwych wpływają na konieczność dążenie do ograniczenia ilość stosowanych w żuźlach dodatków chlorków, fluorków oraz fosforanów. Wzrost wymagań związanych z ochrona środowiska wymuszają na metalurgach poszukiwanie nowych mieszanek żuźlowych. Stosowanie dotychczasowych mieszanek rafinacyjne w metalurgii miedzi i jej stopów jest w wielu przypadkach niewskazane. W pracach [1, 6, 7, 8, 9] przedstawiono szereg

oddziaływań chlorków i fluorków. Zaprezentowane wyniki pozwalają wnioskować, że istnieje możliwość zastosowania haloidków jako substancji o charakterze stymulującym w żuźlach glinokrzemianowych. Zadaniem stymulatorów reakcji jonowych jest zapoczątkowanie przemian zachodzących w procesie rafinacji żuźlowej bądź ich przyspieszenie – oddziaływanie na reagent chemiczny (R). W pracach [4, 5, 6] przedstawiono rozważania i wyniki badań nad oddziaływaniem stymulatorów z poszczególnymi składnikami żuźli w trakcie procesu metalurgicznego. W związku z tym konieczne jest poszukiwania optymalnego składu mieszanki żuźlowej [7] do rafinowania metalu przy uwzględnieniu oddziaływania na środowisko naturalne. Stymulatory wprowadzone w postaci halogenów do warstwy żuźla oddziałują nie tylko na składniki żuźla, ale również na atmosferę topienia, co z kolei pozwala wpłynąć na zdolność rafinowania miedzi i jej stopów. Przeprowadzone rozważania teoretyczne [2] wykazały możliwość wykorzystania związków typu CCl w procesie rafinacji pozapiecowej do kształtowania atmosfery. Innym związkiem posiadającym właściwości stymulacyjne jest fluor. Zaproponowano również w licznych pracach A.W. Bydaleka i A. Bydaleka, że rozpuszczanie tlenków ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) we fluorkach w obecności halogenków może powodować zmiany

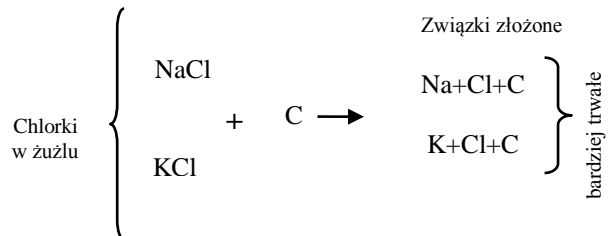
w atmosferze w kierunku wzbogacenia atmosfery w fluor i chlor, co sprzyjać powinno redukowaniu tlenków, oraz dużo szybszym reakcjom w fazie gazowej. Analizy literaturowe [8, 9, 10, 11] wykazały, że związki fluorków są bardziej trwałe od chlorków, co sprzyja uwalnianiu  $\text{Cl}_2$ , a pochłanianiu  $\text{F}_2$  z atmosfery topienia. Należy się spodziewać zajścia reakcji wymiany z ewentualnym oddziaływaniem na właściwości żużli, np. lepkość. Aniony fluorków i chlorków, które oddziałują na reagent chemiczny  $\text{CaC}_2$  (karbid techniczny) powodują osłabienie wiązań pomiędzy wapniem a węglem. W wyniku tego istnieje możliwość kształtowania atmosfery o charakterze redukującym. Dodatkowe rozpuszczenie w żużlu węglików powoduje zwiększenie intensywności w oddziaływaniu reagentów [1, 4, 5, 6], które łącząc się z azotem tworzą związki o niższej temperaturze topnienia ( $T_T$ ). Atmosfera, w której znajduje się zwiększona ilość azotu, może zatem być dodatkowym stymulatorem oddziaływań powierzchniowych [1, 4, 5]. Oddziaływanie azotu z samym żużlem powoduje ponadto zmniejszenie rozpuszczalności tlenu w żużlowych układach tleno-węglo-azotowych [1].

## 2. Analiza własna

Na rysunku 1 przedstawiono oddziaływanie węglikowego reagenta chemicznego znajdującego się w żużlu, w którego skład wchodzi związki Al, Ca, Si. Obecność tlenu, fluoru i chloru może się przyczynić do powstania w żużlu w stanie ciekłym następujących kompleksów typu MO, MF, MCl.



