ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

P. 3353/01

Leszek BLACHA

ELIMINACJA OŁOWIU I ANTYMONU Z MIEDZI I JEJ STOPÓW W PROCESIE RAFINACJI PRÓŻNIOWEJ

HUTNICTWO
z. 60

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

GLIWICE 2001

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
Nr 1495

P.3353/01

Leszek BLACHA

ELIMINACJA OŁOWIU I ANTYMONU Z MIEDZI I JEJ STOPÓW W PROCESIE RAFINACJI PRÓŻNIOWEJ

Gliwice 2001

OPINIODAWCY
Prof. zw. dr hab. inż. Leszek Król
Prof. zw. dr inż. Władysław Sabela

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski
REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Stanisław Serkowski - Profesor Politechniki Śląskiej
SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA
Mgr Aleksandra Kłobuszowska

REDAKCJA TECHNICZNA
Alicja Nowacka

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Akademicka 5
44-100 Gliwice
tel./fax (0-32) 237-13-81
Dział Sprzedaży i Reklamy (0-32) 237-18-48

www.wydawnictwo.polsl.gliwice.pl
wydawnictwo@polsl.gliwice.pl

Nakł. 100 + 50 Ark. wyd. 11 Ark. druk. 8,75 Papier offset. kl. III 70 x 100, 80 g.
Oddano do druku 27.03.2001 r. Podpis. do druku 27.03.2001 r. Druk ukończ. w kwietniu 2001 r.

Fotokopie, druk i oprawę wykonał „ROLEK", Gliwice, ul. Kazimierza Wielkiego 4

P.89/01

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ 9

WSTĘP 11

1. STAN ZAGADNIENIA W ŚWIETLE LITERATURY 13

2. CEL I TEZA PRACY 19

3. BADANIA WŁASNE 21

3.1. Materiały do badań 21
3.2. Aparatura 21
3.3. Metodyka badawcza 22
3.4. Wyniki badań i ich korelacja 23
3.4.1. Zakres i parametry badań 23
3.4.2. Zmiana stężenia parujących domieszek w ciekłej miedzi 25

4. OPRACOWANIE WYNIKÓW BADAŃ 41

4.1. Wyznaczanie współczynnika przenikania masy 41
4.2. Wyznaczenie współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej 43
4.3. Wyznaczenie stałej szybkości parowania 54
4.4. Oszacowanie oporu transportu masy w fazie gazowej 55

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW 56

5.1. Badania szybkości usuwania ołowiu z ciekłych stopów Cu–Pb 56
5.2. Badania szybkości usuwania ołowiu z ciekłej miedzi blister 68
5.3. Wpływ tlenu rozpuszczonego w ciekłej miedzi na proces eliminacji z niej ołowiu 77
5.4. Badania szybkości usuwania antymonu z ciekłych stopów Cu–Sb 84
5.5. Badania szybkości usuwania antymonu z ciekłej miedzi blister 86
5.6. Wpływ tlenu rozpuszczonego w ciekłej miedzi na eliminację z niej antymonu 91

6. WNIOSKI 96

ZAŁĄCZNIKI 98

A. Zestawienie wyników badań kinetyki parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb 98
B. Zestawienie wyników badań kinetyki odparowania antymonu ze stopów Cu–Sb 100
C. Zestawienie wyników badań kinetyki odparowania ołowiu z miedzi blister 101
D. Zestawienie wyników badań kinetyki odparowania antymonu z miedzi blister 103
E. Zestawienie wyników badań wpływu tlenu na szybkość usuwania ołowiu z ciekłych stopów Cu–Pb–O 105
F. Zestawienie wyników badań wpływu tlenu na szybkość usuwania antymonu z ciekłych stopów Cu–Sb–O 106
G. Analiza termodynamiczna wpływu tlenu na skład i prężność składników fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu–Pb–O i Cu–Sb–O 107
H. Współczynnik lotności 121
I. Termodynamiczny warunek rafinacji miedzi od antymonu 123

LITERATURA 127

STRESZCZENIE 130

CONTENTS

SIGNIFICANT SYMBOLS 9

INTRODUCTION 11

1. STATE OF ART IN THE LITERATURE SURVEY 13

2. AN AIM AND THESIS OF THE WORK 19

3. EXPERIMENTAL RESULTS 21

3.1. Materials 21
3.2. Equipment 21
3.3. Investigation methods 22
3.4. Investigation results and their correlation 23
3.4.1. Scope and parameters of investigations 23
3.4.2. Changes in the concentration of evaporating admixturesin liquid copper 25

4. ELABORATION OF RESULTS 41

4.1. Determining the mass transfer coefficient 41
4.2. Determining the mass penetration coefficient in the liquid phase 43
4.3. Determining the evaporation rate constant 54
4.4. Evaluation of the mass transport resistance in the gaseous phase 55

