

Lech ADAMKIEWICZ

Andrzej ZAJĄCZKOWSKI

Jan BOTOR

## OKREŚLENIE TEMPERATURY TOPNIENIA STOPU WYTAPIANEGO Z WTÓRNYCH SUROWCÓW MIEDZIONOŚNYCH W PIECU SZYBOWYM

**Streszczenie.** Z przetopu wtórnych utlenionych surowców w piecu szybowym, przy braku rozeznania i namiarowania wsadu, uzyskuje się stopy, których skład chemiczny zmienia się w szerokim zakresie. Zakres temperatur topnienia 12 próbek tych stopów odczytano z krzywych DTA termogramów uzyskanych z termowagi B-60 "Setaram".

Zmierzone także na termowadze B-60 "Setaram" temperatury topnienia próbek stopów o wzrastającej do 10% mas. zawartości żelaza przy zawartości innych metali proporcjonalnej do średnich udziałów. Niektóre wyniki tych pomiarów powtórzono na termowadze TA-1 "Mettler".

### 1. Wstęp

Utlenione wtórne surowce miedzionośne przetwarzane są przeważnie w piecach szybowych. Procesy te prowadzone są przy różnych parametrach, np. przy dokładnym rozeznaniu i namiarowaniu wsadu proces prowadzi się w silnie redukcyjnej atmosferze, która zabezpiecza dodawanie do wsadu, oprócz koksu, złomu metalicznego żelaza [1]. W tym przypadku przy 5 ÷ 6% Fe w stopie uzyskuje się żużel odpadowy zawierające 1 ÷ 1,5% Cu, a odpowiednią lepkość żużli zabezpiecza wysoka koncentracja FeO 35 ÷ 45%. Natomiast przy braku rozeznania i namiarowania wsadu proces prowadzi się w mniej redukcyjnej atmosferze, przy czym parametry tego procesu zmieniają się w szerokim zakresie [2,3]. Otrzymany stop zawiera do 2% Fe, a żużel przy 10 ÷ 25% FeO, 2 ÷ 4,5% Cu, 1,5 ÷ 3,0% Sn, 1,5 ÷ 3,0% Pb oraz 8 ÷ 16% Zn. Zwiększenie efektywności tego procesu poprzez zmniejszenie zawartości metali w żużlu jest możliwe poprzez zwiększenie stopnia redukcji metali oraz zmniejszenie lepkości żużla. Zwiększenie stopnia redukcji metali spowoduje zwiększenie zawartości żelaza w stopie. Modyfikacja technologii w tym kierunku wymaga wcześniejszego określenia wpływu wzrostu zawartości żelaza w stopie na własności stopu, a szczególnie na temperaturę topnienia. Oczywiście jest, że określenie tej korelacji musi być poprzedzone pomiarami temperatur topnienia stopu.

Z powyższego wynika, że pomiar temperatury topnienia stopu oraz określenie wpływu zawartości żelaza na tę temperaturę ma utylitarny charakter. Osiągnięcie tego celu pracy jest trudne nie tylko ze względu na bardzo skomplikowany skład tego stopu, ale także na duże wahania w jego składzie chemicznym. Należy zaznaczyć, że w dostępnej literaturze omawiającej przetop wtórnych surowców miedzionośnych w piecu szybowym nie znaleziono informacji o pomiarach temperatury topnienia stopu, a tym bardziej wpływu żelaza na tę temperaturę.

## 2. Metodyka badań

Pomiary temperatury topnienia przeprowadzono na próbkach stopu pobranych w trakcie normalnej pracy pieca szybowego. Próbki te kierowano do analizy chemicznej w celu oznaczenia zawartości podstawowych składników.

Badania temperatury topnienia stopu przeprowadzono na termowadze B-60 "Setaram", a niektóre z nich powtórzono na termowadze TA-1 "Mettler".