Na rysunku 2 wykazano możliwości silnego oddziaływanie chlorków metali alkalicznych na strukturę żużli. Wprowadzenie do warstwy żużla związków chloru w postaci  $\text{NaCl}$  i  $\text{NaF}$ , które to mogą oddziaływać na strukturę żużli krzemianowych. W wyniku reakcji chemicznych z składnikami żużla mogą powstać bardziej trwałe związki jakimi są  $\text{Na}_2\text{C}$  i  $\text{K}_2\text{C}$ .



Analizy wykazały możliwość wprowadzenia do żużla związków o charakterze stymulującym takich jak fluorki (schemat 3). Fluorki mogą zostać wprowadzone do warstwy żużla w postaci następujących związków:  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  i  $\text{SiF}_4$ . W wyniku oddziaływania na żużel metalurgiczny, w którym to znajduje się m.in. węglkowy reagent chemiczny w postaci węgla bądź węgla wapnia powoduje to zwiększenie udziału prostych anionów kosztem osłabienia wiązań anionów złożonych, co powinno sprzyjać reakcją wymiany. Istnieje możliwość reakcji wymiany i powstania w żużlu związków typu  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , które to w wyniku licznych reakcji chemicznych mogą przyczynić się do powstania  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  i  $[\text{Al}]$ , które to substancje mogą przejść do ciekłego stopu  $[\text{M}]$ .

Wprowadzenie do warstwy żużła stymulatorów reakcji może sprzyjać reakcjom i oddziaływaniom w uproszczeniu zebranych na schematach 1÷3. Dodatkowo przeprowadzone obliczenia termodynamiczne wskazują, że fluorki są bardziej trwałe od chlorków, co sprzyja uwalnianiu Cl<sub>2</sub>, a pochłanianiu F<sub>2</sub> z atmosfery topienia. Może to stanowić wskazówkę do zachodzenia reakcji wymiany z ewentualnym oddziaływaniem na właściwości fizyko-chemiczne żużli. Wprowadzenie związków fluoru do żużli chlorkowych jako dodatkowego stymulatora reakcji pozwala dodatkowo modyfikować atmosferę wzbogacając ją jednak w aktywny chlor. Takie oddziaływanie na żużel węglkowy pozwala kształtować atmosferę nadając jej charakter redukcyjny i może wpływać na polepszenie efektywności redukcji.

### 3. Analiza ilości substancji stymulujących w warunkach żużlowego rafinowania brązów aluminiowych

W celu przeprowadzenia analizy celowości stosowania substancji stymulujących zawierających NaF i NaCl postanowiono przeprowadzić badania termiczne i termogravimetryczne wybranej mieszanki żużlowej (tab. 1). Wykonano badania mięknięcia i rozplywalności mieszanek żużlowych zawierających w swoim składzie substancje stymulujące w celu określenia ich właściwości powierzchniowych i zdolności rafinacyjnej. Składy żużla i ilości wprowadzonej substancji stymulującej zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1.

Skład mieszanek żużlowych zawierających substancje stymulującą NaCl

składnik	Ż			WN– Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R – CaC <sub>2</sub>	St – NaCl/NaF
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
udział*	40	30	30	25*	40*	1* 3* 5* 10* 15*

\* Udział % masy WN, St, R w odniesieniu do całości masy żużla (Ż), gdzie: WN – odpowiednik wtrąceń niemetalicznych w stopie, R – reagent chemiczny, St – stymulator reakcji

W tabelach 2 i 3 przedstawiono wyniki analizy termicznej mieszanek żużlowych zawierających w swoim składzie substancje stymulujące (NaF i NaCl). Z przeprowadzonej analizy termicznej żużli (próby mięknięcia i rozplywalności) można zauważyć, iż wprowadzenie substancji stymulującej w ilości 1% i 3% w postaci NaF i NaCl w niewielkim stopniu przyczynia się zmian zachodzących w mieszance żużlowej. Z uwagi na to przeprowadzono badania termogravimetryczne dla mieszanek żużlowych zawierających w swoim składzie substancje stymulujące w ilościach 5%, 10% i 15% NaF i NaCl.

Tabela 2.