5. DISCUSSION OF RESULTS 56

5.1. Investigations of rates of the lead elimination from the Cu–Pb liquid alloys 56
5.2. Investigations of rates of the lead elimination from the liquid copper blister 68
5.3. An influence of oxygen dissolved in the liquid copper on the lead elimination process from it 77
5.4. Investigations of rates of the antimony elimination from the Cu–Sb liquid alloys 84
5.5. Investigations of rates of the antimony elimination from the liquid copper blister 86

5.6. An influence of oxygen dissolved in the liquid copper on the antimony elimination from it 91

6. Conclusions 96

Appendices 98

A. Investigation results of the kinetics of the lead evaporation from the Cu–Pb alloys 98
B. Investigation results of the kinetics of the antimony evaporation from the Cu–Sb alloys 100
C. Investigation results of the kinetics of the lead evaporation from the copper blister 101
D. Investigation results of the kinetics of the antimony evaporation from the copper blister 103
E. Investigation results of the oxygen influence on the rate of the lead elimination from the Cu–Pb–O liquid alloys 105
F. Investigation results of the oxygen influence on the rate of the antimony elimination from the Cu–Sb–O liquid alloys 106
G. A thermodynamic analysis of the oxygen influence on the composition and pressure of the gaseous phase components above the Cu–Pb–O and Cu–Sb–O liquid alloys 107
H. Coefficient of volatility 121
I. The thermodynamic condition of refining copper from antimony 123

References 127

Summary 133

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungs – und Bezeichnungsliste 9

Einleitung 11

1. Das Problem im Literaturumschau 13

2. Ziel und grundsätzliche Arbeitsthese 19

3. Eigene Untersuchungen 21

3.1. Untersuchungsmateriale 21
3.2. Apparatur 21
3.3. Methodik der Untersuchungen 22
3.4. Untersuchungsergebnise 23
3.4.1. Bereich und Untersuchungsparameter 23
3.4.2. Konzentrationsänderung der Verdampften Komponente im flüssigen Kupfer 25

4. Bearbeitung der Untersuchungsergebnise 41

4.1. Ermittlung des Massendurchgangsfaktors 41
4.2. Ermittlung des Masseneindringungsfaktors in der flussigen Phase 43
4.3. Ermittlung der Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante 54
4.4. Abschätzung des Widerstandes des Massentransportes in der Gasphase 55

5. Ergebnisdiskussion 56

5.1. Untersuchungen der Bleientfernungsgeschwindigkeit aus flüssigen Cu–Pb Legierungen 56
5.2. Untersuchungen der Bleientfernungsgeschwindigkeit aus flüssigen Blisterkupfer 68
5.3. Einfluss des Sauerstoffes im flüssigen Kupfer auf den Bleientfernungsprozess 77
5.4. Untersuchungen der Antimonentfernungsgeschwindigkeit aus flüssigen Cu–Sb Legierungen 84
5.5. Untersuchungen der Antimonentfernungsgeschwindigkeit aus flussigen Blisterkupfer 86

5.6. Einfluss des Sauerstoffes im flüssigen Kupfer auf den Antimonentfernungsprozess 91

6. SCHLUSSFOLGERUNGEN 96

ANLAGEN 98

A. Ergebniszusammenstellung der Untersuchungen über die Bleiverdampfungskinetik aus Cu–Pb Legierungen 98
B. Ergebniszusammenstellung der Untersuchungen über die Antimonverdampfungskinetik aus Cu–Sb Legierungen 100
C. Ergebniszusammenstellung der Untersuchungen über Bleiverdampfungskinetik aus Blisterkupfer 101
D. Ergebniszusammenstellung der Untersuchungen über die Antimonverdampfungskinetik aus Blisterkupfer 103
E. Ergebniszusammenstellung der Untersuchungen über den Sauerstoffeinfluss auf die Bleientfernungsgeschwindigkeit aus flüssigen Cu–Pb–O Legierungen 105
F. Ergebniszusammenstellung der Untersuchungen über den Sauerstoffeinfluss auf die Antimonentfernungsgeschwindigkeit aus flüssigen Cu–Sb–O Legierungen 106
G. Thermodynamische Analyse des Sauerstoffeinflusses auf die Zusammensetzung und den Komponentendruck in der Gasphase über flüssigen Cu–Pb–O und Cu–Sb–O Legierungen 107
H. Verfluchtigungskoeffiziente 121
I. Thermodynamische Bedingung der Kupferraffination von Antimon 123