Badania termograwimetryczne stopów dostarczają informacji o zachodzących w nich przemianach fazowych i reakcjach chemicznych. W przeprowadzonych badaniach interpretację uzyskanych wyników ograniczono do określenia zakresu temperatur topnienia pomijając inne efekty termiczne.

Pomiary na termowadze B-60 "Setaram" przeprowadzono w argonie przepływającym ze stałą szybkością około  $0,04 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Próbki badanych stopów w kształcie stożka o wadze około  $0,5 \text{ g}$  umieszczano w tyglu z tlenku glinu o pojemności około  $0,06 \text{ cm}^3$  na wieszaku umożliwiającym, oprócz pomiarów zmiany masy, również tzw. termiczną analizę różnicową - DTA. Jako substancję odniesienia użyto nikiel czystości 99,99% mas., umieszczając go w drugim podobnym tyglu z tlenku glinu. Oba tygle umieszczono bezpośrednio nad spoinami termoelementu różnicowego PtRh10/Pt. Spoina termoelementu PtRh10/Pt umieszczona pod tygłem z substancją odniesienia służyła do pomiaru i rejestracji temperatury odniesienia. Pomiary wykonano w warunkach liniowego wzrostu temperatury pieca, przy czym w pierwszej części eksperymentu - w zakresie temperatur niższych od oczekiwanej temperatury topnienia - temperaturę pieca podnoszono z szybkością  $13,2 \text{ K/min}$ . W wyższym zakresie temperatura pieca rosła z szybkością  $6,6 \text{ K/min}$ . W trakcie pomiaru rejestrowano na wykresie: aktualną temperaturę tygla z substancją odniesienia T, różnicę temperatury substancji odniesienia i substancji badanej DTA, zmianę masy próbki TG oraz prędkość zmiany masy próbki DTG. Przed przystąpieniem do właściwych prób przeprowadzono cechowanie termoelementu w punkcie topnienia srebra czystości 99,999% mas.

Pomiary na termowadze TA-1 "Mettler" przeprowadzono w argonie przepływającym z szybkością około  $0,01 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Próbki stopów w kształcie walca o masie około  $3 \text{ g}$  umieszczono w tyglu z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pojemności około  $0,8 \text{ cm}^3$ .

Tygiel z próbką szczelnie zamknięto i umieszczono bezpośrednio nad jedną spoiną termoelementu różnicowego PtRh10/Pt wieszaka termowagi. Druga spoina była umieszczona w osi pieca około 0,5 cm poniżej pierwszej spoiny. Termoelement ten wskazywał temperaturę pieca oraz różnicę między temperaturą pieca a tygla ze stopem. Pomiarów wykonano przy temperaturze pieca wzrastającej ze stałą szybkością 8 K/min. W trakcie tych pomiarów na termowadze B-60 "Setaram". Skalowanie wskazań termoelementu przeprowadzono mierząc temperaturę tygla z próbką w punktach topnienia srebra czystości 99,999% mas. a następnie miedzi tej samej czystości.

Wpływ zawartości żelaza w stopie na temperaturę topnienia określono na próbkach uzyskanych ze stopienia porcji stopu o udziale metali najbardziej zbliżonym do zawartości średnich ze ściśle określoną ilością żelaza armco. Proces ten przeprowadzono w piecu indukcyjnym w tyglu grafitowym pod warstwą węgla drzewnego. Po osiągnięciu dostatecznej rzadko-płynności, co uzyskiwano w temperaturze około 1400 K, stop mieszano prętem grafitowym, po czym tygiel wyjmowano z pieca i studzono. Zastosowanie pieca indukcyjnego umożliwiło szybkie stapianie stopu z żelazem i uzyskanie jednorodnego stopu. W próbkach tych oznaczano tylko zawartość żelaza, zakładając, że ich skład chemiczny zmienił się tylko na skutek wprowadzenia żelaza.

Temperatury topnienia próbek stopu o podwyższonej zawartości żelaza określono na termowadze B-60 "Setaram", a część z nich sprawdzono na termowadze TA-1 "Mettler".