Temperatura mięknięcia i rozplywalności – mieszanka żużlowa + substancja stymulująca St (NaF)





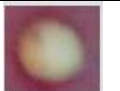




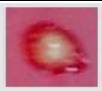

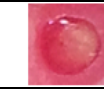



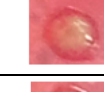
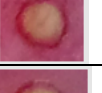



Nr próbki	Temperatura (°C)				Zdjęcia próbek	
	750°	800°	850°	900°	W temp. mięknięcia	W temp. rozplywania
1%		T <sub>m</sub>	T <sub>r</sub>			
3%		T <sub>m</sub>	T <sub>r</sub>			
5%		T <sub>m</sub>		T <sub>r</sub>		
10%	T <sub>m</sub>			T <sub>r</sub>		
15%	T <sub>m</sub>			T <sub>r</sub>		

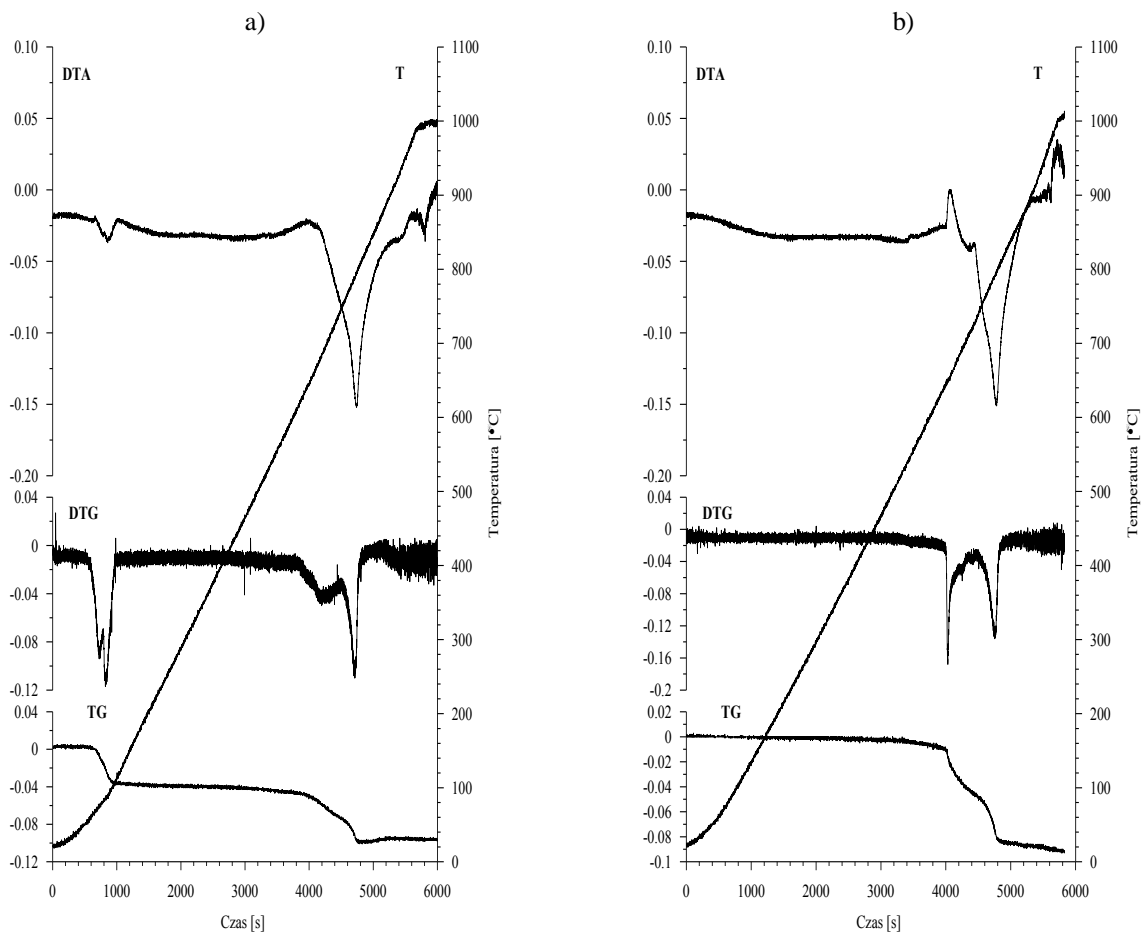
Tabela 3.