LITERATUR 127

ZUSAMMENFASSUNG 136

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

a_i	aktywność składnika „i”
C_i	stężenie składnika „i”, % mas.
D_{AB}	współczynnik dyfuzji składnika A w B, m^2s^{-1}
E	energia aktywacji procesu, $J \cdot mol^{-1}$
E_D	energia aktywacji dyfuzji, $J \cdot mol^{-1}$
f	częstotliwość pieca indukcyjnego, Hz
F	powierzchnia kąpieli (powierzchnia tygla), m^2
G_i	strumień parującego składnika „i”, $mol \cdot m^{-2}s^{-1}$
h	wysokość tygla, m
k	współczynnik przenikania masy, $m \cdot s^{-1}$
k_e	stała szybkości parowania, $m \cdot s^{-1}$
M_i	masa molowa składnika „i”, $g \cdot mol^{-1}$
m_{Me}	masa metalu, g
n_i	liczba moli składnika „i”
p	ciśnienie ogólne w układzie, Pa
p_i^0	prężność składnika „i” nad czystym roztworem metalicznym, Pa
R	stała gazowa, $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$
r_m	promień tygla (promień kąpieli metalicznej), m
t	czas, s
T	temperatura, K
V_{Me}	objętość metalu, m^3
X_i	ułamek molowy składnika „i” w roztworze
ΔG_k^0	standardowa entalpia swobodna składnika „k”, $J \cdot mol^{-1}$
ΔG_r^0	zmiana standardowej entalpii swobodnej reakcji, $J \cdot mol^{-1}$
v_m	prędkość przypowierzchniowa metalu mieszanego indukcyjnie, $m \cdot s^{-1}$
α	stała odparowania
β_c	współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, $m \cdot s^{-1}$
β_g	współczynnik wnikania masy w fazie gazowej, $m \cdot s^{-1}$
γ_i^∞	współczynnik aktywności składnika „i” w roztworze rozcieńczonym
γ_i	współczynnik aktywności składnika „i” w roztworze
δ_x	grubość warstewki granicznej, m
ε_j^i	współczynnik oddziaływania składnika „i” na składnik „j” w roztworze
μ_i	potencjał chemiczny składnika „i”, $J \cdot mol^{-1}$

ρ_{Me} gęstość metalu, $g \cdot m^{-3}$
σ napięcie powierzchniowe, $N \cdot m^{-1}$
Φ współczynnik lotności

UWAGA!
Pozostałe skróty i oznaczenia objaśniono w tekście.

WSTĘP

Znaczny wzrost zapotrzebowania na metale i stopy o bardzo dużej czystości zwiększa znaczenie metalurgicznych technologii próżniowych. Zastosowanie próżni w metalurgii sprowadza się do możliwości nadawania niektórym procesom pożądanego kierunku, dostatecznie dużej szybkości, a co za tym idzie, większej wydajności. Możliwości takiego wpływu są jedynie wtedy, gdy odpowiednie procesy związane są z powstawaniem produktów lotnych, albowiem wpływ ciśnienia na wszelkie procesy fizykochemiczne przebiegające w układach skondensowanych jest niewielki.

W przypadku metalurgicznych technologii próżniowych bardzo ważnym zagadnieniem staje się określenie szybkości procesów przebiegających w trakcie operacji technologicznych. Wiąże się to z faktem, że w warunkach przemysłowych mamy do czynienia, głównie ze względów ekonomicznych, ze znacznym ograniczeniem czasu trwania procesu, uniemożliwiającym ustalenie się stanu równowagi termodynamicznej.

Próżniowe technologie rafinacji metali oparte są na zjawiskach odparowania łatwo lotnych składników kąpieli metalicznej, jak i wydzielaniu się gazów rozpuszczonych w kąpieli.

Sam proces odparowania jest złożony ze względu na swój heterogeniczny charakter. W odróżnieniu od procesów przebiegających w środowiskach jednorodnych, substancje wchodzące w skład różnych faz mogą reagować ze sobą tylko wtedy, gdy przedostaną się do granicy międzyfazowej. Na wypadkową szybkość procesu w takim przypadku oprócz powinowactwa chemicznego mają wpływ zjawiska transportu masy. Proces odparowania składników z ciekłych stopów metalicznych kontrolowany jest głównie zjawiskami transportu masy, tak w fazie gazowej, jak i ciekłej. Zmiana temperatury i ciśnienia w układzie, a także zmiana warunków hydrodynamicznych może w sposób znaczący wpływać na szybkość analizowanego procesu. Ponadto skład chemiczny stopu, a szczególnie zawartość w nim substancji powierzchniowo aktywnych, także może powodować jej zmianę. Stwierdzenie, który z tych czynników wpływa najistotniej na kinetykę procesu parowania, a także określenie charakteru kontroli tego procesu, wymaga przeprowadzenia wielu badań doświadczalnych.