### 3. Wyniki pomiarów

Pobrano 12 próbek stopu z przetopu wtórnych surowców miedzionośnych w piecu szybowym, których skład chemiczny podano w tabelicy 1. Najbardziej zbliżoną do średniej jest próbka nr 8. Stop o tym składzie użyto do badań wpływu żelaza na temperaturę topnienia. Przygotowano zestaw próbek o wzrastającej zawartości żelaza: 8 - 0,77%; 8/1 - 1,24%; 8/2 - 3,0%; 8/3 - 5,2%; 8/4 - 6,2% i 8/5 - 10,3%.

Zawartość innych metali w tych próbkach jest proporcjonalna do podanej w tabelicy 3 zawartości dla próbki nr 8. Próbki te oraz podane w tabelicy 3 próbki stopu użyto do badań temperatury topnienia, które przeprowadzono na termowadze B-60 "Setaram". Z badań tych uzyskano termogramy. Przykładowy termogram przedstawiono na rys. 1.

Wśród zarejestrowanych na termogramach krzywych szczególne znaczenie ma krzywa termicznej analizy różnicowej - DTA. Przebieg krzywych DTA pozwala na zarejestrowanie efektów termicznych związanych z procesem topnienia stopów i określenia zakresu temperatur topnienia. Zaobserwowano występowanie dwu schodzących się pików endotermicznych związanych z topnieniem próbek, z tym że nie ma możliwości wyraźnego rozdzielenia tych pików.

Taki przebieg krzywej DTA pozwala na przyjęcie założenia o dwuetapowości procesu topnienia badanych stopów, przy czym etapy te zachodzą na siebie.