Temperatury mięknięcia i rozplywalności – mieszanka żużlowa + substancja stymulująca St (NaCl)

Nr próbki	Temperatura (°C)				Zdjęcia próbek	
	750°	800°	850°	900°	mięknięcia	rozplywalności
1%			T <sub>m</sub>	T <sub>r</sub>		
3%		T <sub>m</sub>		T <sub>r</sub>		
5%		T <sub>m</sub>		T <sub>r</sub>		
10%	T <sub>m</sub>			T <sub>r</sub>		
15%	T <sub>m</sub>			T <sub>r</sub>		

Na rysunku 4 zaprezentowano przykładowe wyniki badań DTA wykonanych zgodnie z koncepcją zaproponowaną przez A. Bydałkę [1] dla mieszanki żużlowej zawierających w swoim składzie stymulatory reakcji chemicznej St w ilości 10% NaF i NaCl. Pozostałe wyniki przedstawiono w tabelach 4 i 5.

W tabeli 5 zostały zamieszczone wyniki analizy rentgenowskiej XRD zgarów próbek poddanych wcześniejszym badaniom DTA.



Rys. 4. Derywatogram mieszanek żuźlowych, gdzie a) oddziaływanie NaF na żuźel, b) oddziaływanie NaCl na żuźel

Tabela 4. Zestawienie wyników energetycznego wskaźnika EW dla poszczególnych pomiarów

Próbka badana		Energetyczny wskaźnik EW	Masowy wskaźnik redukcji r
Ż + St	5% NaCl	-75 kJ/mol	- 15%
	5% NaF	-79 kJ/mol	- 19%
Ż + St	10% NaCl	-115 kJ/mol	- 25%
	10% NaF	-125 kJ/mol	- 30%
Ż + St	15% NaCl	-105 kJ/mol	- 17%
	15% NaF	-108 kJ/mol	- 21%

Tabela 5. Wnioski a analizy rentgenowskiej XRD mieszanek żuźlowych poddanych badaniu DTA po procesie rafinacyjnym

Rodzaj żuźla	Na <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> )	NaAlSiO <sub>4</sub>	Ca <sub>11</sub> Si <sub>4</sub> B <sub>2</sub> O <sub>22</sub>	Na <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Ca(CO) <sub>3</sub>	NaF	NaCl	SiO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca <sub>4</sub> B <sub>4</sub> (BO <sub>4</sub> ) (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> AlSiO <sub>4</sub> ·5
Zawierającego NaCl	+	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-
Zawierającego NaF	+	-	+	-	+	-	-	-	+	+	+

## 4. Podsumowanie i wnioski

Celem prezentowanej pracy było pokazanie możliwości optymalizowania składników żużla, poprzez zastosowanie celowo wprowadzonych substancji stymulujących w warunkach topienia brązów aluminiowych. Otrzymane wyniki wskazują, że wprowadzanie do warstwy żużla stymulatorów reakcji w ilościach 10% NaF i 10% NaCl przy podanym składzie żużla (tabela 1, 2) przyczyniły się do wzrostu oddziaływania rafinacyjnego, o czym świadczy energetyczny wskaźnik oddziaływania EW oraz masowy wskaźnik redukcji  $r$ . Zwiększenie ilości substancji stymulujących do 15% nie spowodowało zmian w temperaturze mięknienia i rozplywalności. Badania termogravimetryczne wykazały, że wzrost zawartości substancji stymulujących spowodował obniżenie wartości EW i  $r$  (EW – energetyczny wskaźnik rafinacyjny [1],  $r$  – masowy wskaźnik redukcji [1]). Uznano, że wzrost ilości substancji stymulujących w postaci chlorków i fluorków wywołał dodatkowo szereg reakcji chemicznych w mieszance żużlowej, co spowodowało zmniejszenie efektu oddziaływania ekstrakcyjnego. Przeprowadzone badania termiczne dla układu  $\dot{Z}_B + WN + R + St$  wskazały, że największy wpływ na żużle posiada mieszanka zawierająca w swoim składzie 10% NaF.