Obecnie w kraju technologia rafinacji próżniowej wykorzystywana jest między innymi do produkcji miedzi beztlenowych (M00B, M01B i M0B), które norma PN 77/H–8212 określa jako miedź o podwyższonej czystości wolną od tlenu oraz o małej zawartości innych gazów i zanieczyszczeń. Miedź w tych gatunkach stanowi podstawowy materiał stosowany w elektronice i elektrotechnice.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań kinetyki parowania ołowiu i antymonu z ciekłej miedzi i jej stopów. Podjęcie badań nad możliwością usuwania właśnie tych dwóch zanieczyszczeń wynikało z faktu, że należą one do grupy tych, które wyraźnie obniżają przewodność elektryczną miedzi, a dodatkowo usunięcie ich

do zawartości odpowiadających gatunkom miedzi beztlenowych jest w procesie rafinacji ogniowej i elektrolitycznej niemożliwe. Ponadto zintensyfikowanie procesu eliminacji tych zanieczyszczeń może pozwolić na wykorzystanie do produkcji miedzi o podwyższonej czystości innych materiałów wsadowych niż miedź katodowa, np. miedź odtlenioną M1R czy też miedź blister. Brak w literaturze w pełni potwierdzonych danych odnośnie do możliwości eliminacji ołowiu i antymonu z miedzi, w procesie rafinacji próżniowej, a szczególnie wpływu tlenu zawartego w kąpieli metalicznej na ten proces, spowodował podjęcie przez autora próby opracowania tego zagadnienia.

Należy zwrócić uwagę także na fakt, że większość autorów prezentujących wyniki badań kinetyki usuwania zanieczyszczeń z ciekłej miedzi na drodze rafinacji próżniowej analizuje jedynie wpływ ciśnienia i temperatury na ten proces. Zagadnieniom wpływu zawartości tlenu w ciekłej miedzi na badany proces odparowania poświęcono natomiast niewiele opracowań, ograniczając się do wąskiego zakresu zmiany stężenia tlenu w kąpieli, co wynikało z faktu wykorzystania do badań jako wsadu jedynie miedzi blister i miedzi katodowej.

1. STAN ZAGADNIENIA W ŚWIETLE LITERATURY

Badania kinetyki procesu rafinacji próżniowej metali prowadzone są najczęściej pod kątem określenia wpływu temperatury, składu fazy ciekłej, ciśnienia w układzie, a także warunków geometrycznych i hydrodynamicznych. Jak wykazały badania, szybkość odparowania domieszek z ciekłej kąpieli metalicznej w procesie rafinacji próżniowej w sposób zasadniczy zależy od ciśnienia panującego w układzie. Dla ciśnień mniejszych od pewnej wartości granicznej, zwanej ciśnieniem krytycznym, szybkość parowania osiąga wartość maksymalną i nie ulega zmianie przy dalszym jego obniżaniu. O procesie parowania przebiegającym przy ciśnieniu niższym od ciśnienia krytycznego mówi się jako o procesie parowania swobodnego, co oznacza, że cząsteczki lub atomy parującego metalu opuszczające powierzchnię kąpieli nie zderzają się z cząsteczkami gazu, a więc poruszają się z taką samą prędkością, z jaką opuściły tę powierzchnię.

Ward [1] badając proces parowania manganu z ciekłego żelaza, grzanego i mieszanego indukcyjnie, wyróżnił trzy zakresy wpływu ciśnienia na ten proces. Dla ciśnień poniżej 10 Pa wartość współczynnika przenikania masy manganu była stała, a proces kontrolowany był transportem masy w fazie ciekłej. W zakresie ciśnień od 10 do 90 Pa parowanie determinowane było procesami transportu masy, tak w fazie gazowej jak i ciekłej, natomiast dla ciśnień wyższych transportem masy w fazie gazowej. Ward w swojej pracy badał także wpływ temperatury na proces parowania wybranych metali ze stopów z żelazem, dla ciśnień mniejszych od 10 Pa. Określił on szybkość parowania miedzi, cynku, ołowiu i chromu w zakresie temperatur 1440÷2080 K. Wykazał jednocześnie, że dla dużej wartości prężności cząstkowej parującego metalu nad ciekłym stopem proces parowania kontroluje dyfuzja w fazie ciekłej, a przy małych wartościach tej prężności akt parowania z powierzchni. Zbliżone doświadczenia do Warda prowadzili Harris, Davenport i Ohno [2÷5]. Badali oni kinetykę parowania domieszek metalicznych z ciekłego żelaza, z wykorzystaniem indukcyjnego agregatu próżniowego.

Pierwsze pozycje literaturowe poświęcone badaniom rafinacji próżniowej miedzi i jej stopów opublikowane zostały w latach sześćdziesiątych i pierwszej połowie lat siedemdziesiątych [6÷15]. Ogólnie można stwierdzić, że prezentowane w pozycjach tych wyniki ograniczają się jedynie do danych przedstawiających zmiany stężenia usuwanych domieszek w badanym procesie. Często brak jest w nich podstawowych informacji dotyczących składu chemicznego badanych stopów miedzi, czasu trwania procesu, czy też rodzaju i wymiarów geometrycznych wykorzystywanych agregatów próżniowych i tygli. Uniemożliwia więc to przeprowadzenie pełniejszej analizy prezentowanych w tych pracach wyników.