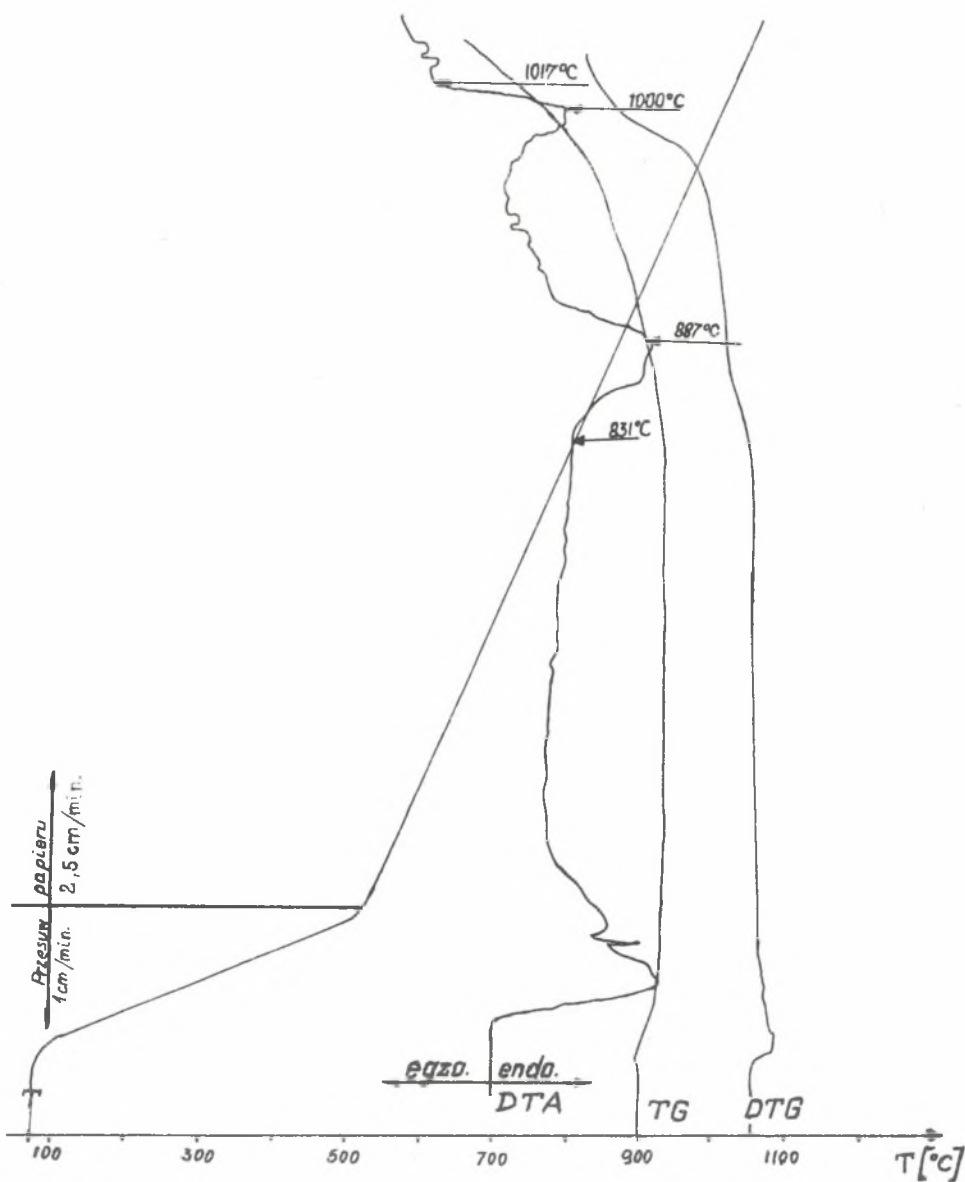
Krzywa DTA w zakresie temperatur topnienia nie jest krzywą gładką, lecz charakteryzuje się występowaniem uskoków zarówno w kierunku endo-, jak i egzotermicznym. Związane jest to prawdopodobnie z zaobserwowanym zjawiskiem syfonowania próbek. Gromadzący się na ściankach tygla gaz stanowił duży opór cieplny i powodował zmniejszenie rejestrowanych efektów termicznych przemian, głównie utrudniając określenie temperatury początku topnienia stopu. Zjawisko syfonowania i związane z tym efekty wystąpiły szczególnie wyraźnie w trakcie pomiarów temperatury topnienia stopu o podwyższonej zawartości żelaza. Dlatego też część pomiarów powtórzono na termowadze TA-1 "Mettler".

Tablica 1

Skład chemiczny próbek stopu z przetopu wtórnych surowców miedzionośnych w piecu szymbowy

Nr próbeki	Zawartość składników % mas.							
	Sn	Cu	Sb	Pb	Zn	Fe	Ni	S
1	3,53	87,0	0,03	1,69	4,30	2,03	0,66	0,44
2	5,63	84,0	0,06	4,92	2,72	1,28	0,65	0,31
3	10,18	73,0	0,08	12,10	2,45	0,32	0,98	0,18
4	6,08	84,0	0,06	3,39	6,42	1,82	0,46	0,38
5	4,36	87,0	0,09	1,82	3,65	1,57	0,45	0,32
6	6,82	80,2	0,13	4,03	5,06	2,22	0,42	0,30
7	5,78	84,7	0,12	3,78	3,10	0,72	0,75	0,43
8	5,49	83,2	0,85	4,79	3,37	0,77	0,35	0,32
9	3,41	88,8	0,22	3,30	1,80	0,64	0,28	0,72
10	5,01	81,8	1,03	5,06	3,24	2,22	0,42	0,35
11	6,82	79,0	0,72	5,67	3,90	1,86	1,04	0,33
12	4,23	84,0	0,40	4,16	4,34	0,89	0,59	0,53
Średnio	5,61	83,1	0,32	4,56	3,70	1,36	0,59	0,38

Uzyskane na termowadze B-60 "Setaram" wartości liczbowe temperatur charakterystycznych punktów procesów topnienia krzywej DTA próbek stopu nr 1 - 12 przedstawiono w tablicy 2, a próbek stopu o podwyższonej zawartości żelaza nr 8 - 8/5 w tablicy 3. Podane w tablicach 2 i 3 temperatury początku topnienia stopu odpowiadają temperaturze początku piku endotermicznego krzywej DTA (rys. 1). Temperatury końca pierwszego etapu topnienia stopu - to temperatury szczytu pierwszego piku endotermicznego.