Analizując przedstawione składy pod kątem środowiskowego oddziaływania należy zauważyć znaczący wpływ stymulatorów zawierających fluorek sodu. Małe zmiany efektów rafinacyjnych (na plus) powodowały jednocześnie znaczne obciążenie środowiskowe o czym świadczą wyniki zamieszczone w tabeli 5. Wynika z niej bowiem, że fluor nie tylko ułatwia się z żużli, ale również reagował ze związkami krzemu i wapnia tworząc złożone związki. Na niekorzyść chlorku NaCl przemawia natomiast tworzenie rozpuszczalnych w wodzie związków typu  $Na_2 Al_6 Si_6 O_4(OH)_2 \cdot x(H_2O)_2$  co stanowić może zagrożenie dla wód gruntowych. Temu jednak można przeciw działać poprzez specjalne grodzie do składowania żużli odpadowych.

## Podziękowania

Praca została zrealizowana przy udziale środków przeznaczonych na badania w ramach programu:

„Stypendia naukowe dla doktorantów, kształconych na kierunkach uznanych za szczególnie istotne z punktu widzenia rozwoju Województwa Lubuskiego”.

## Literatura

- [1] Bydałek, A.W., (1998), *Slag and oxide-carbon systems in the process of melting copper and its alloys (Żużlowe układy tlenowęglowe w procesach topienia miedzi i jej stopów – in Polish)*, Zielona Góra, Wydawn. Pol. Zielonogórskiej, Monogr. 86.
- [2] Dz. U. 2011 nr 95 poz. 558.
- [3] EEA Report No 9/2013.
- [4] Bydałek, A.W., Bydałek, A., Biernat, S., Schlafka, P. (2013). Assessment of the possibility of utilising waste materials from the aluminium production in the copper alloys refining processes, *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 13, iss. 4, s. 15-20.
- [5] Bydałek, A.W., Schlafka, P. (2013). Role of the fluoride tymulators in to the Carbo-N-Ox method during aluminium bronze melting process, *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 13, iss. 3, s. 15-18.
- [6] Bydałek, A. W., Schlafka, P., Biernat, S., (2013). The analysis of the chloride and fluoride influences on the reducer refinement processes (Carbo-N-Ox) aluminium alloys, *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 13, iss. 3, s. 9-14.
- [7] Bydałek, A.W, Biernat, S., Schlafka, P. (2012). Analysis of the possibility of estimation ecological slag propriety with use the database, *Metallurgija* Vol. 51, no 1, s. 59-62.
- [8] Antrekowitsch, J.D., Offenthaler, D., (2010). Die Halogenproblematik in der Aufarbeitung zinkhaltiger Reststoffe, *BHM*, Vol. 155(1): 31 – 39.
- [9] Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melançon, J., Pelton, A.D., Robelin, C., Petersen, S. (2009). CALPHAD, *Phase Diagrams Thermochem. Comput. Coupling*.
- [10] Jafarian, M., Mahjani, M.G., Gobal, F., Danaee, I. (2006). Electrodeposition of aluminum from molten  $AlCl_3-NaCl-KCl$  mixture, *Journal of Applied Electrochemistry*, 295–311, 33 (2).
- [11] Kochkarov, Zh.A., Kunashev, R.A. (2007). Five-component reciprocal systems  $Na, K/Cl, CO_3, MoO_4, WO_4$  and  $Na, K/F, CO_3, MoO_4, WO_4$ , *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52(12), 1974-1977. DOI: 10.1134/S0036023607120261.



# Environmental Analysis for the Melting of Aluminum Bronzes Process

Not yet been clarified issues impact the individual components of slag refining. This applies to impacts on the process of mass transfer and the environment. For these ingredients include substances of stimulating the process of refining slag. The aim of the present study was to show the possibility of optimizing the components of the slag, through the use of stimulating substances intentionally introduced in the conditions of melting aluminum bronzes conditions. The analysing of the studied refiners compositions at an angle of environmental impacts noted a significant impact promoters containing sodium fluoride. Changes refining effect (on the plus side), however cause significant environmental burden. As evidenced by the results presented in Table 5 it follows that not only a fluorine leak out of the slag, but also react with the compounds of silicon and calcium. Compounds of fluorine therefore create a risk to the ambient gas in foundries. To the detriment of chloride NaCl speaks while the formation of water-soluble compounds which may pose a risk to groundwater. However, this can be countered through special bulkheads for storage of waste slag. We conclude that under the conditions of melting aluminum bronzes should be used slags containing no fluorine compounds.