Pierwsze dane dotyczące kinetyki usuwania zanieczyszczeń z ciekłej miedzi w procesie rafinacji prowadzonym w warunkach obniżonego ciśnienia opublikował Ohno [5] w 1976 roku. Badał on szybkość usuwania srebra, bizmutu i ołowiu z syntetycznych stopów miedzi, z jednoczesnym uwzględnieniem wpływu zawartości tlenu i siarki w stopie i szybkości mieszania kąpieli na ten proces. Doświadczenia prowadzono w zakresie temperatur 1473÷1573 K i stosunkowo małym zakresie zmian ciśnienia w układzie od 0,1 do 1 Pa. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono wartości doświadczalnych współczynników przenikania masy. Jednocześnie oszacowano wartości współczynników wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej, co pozwoliło na określenie etapów determinujących badany proces. Według cytowanego autora dla analizowanych warunków doświadczalnych proces parowania srebra ze stopów Cu–Ag i Cu–Ag–O ma mieszaną kontrolę i jest determinowany transportem masy w fazie ciekłej i procesem parowania przebiegającym na powierzchni międzyfazowej. Podobnie proces odparowania ołowiu i bizmutu ze stopów Cu–Pb i Cu–Bi ma kontrolę mieszaną, lecz w tym przypadku jest on kontrolowany transportem masy w fazie gazowej i aktem parowania. Zwiększenie zawartości tlenu w stopach miedzi z bizmutem i srebrem obniżyło szybkość odparowania tych metali, przy czym efekt ten wzrastał wraz ze zmniejszeniem szybkości mieszania kąpieli. Wzrost zawartości siarki w stopach miedzi powodował jedynie zmniejszenie szybkości odparowania bizmutu i to w stopniu znacznie mniejszym niż w przypadku tlenu zawartego w stopie.

Ohno w roku 1977 [16] przedstawił wyniki badań mających na celu określenie wpływu mieszania kąpieli metalicznej na szybkość usuwania srebra, ołowiu, bizmutu i siarki z miedzi. Badania prowadził w temperaturze 1573 K i zakresie ciśnień 1÷13 Pa, z wykorzystaniem próżniowego agregatu, w którym próbka metalu ogrzewana była w elektrycznym piecu oporowym. Kąpiel metalu mieszana była za pomocą mieszadła molibdenowego. Otrzymane wyniki wykazały, że wzrost szybkości mieszania kąpieli w nieznaczny sposób wpływa na szybkość usuwania analizowanych zanieczyszczeń metalicznych z miedzi.

Kolejne pozycje literaturowe przedstawione przez Ozberka, Guthriego [17, 18], a także Danovitcha [13], zawierały wyniki badań usuwania antymonu, bizmutu i arsenu z ciekłej miedzi prowadzonych przy wykorzystaniu podobnego agregatu próżniowego. Mimo zastosowania w badaniach zbliżonego zakresu ciśnień i temperatur, autorzy Ci uzyskali znaczne różnice w szybkościach usuwania poszczególnych zanieczyszczeń. Osiągnięte przez Danovitcha większe szybkości rafinacji wynikały przypuszczalnie z zastosowania przez tego autora tygli całkowicie wypełnionych kąpielą metaliczną, co powodowało zmniejszenie oporu transportu w fazie gazowej. Ozberk i Guthrie wykorzystywali natomiast w badaniach tygle o jednakowej średnicy, lecz wypełniali je ciekłym metalem tylko w połowie. Ci ostatni autorzy na podstawie własnych wyników doświadczalnych wykazali, że proces odparowania ołowiu i bizmutu kontrolowany jest głównie transportem masy w fazie gazowej. Jednakże obniżenie ciśnienia w układzie do ok. 8 Pa i wzrost temperatury kąpieli powyżej 1623 K powoduje zmiany kontroli procesu. W tych warunkach fizycznych proces odparowania omawianych zanieczyszczeń kontrolowany był zjawiskami transportu masy tak w fazie gazowej, jak i w fazie ciekłej. Ozberk i Guthrie nie stwierdzili znacznego wpływu stosunku powierzchni ciekłej kąpieli do jej objętości na szybkość odparowania analizowanych domieszek metalicznych w badanym procesie rafinacji.

