

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В МЕДНОМ РАСПЛАВЕ

*А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, Г.Н. Колесов, Е.Н. Огнивова*

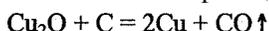
В настоящее время один из важнейших результатов огневого рафинирования меди - концентрацию кислорода в анодном металле - определяют металлографическим методом в соответствии с ГОСТ 13938.13-93 «Медь. Методы определения кислорода», предназначенным для диапазона концентраций кислорода от 0,01 % до 0,15 %. К особенностям этого метода относятся:

- дискретность определения, обусловленная наличием в упомянутом стандарте фотографий лишь 7 эталонных шлифов (для концентраций кислорода в литой меди, %: 0,01; 0,015; 0,022; 0,035; 0,06; 0,09; 0,15;

- субъективность оценки концентрации, обусловленная индивидуальным опытом аналитика;

- невозможность использования этого метода для определения концентрации, превышающей 0,15 %.

С целью получения объективных данных о концентрации кислорода в меди в процессе ее огневого рафинирования исследовали альтернативный - весовой - метод анализа концентрации кислорода, сущность которого заключается в проведении аналитической реакции:



и определении убыли массы углерода. Образование монооксида углерода в этом случае обусловлено исходным избытком углерода и высокой температурой процесса. Метод предполагает плавление пробы металла в индукционной печи в графитовом тигле в защитной атмосфере аргона с последующим пересчетом убыли массы тигля на количество кислорода по стехиометрическому коэффициенту (1,333). Рекомендуемая схема анализа меди на кислород весовым методом приведена на рис. 1.

Для исследования этого метода из проб анодной меди были вырезаны образцы размером, мм: 20x20x10 (масса 32-34 г), которые плавил в графитовых тиглях размером, мм: 39 (высота) x 24 (внутренний диаметр) в индукционной печи марки Lifumat-Met-3.3. Было установлено:

- после расплавления образца реакция закипания меди с графитом протекает интенсивно в течение 40-60 с образованием значительного количества брызг металла (выход до 5 % от исходной массы образца), в связи с чем информативным является лишь изменение массы графитового тигля;

- в полученном слитке металлографическим методом кислород не обнаружен.

В процессе плавления остаточный кислород воздуха атмосферы печи неизбежно реагирует с

графитовым тиглем, что требует учета поправки убыли массы тигля. Величину поправки определяли повторным анализом плавленных (бескислородных) образцов по рекомендованной методике (табл. 1).



Рис. 1. Принципиальная схема определения кислорода весовым способом

Концентрация кислорода в опытном образце, определенная кристаллографическим методом, была равна 0,15 %. Доверительная оценка концентрации кислорода в опытных образцах, определенная весовым методом, при уровне значимости ошибки 0,10 была существенно больше -  $0,310 \pm 0,025$  % (табл. 2).

Сравнение анализов одних и тех же проб анодной меди, выполненных металлографическим и весовым методами (табл. 3) также показывало превышение результатов весового анализа над результатами металлографического определения.

Указанная выше аналитическая реакция была положена в основу метода экспрессного определения концентрации кислорода в медном расплаве - без отбора проб, непосредственно в процессе плавки. В этом случае информативным являлось время, в течение которого расплав прореагирует с графитовой диафрагмой определенных размеров. Этот метод был реализован при помощи кислородного зонда состоящего из съемного наконечника и корпуса с измерительным блоком общей длиной 2,5 м (рис. 2). В торце наконечника расположена диафрагма 3, выполненная из реакционно-способного графита. Внутри наконечника и корпуса расположен изолированный от них разъемный

подпружиненный контактный стержень 6. На торце корпуса закреплен измерительный блок 13 (электронный таймер).