Rys. 1. Przykład termogramu uzyskanego na termowadze B-60 "Seteram"

Fig. 1. The example of thermogram from B-60-type "Seteram" thermobalance

Tablica 2

Temperatury charakterystycznych punktów procesu topnienia próbek przemysłowych

Nr próbki	Temperatura początku topnienia	Temperatura końca I etapu topnienia	Temperatura końca II etapu topnienia	Temperatura końca pików procesu topnienia
	K	K	K	K
1	1116	1167	1303	1314
2	1102	1127	1253	1279
3	1057	1159	1196	1213
4	1053	1122	1253	1264
5	1125	1156	1293	1309
6	-	-	1246	1263
7	1127	1157	1293	1304
8	1104	1160	1273	1290
9	1140	1172	1309	1320
10	1098	1159	1282	1290
11	1108	1158	1229	1240
12	1099	1160	1275	1290

Tablica 3

Temperatura charakterystycznych punktów procesu topnienia próbek stopu o zwiększonej zawartości żelaza

Nr próbki	Zawartość Fe	Temperatura początku topnienia	Temperatura końca I etapu topnienia	Temperatura końca II etapu topnienia	Temperatura końca procesu topnienia
	% mas.	K	K	K	K
8	0,77	1104	1160	1273	1290
8/1	1,24	-	-	1275	1289
8/2	2,93	-	1151	1283	1297
8/3	5,24	-	1140	1275	1292
8/4	6,2	-	1123	1239	1262
8/5	10,3	-	-	1276	1295

Natomiast temperatura szczytu drugiego pików identyfikowana jest jako temperatura końca topnienia stopu, a temperatura końca pików utożsamiana jest z momentem ustalenia się równowagi termicznej po stopieniu stopu.

W tabelicy 4 podano wartości liczbowe charakterystycznych punktów krzywej DTA procesów topnienia otrzymanych z próbek przeprowadzonych na termowadze TA-1 "Mettler" z próbkami 8/2, 8/4 i 8/5. Podane w tej tabelicy temperatury końca I i II etapu topnienia - to temperatury szczytu odpowiedniego piku, z tym, że koniec II etapu - to równocześnie zakończenie procesu topnienia próbki. Temperatury początku krzepnięcia uzyskano z odczytania początku piku egzotermicznego krzywej DTA rejestrowanej podczas studzenia próbki.

Tabelica 4

Temperatury charakterystycznych punktów procesu topnienia odczytane z termogramów uzyskanych na termowadze TA-1 "Mettler"