Zagadnieniom rafinacji próżniowej miedzi, ze szczególnym uwzględnieniem usuwania z niej bizmutu, arsenu i antymonu, poświęcone są także prace prezentowane przez Harrisa i Lombecka [3, 19]. Pierwszy z autorów badał szybkość usuwania tych zanieczyszczeń z miedzi katodowej i anodowej mieszanej indukcyjnie, w zakresie temperatur 1450÷1610 K i ciśnień od 3 do 30 Pa. Dokonana analiza kinetyki badanego procesu wykazała, że szybkość odparowania bizmutu była uzależniona od hydrodynamiki układu pomiarowego, ze szczególną rolą geometrii fazy gazowej. Transport masy w fazie gazowej w sposób znaczący wpływał na kontrolę analizowanego procesu. Harris wykazał ponadto, że w założonych warunkach doświadczalnych odparowanie arsenu kontrolowane jest przebiegiem procesu parowania z powierzchni międzyfazowej. Lombeck z zespołem badał proces usuwania bizmutu, antymonu i arsenu z ciekłej miedzi przy różnych zawartościach w niej tlenu (od 0,01 do 1%). Doświadczenia prowadzono w temperaturze 1423 K przy ciśnieniu 27 Pa. Przeprowadzona przez tego autora analiza termodynamiczna i kinetyczna badanego procesu wykazała, że odparowanie bizmutu jest praktycznie niezależne od zawartości tlenu w ciekłej miedzi. W przypadku antymonu autor ten sugeruje, iż usunięcie tego zanieczyszczenia możliwe jest z miedzi o dużej zawartości tlenu i odbywa się na drodze odparowania tlenków Sb_2O_3 i SbO. Podobne sugestie wysuwa Lombeck w przypadku arsenu, którego usunięcie odbywa się w postaci tlenku As_2O_3. Szybkość parowania domieszek metalicznych z ciekłej miedzi i jej stopów w procesie rafinacji próżniowej badał także autor prezentowanej pracy [20÷22]. Prowadził on wraz z zespołem badania kinetyki odparowania bizmutu z ciekłych stopów Cu–Bi, jak i miedzi blister. Ponadto badał możliwość zastosowania przetopu próżniowego do rafinacji stopu Cu–Fe–Pb, powstającego przy przerobie żużla z pieca zawiesinowego [23]. Wszystkie doświadczenia prowadził przy wykorzystaniu indukcyjnego pieca próżniowego. W przypadku parowania bizmutu z ciekłych stopów Cu–Bi, jak i miedzi blister wykazał, iż w analizowanym zakresie ciśnień od 8 do 1000 Pa i zakresie temperatur 1373÷1523 K badany proces ma kontrolę dyfuzyjną, a sumaryczny opór transportu masy w całym zakresie badawczym stanowi powyżej 80% całkowitego oporu procesu.

Na podstawie analizy literatury poświęconej zagadnieniom rafinacji próżniowej metali można stwierdzić, że jest to proces wyjątkowo złożony pod względem zachodzących w czasie jego trwania zjawisk fizyko–chemicznych. Złożoność ta jest przede wszystkim wynikiem występowania w tym procesie etapów cząstkowych, związanych z transportem masy tak w fazie ciekłej, jak i gazowej. O szybkości procesów transportu masy decyduje nie tylko skład chemiczny rafinowanego metalu, czy też wartość ciśnienia w układzie, ale także rodzaj i geometria stosowanego urządzenia. Ważnym czynnikiem utrudniającym prawidłową analizę kinetyczną procesu rafinacji próżniowej jest brak w literaturze w pełni zadowalających danych termodynamicznych, umożliwiających opis składu fazy gazowej nad ciekłą kąpielą, czy też brak danych dotyczących dyfuzyjności tak w fazie ciekłej, jak i gazowej.

W tabeli 1.1 zestawiono podstawowe parametry i wyniki dotychczasowych badań usuwania antymonu i ołowiu z ciekłej miedzi w procesie rafinacji próżniowej.

Tabela 1.1

Podstawowe parametry i wyniki badań usuwania antymonu i ołowiu z ciekłej miedzi w procesie rafinacji próżniowej (zestawienie literaturowe)