Работает зонд следующим образом. Перед анализом на контактный стержень подается потенциал +3 В относительно корпуса и в момент опускания наконечника в расплав включается измерительный блок - начинается отсчет времени, в течение которого расходуется графитовая диафрагма («времени жизни диафрагмы»). Материал диафрагмы 3 реагирует с кислородом по выше-приведенной реакции с интенсивным выделением газообразного продукта - монооксида углерода, перемешивающего расплав в зоне реакции. В результате через определенное время, зависящее от концентрации кислорода в расплаве, толщины диафрагмы и марки графита, расплав попадет внутрь наконечника и замыкает электрическую цепь измерительного блока - прекращается отсчет

Таблица 1

Расчет поправки на горение тигля

Показатель	Номер пробы			
	1	2	3	4
1. Масса тигля до плавки, г	15,6203	15,5355	15,4517	15,3637
2. Масса тигля после плавки, г	15,5355	15,4517	15,3637	15,2785
3. Убыль массы графитового тигля, г	0,0848	0,0838	0,0880	0,0852
4. Средняя убыль массы, г	0,0855			

Таблица 2

Расчет концентрации кислорода в анодной меди

Показатель	Способ определения	Номер пробы		
		1	2	3
1. Масса пробы меди, г	Результат измерения	32,8134	31,9386	34,5272
2. Масса тигля до плавки, г		16,2026	16,0390	15,8767
3. Масса тигля после плавки, г		16,0390	15,8767	15,7152
4. Поправка на горение тигля, г	Табл. 1	0,0855	0,0855	0,0855
5. Убыль массы графитового тигля, г	(2)-(3)-(4)	0,0781	0,0768	0,0760
6. Концентрация кислорода, %	(5)*133,3/(1)	0,317	0,321	0,293
7. Средняя концентрация, %	0,310			
8. Дисперсия	$230 \cdot 10^{-6}$			
9. Доверительный полуинтервал, %	$2,920 \cdot 0,015 / 1,732 = 0,025$			
10. Результат анализа, %	$0,310 \pm 0,025$			

- Примечания: 1. Обозначение (2) означает результат из строки 2 и т.д.  
2. При расчете доверительного интервала приняты значения:  
2,920 – критерий Стьюдента при уровне значимости ошибки 0,10 и числе степеней свободы 2;  
0,015 – стандарт  
 $1,732 = 3^{0,5}$ , где 3 – количество параллельных результатов анализов.

Таблица 3

Сравнение результатов анализа

Метод анализа	Номер пробы				
	1	2	3	4	5
1. Металлографический	0,06	0,09	0,09	0,15	0,15
2. Весовой	0,17	0,20	0,26	0,24	0,30