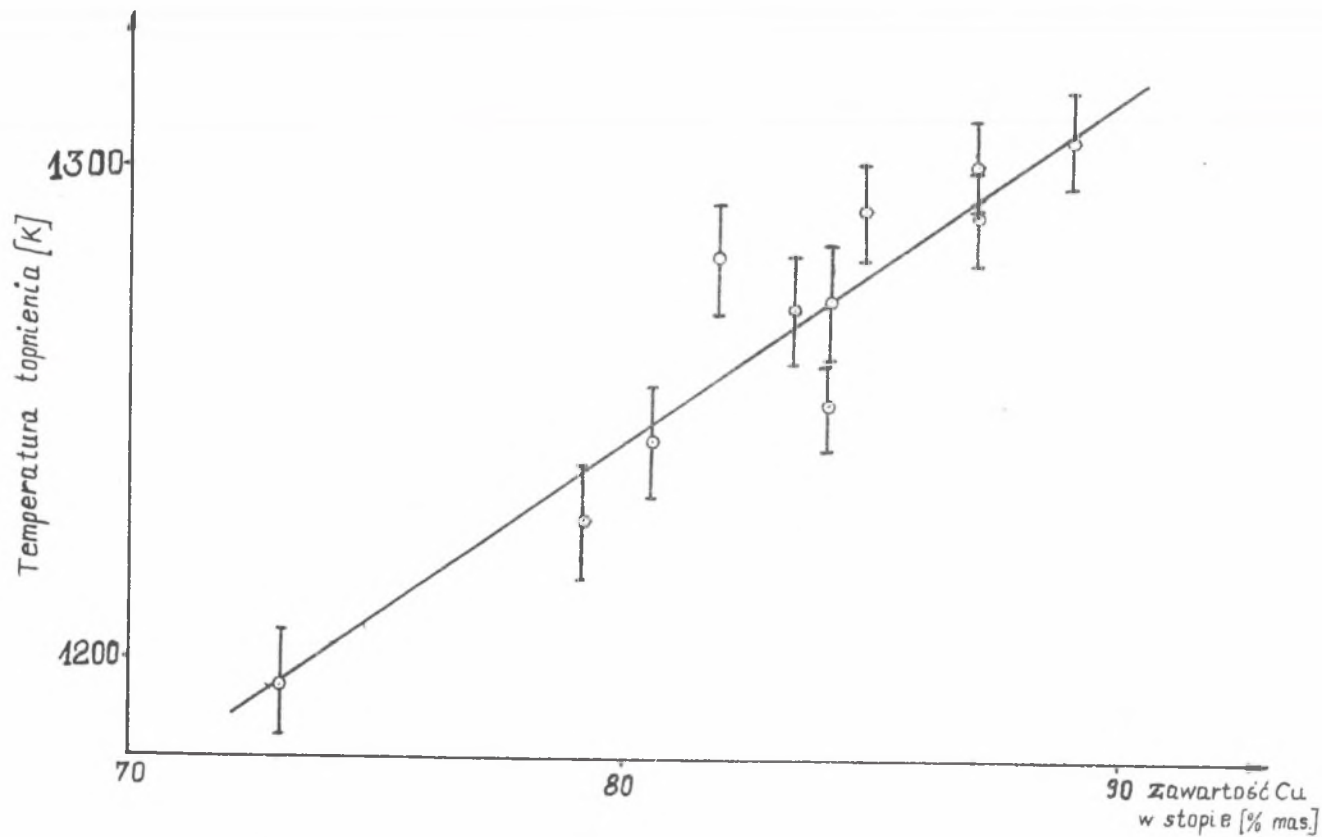
Nr próbki	Temperatura końca I etapu topnienia K	Temperatura końca II etapu topnienia K	Temperatura początku krzepnięcia K
8/2	-	1275	1277
8/4	1129	1257	1254
8/5	1163	1276	1276

#### 4. Dyskusja wyników

Przy braku rozeznania i namiarowania wsadu z przetopu wtórnych surowców miedzionośnych w piecu szybowym uzyskuje się stopy charakteryzujące się dużymi wahaniami w składzie chemicznym. W pobranych w trakcie typowej pracy pieca szybowego próbkach stopów zawartości składników zmieniały się w zakresie: Cu: 73,0 ± 88,8%; Sn: 3,41 ± 10,18%; Pb: 1,69 ± 12,10%; Zn: 1,80 ± 6,42%; Fe: 0,32 ± 2,22%; Sb: 0,03 ± 1,03%; Ni: 0,28 ± 1,04%; S: 0,18 ± 0,72%. Obliczono średni arytmetyczny skład: 83,1% Cu; 5,61% Sn; 4,56% Pb; 3,70% Zn; 1,36% Fe; 0,32% Sb; 0,59% Ni i 0,38% S.