Lp.	Pozycja literaturowa	Materiał do badań	Zawartość podstawowych zanieczyszczeń, % mas.	Rodzaj stosowanego agregatu	Masa metalu, kg	Czas trwania procesu rafinacji, s	Zakres temperatur, K	Zakres ciśnień, Pa	Stopień usunięcia zanieczyszczenia, % mas.		Współczynnik przenikania masy $k \cdot 10^5$, $m \cdot s^{-1}$	
									Sb	Pb	Sb	Pb
1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14
1	[6]	miedź katodowa wzbogacona w Sb i Pb	tlen 0,042 ołów <0,01 antymon <0,14	piec indukcyjny	0,3÷0,4	900÷3600	1373÷1423	13÷26000	< 30	< 90	**	**
2	[7]	miedź anodowa	tlen 0,052 ołów 0,113 antymon 0,022	próżniowy piec kwarcowy	0,05	1200	1553÷1573	1,3÷0,013	*	<99	**	**
		miedź katodowa	tlen <0,002 ołów <0,0015 antymon <0,0023	piec indukcyjny	15	1200	1573	13	*	>90	**	**
		miedź katodowa	tlen <0,0074 ołów <0,001 antymon <0,0012	piec indukcyjny	100	1200÷1800	1503÷1523	0,13÷1,3	*	>90	**	**
3	[8]	miedź konwertorowa	tlen ** ołów 0,5÷1,2 antymon 0,09÷0,28	piec elektryczny oporowy	0,02÷0,03	7200	1473	1,3	53÷75	50÷90	**	**
4	[10]	syntetyczne stopy Cu-Pb	ołów 0,58	piec elektryczny	0,04	660÷1380	1563÷1573	13÷67	**	97÷98	**	**
		miedź katodowa	antymon 0,03÷0,72	piec indukcyjny	970	6000	1673	0,013	*	**	**	**
5	[12]	miedź katodowa	*	piec oporowy	0,03	3600	1373÷1473	13,3	30÷40	>95	**	**

cd. tabeli 1.1

1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14
6	[5, 16]	stopy syntetyczne Cu-Pb	ołów	piec indukcyjny i elektryczny piec oporowy	0,15	300÷1200	1473÷1573	0,13÷1	**	>95	**	10÷30
7	[14]	*	*	piec elektryczny oporowy	4	3000÷3600	1473÷1573	2÷27	*	*	**	**
8	[11]	*	*	*	*	300÷900	1473	13÷67	<20	100	**	**
9	[3]	*	*	*	*	*	*	*	<40	<75	**	**
10	[9]	miedź blister	tlen 0,034÷0,62 ołów 0,2÷0,29 antymon 0,35÷0,45	piec elektryczny oporowy	0,6÷6	1200	2273	133÷267	20÷71	27÷64	**	**
11	[3]	miedź katodowa	*	*	25	1800	1423÷1573	<0,013	*	50	**	**
12	[13]	miedź katodowa i anodowa	*	piec indukcyjny	23÷35	7200	1500÷1740	7÷160	<30	**	<0,5	**
13	[3]	miedź katodowa i anodowa	antymon 0,03÷0,718	piec indukcyjny	35	1200÷7200	1450÷1610	3÷30	<10	**	<0,1	**
14	[17, 18]	miedź blister, miedź anodowa i katodowa (wzbogacona w ołów i antymon)	tlen 0,12÷0,14 ołów 0,027÷0,33 antymon 0,14÷0,30	piec indukcyjny	34	7200	1423÷1523	8÷40	<26	<95	<<0,1	1,5÷4,5
15	[19]	miedź katodowa wzbogacona w tlen i antymon	tlen 0,01÷1,0 antymon 0,02÷0,41	piec indukcyjny	2÷6	2400	1423	27	<20	**	**	**

* – brak danych w pozycji literaturowej
** – nie analizowano

Analizując dane literaturowe dotyczące możliwości usuwania ołowiu i antymonu z ciekłej miedzi w procesie rafinacji próżniowej można stwierdzić, że jedynie w pracach Ohno, Harrisa, Ozberka i Lombecka dokonano próby analizy kinetycznej procesu odparowania tych zanieczyszczeń z ciekłych stopów z miedzią. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że autorzy Ci prowadzili doświadczenia w bardzo wąskich zakresach temperatur i ciśnienia. Ponadto Ohno i Ozberk, przy wyznaczaniu wartości współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej mieszanej indukcyjnie, przyjęli stałość szybkości przypowierzchniowej metalu, co nie jest zgodne ze stanem faktycznym. Autorzy ci przyjmowali jednocześnie w obliczeniach wartości współczynników dyfuzji ołowiu w ciekłej miedzi na poziomie różniącym się o rząd od wartości rzeczywistych, co w sposób znaczący wpływa na wartość współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej. Brak jest także w literaturze termodynamicznego ujęcia wpływu tlenu zawartego w ciekłej miedzi na szybkość parowania z niej tych zanieczyszczeń. Tylko w pracy Lombecka dokonano takiej próby. Pamiętać jednak należy o tym, że dane termodynamiczne wykorzystane do obliczeń przez tego autora zostały w ciągu ostatnich kilku lat znacznie zweryfikowane. Dotyczy to głównie składników fazy gazowej nad ciekłym roztworem Cu–Sb–O.

Przedstawione powyżej uwagi stanowiły podstawę do określenia celu naukowego prezentowanej rozprawy.