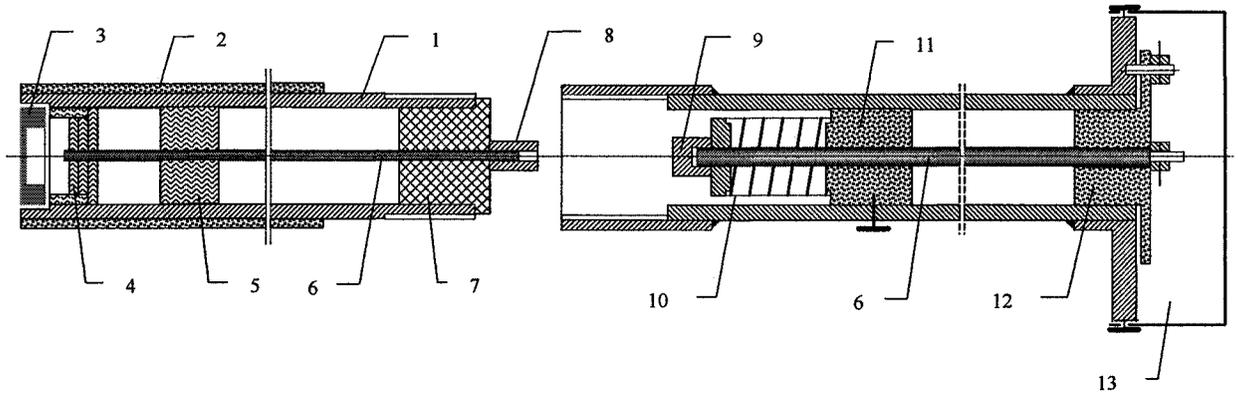


Рис. 2. Конструкция кислородного зонда: а – наконечник, б – корпус; 1 – чехол стальной, 2 – обмазка огнеупорная, 3 – диафрагма графитовая, 4 – уплотнение, 5 – набивка асбестовая, 6 – стержень контактный, 7 – втулка резьбовая, 8 – контргайка медная, 9 – контакт медный, 10 – пружина, 11 – втулка центрирующая, 12 – втулка упорная, 13 – измерительный блок

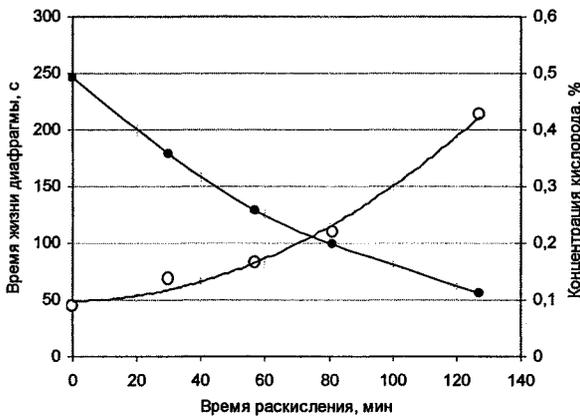
«времени жизни диафрагмы». Для следующего замера необходимо заменить съемный наконечник.

Анализ при помощи такого кислородного зонда медного расплава при его раскислении в промышленной печи показал закономерное увеличение длительности «времени жизни диафрагмы» по мере увеличения длительности процесса (рис. 3). Одновременно с анализированием расплава при помощи зонда из этого расплава отбирали пробы меди, в которых весовым методом определили концентрацию кислорода  $[O]_{Cu}$ , %, что позволило установить эмпирическую зависимость  $[O]_{Cu}$  от «времени жизни диафрагмы»  $\tau$ , с, с достоверностью аппроксимации не менее 0,98 (рис. 4):

$$[O]_{Cu} = 19,7 \tau^{-0,97}.$$

Таким образом, в отличие от принятого в настоящее время метода определения концентрации кислорода в меди предложенный метод анализа отличается простотой выполнения и реализации, удовлетворительной воспроизводимостью результатов и применим для определения концентрации кислорода непосредственно в процессе плавки, что позволяет использовать результат анализа для корректировки технологического режима данной плавки и повысить качество анодного металла.

Полученная возможность экспрессного определения концентрации кислорода в медном расплаве представляет безусловный интерес для совершенствования технологии огневого рафинирования меди.



○ Время жизни диафрагмы —●— Концентрация кислорода

Рис. 3. Зависимость «времени жизни диафрагмы» и концентрации кислорода в медном расплаве от продолжительности его раскисления в промышленной печи

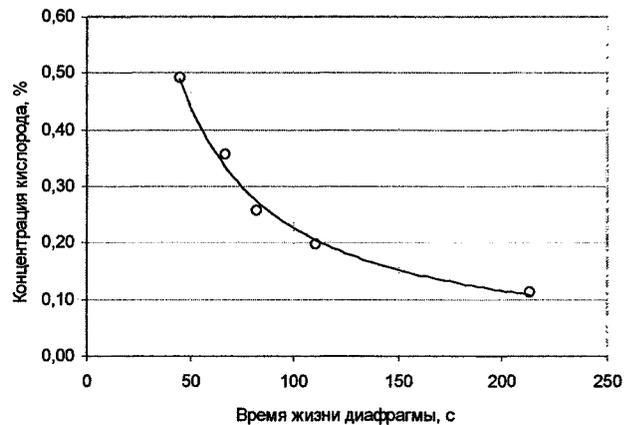


Рис. 4. Взаимосвязь между «временем жизни диафрагмы» кислородного зонда и концентрацией кислорода в медном расплаве