Badane próbki topiły się w szerokim interwale temperatur. Różnica między temperaturą końca a początku topnienia zmienia się od 121 K do 200 K, z tym że dla większości próbek wynosi około 170 K. Początek temperatury topnienia jest zawarty w zakresie 1053 - 1140 K, a koniec procesu topnienia w zakresie temperatur 1196 ± 1309 K.

Topienie próbek stopu z pieca szybowego przebiega w dwóch etapach rejestrowanych na krzywej DTA dwoma niezależnymi pikami. Charakterystyczny jest fakt, że temperatura końca pierwszego etapu topnienia próbek stopu, z wyjątkiem 2 i 4, zmienia się nieznacznie w zakresie 1156 ± 1172 K, mimo dużych wahań w składzie chemicznym tych próbek.



Rys. 2. Zależność temperatury końca topnienia od zawartości miedzi w stopie  
 Fig. 2. The melting finish temperature dependence on copper content in the alloy



Temperatura początku tego piku zmienia się w zakresie  $1053 \pm 1140$  K. Temperatura końca topnienia próbek stopu z pieca szybowego zmieniała się w zakresie  $1196 \pm 1309$  K.

Pomiary temperatury stopu przeprowadzono na próbkach przemysłowych, w których udziały poszczególnych składników zmieniają się losowo. Fakt ten, przy stosunkowo niewielkiej ilości pomiarów, nie pozwala na spracyzowanie wpływu poszczególnych metali na temperaturę końca topnienia stopu. Podjęto jedynie próbę określenia zależności tej temperatury od zawartości głównego składnika stopu, tj. miedzi. Metodą najmniejszej sumy kwadratów określono tę zależność w postaci równania (1)

$$T_{\text{top}} (\text{K}) = 667,9 + 7,214 \times \% \text{ mas. Cu} \quad (1)$$

Współczynnik regresji tego równania wynosi  $r = 0,922$ . Na rys. 2 przedstawiono graficznie tę zależność.

Przed zastosowaniem w praktyce przemysłowej zależności (1) należałoby przeprowadzić większą serię pomiarów temperatury topnienia i obliczyć współczynniki tego równania przy większej liczbie punktów.

Uzyskane na termowadze B-60 "Setaram" temperatury końca topnienia (tablica 3) wskazują na brak wpływu zwiększonej w zakresie do 10% zawartości żelaza w stopie o średnim składzie chemicznym na wzrost tej temperatury. W trakcie tych pomiarów zjawisko syfonowania próbek nasiliło się, co utrudniło odczytywanie temperatur punktów charakterystycznych linii DTA. W związku z tym część z tych pomiarów powtórzono na termowadze TA-1 "Mettler". Przedstawione w tablicy 4 wyniki tych sprawdzających pomiarów potwierdziły wniosek o braku istotnego wpływu zawartości żelaza w badanym zakresie na temperaturę końca topnienia stopu o średnim składzie chemicznym.

Zaobserwowano również interesujące zjawisko obniżenia temperatury końca topnienia I etapu z  $1160$  K przy  $0,77\%$  Fe do  $1123$  K ("Setaram") lub  $1129$  K ("Mettler") przy zawartości  $6,2\%$  Fe. Przy  $10,3\%$  Fe ta temperatura wzrasta do  $1163$  K ("Mettler").

Oczywiste jest, że przedstawione wyniki obarczone są błędami wynikającymi z:

- niejednorodności próbek stopu,
- dokładności pomiaru temperatury, którą oceniono na "Mettlerze" na  $\pm 5$ K, a na "Setaramie" -  $\pm 10$ K,
- interpretacji termogramów utrudnionej zjawiskiem syfonowania próbek szczególnie przy ocenie temperatury początku topnienia,
- możliwością zmian składu chemicznego w trakcie przygotowania próbek stopu o podwyższonej zawartości żelaza.

Uzyskane wyniki w zakresie wpływu zawartości żelaza na temperaturę topnienia stopu są interesujące ze względu na możliwość zwiększenia zawartości żelaza w stopie. Jednak przed ewentualnym wykorzystaniem ich do modernizacji technologii pieca szybowego należałoby przeprowadzić szersze badania i sprawdzić ten wniosek dla stopów o składzie chemicznym odbiegającym od przyjętego w tych badaniach składu średniego.

## 5. Wnioski

1. Pobrane w trakcie typowej pracy pieca szybowego, przy braku rozeznania i nmiarowania waadu, próbki stopu charakteryzują się dużymi wahaniami składu chemicznego.

Udziały podstawowych metali zmieniają się w zakresie: Cu: 73,0 ÷ 88,8%; Sn: 3,41 ÷ 10,18%; Pb: 1,69 ÷ 12,10%; Zn: 1,80 ÷ 6,42%; Fe: 0,32 ÷ 2,22%.

2. Topnienie próbek stopu przebiega w szerokim przedziale temperatur, przy czym temperatura początku topnienia jest zawarta w zakresie 1053 - - 1140 K, a końca tego procesu w zakresie 1186 - 1309 K.

3. Topnienie próbek stopów przebiega dwuetapowo, przy czym temperatura końca pierwszego etapu zmienia się nieznacznie przy dużych wahaniami w składzie chemicznym stopów.

4. Temperatura końca procesu topnienia próbek stopu zmienia się wraz ze zmianą składu chemicznego. Stwierdzono liniowy wzrost tej temperatury ze wzrostem zawartości miedzi w stopie określony zależnością:

$$(T_{top}(K) = 667,9 + 7,214 x/\% \text{ mas. Cu})$$

5. Wyniki badań wskazują na nieistotny wpływ zawartości żelaza na temperaturę końca topnienia stopu o średnim składzie chemicznym w zakresie stosowanych stężeń żelaza.

## LITERATURA

- [1] Sosin J. i inni - Sprawozdanie z pobytu w firmie Huttenwerke Kayzer w 1986 r. - niepublikowane.
- [2] Sosin J. i inni - Sprawozdania IMN nr 1631/72 - niepublikowane.
- [3] Sosin J. i inni - Sprawozdanie IMN nr 2562/79 - niepublikowane.

Recenzent: Doc.dr inż. Stanisław Wolff

Wpłynęło do Redakcji 3.01.1989 r.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ СПЛАВА  
ВЫПЛАВЛЯЕМОГО ИЗ ВТОРИЧНОГО  
МЕДНОРУДНОГО СЫРЬЯ В ШАХТНОЙ ПЕЧИ

R e z y m e

После плавки в шахтной печи вторичного окисленного сырья при отсутствии данных относительно состава и шихтовки получаются сплавы, которых химический состав изменяется в широком диапазоне. Предел температур плавления 12 проб этих сплавов определялся по кривым термограмм дериватографического анализа, полученным на термовесах Б-60 "Сетарам". Были также измерены на термовесах Б-60 "Сетарам" температуры плавления проб сплавов с возрастающим до 10% мас. содержанием железа и с содержанием других металлов пропорциональным их средним уделам. Некоторые измерения повторялись с использованием термовесов ТА-1 "Меттлер".

MELTING POINT DETERMINATION FOR THE ALLOY  
SMELTED FROM SECONDARY CUPRIFEROUS  
MATERIALS IN A SHAFT FURNACE

S u m m a r y

The alloys obtained from secondary oxidised materials smelting in a shaft furnace have a chemical composition varying within wide range. It results from the lack of discernment and burdening of charge. The ranges of melting points for 12 samples of those alloys were read off from thermogram DTA curves obtained from the B-60-type "Setaram" thermobalance.

With the same thermobalance melting points for samples of alloys with an iron content increasing up to 10%, while the contents of other metals were proportional to average portions, were measured. Some results of those measurements were also obtained, when the TA-1-type "Mottler" thermobalance was used.