2. CEL I TEZA PRACY

W procesie rafinacji próżniowej miedzi podstawowego znaczenia nabiera usuwanie z niej antymonu, ołowiu i arsenu. Zintensyfikowanie procesu eliminacji tych zanieczyszczeń może pozwolić na wykorzystanie do produkcji miedzi o podwyższonej czystości innych materiałów wsadowych niż miedź katodowa, np. miedź odtleniona lub miedź blister. Z przedstawionych w przeglądzie literaturowym danych wynika, że autorzy prezentujący rezultaty badań kinetyki usuwania zanieczyszczeń metalicznych z ciekłej miedzi analizują jedynie wpływ ciśnienia i temperatury na ten proces, ograniczając się przy tym jednocześnie do bardzo wąskiego zakresu zmiany tych parametrów. Brak jest natomiast w literaturze danych dotyczących wpływu składu chemicznego kąpieli metalicznej na szybkość analizowanego procesu, szczególnie zawartości w niej substancji powierzchniowo aktywnych. Jedynie Ohno, Guthrie i Lombeck podjęli próby określenia wpływu zawartości tlenu w ciekłej miedzi na szybkość usuwania z niej antymonu i ołowiu [16÷19]. Należy jednak pamiętać o tym, że autorzy ci stosowali do badań materiały wyjściowe charakteryzujące się niewielką zmianą stężenia tlenu.

Guthrie zaobserwował wzrost stopnia usunięcia antymonu z miedzi blister o podwyższonej zawartości tlenu i siarki, przy praktycznie niewielkiej eliminacji tego zanieczyszczenia z miedzi katodowej, nie zawierającej tych pierwiastków. Lombeck sugeruje natomiast, że wzrost zawartości tlenu w ciekłej miedzi prowadzi do zwiększenia stopnia usunięcia z niej antymonu w procesie rafinacji próżniowej.

Ze względu na brak w literaturze pełnej analizy zjawisk zaobserwowanych przez cytowanych autorów, jako cel naukowy prezentowanej pracy przyjęto zbadanie kinetyki usuwania ołowiu i antymonu z ciekłych stopów Cu–Pb i Cu–Sb i miedzi blister ze szczególnym określeniem wpływu tlenu zawartego w ciekłej miedzi na ten proces.

Na podstawie badań własnych i analizy źródeł literaturowych [20÷35] sformułowano następujące tezy pracy:

Proces eliminacji ołowiu z ciekłej miedzi w warunkach obniżonego ciśnienia odbywa się poprzez odparowanie ołowiu metalicznego i kontrolowany jest zjawiskami transportu masy.

Proces usuwania antymonu z ciekłej miedzi w trakcie przetopu próżniowego możliwy jest jedynie przy podwyższonej zawartości tlenu w kąpieli metalicznej i zachodzi dzięki reakcji tworzenia lotnych tlenków antymonu.

Aby dokonać ich weryfikacji jako cel pracy przyjęto:

- określenie ilościowe współczynników przenikania masy badanego procesu,
- oszacowanie wartości współczynników wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej,
- określenie etapów determinujących proces,
- wyznaczenie równowagowego składu fazy gazowej nad ciekłymi roztworami Cu–Pb–O i Cu–Sb–O.

Realizacja założonego celu pracy powinna dać cenne informacje służące nie tylko opracowywaniu nowych czy też optymalizacji istniejących technologii rafinacji próżniowej miedzi, lecz także projektowaniu nowych agregatów próżniowych.

3. BADANIA WŁASNE

3.1. Materiały do badań

Badania przeprowadzono na syntetycznych stopach: Cu–Pb, Cu–Sb, Cu–Pb–O i Cu–Sb–O oraz miedzi blister. Stopy te otrzymywano przez wspólne topienie miedzi i dodatków stopowych. Proces ten prowadzono w piecu indukcyjnym w atmosferze argonu.

Syntetyczne stopy miedzi wykonane zostały z miedzi w gatunku M00B i pozostałych metali o czystości „cz.d.a.". Zwiększenie zawartości tlenu w stopach syntetycznych uzyskiwano poprzez wprowadzenie do kąpieli metalicznej tlenku miedzi I (Cu_2O). W tabeli 3.1 zamieszczono składy chemiczne wykorzystanych w badaniach materiałów.

Tabela 3.1

Skład chemiczny materiałów stosowanych w badaniach

Lp.	Rodzaj stopu	Zawartość pierwiastka, % mas.							
		Pb	S	O_2	Ni	As	Sb	Fe	Cu
1	Stop Cu-Pb	do 2,0							reszta
2	Stop Cu-Pb-O	do 2,0		do 0,5					reszta
3	Stop Cu-Sb						do 2,0		reszta
4	Stop Cu-Sb-O			do 0,5			do 2,0		reszta
5	Cu blister I	0,24	0,05	0,41	0,0174	0,193	0,02	0,0296	98,99
6	Cu blister II	0,33	0,04	0,44	0,002	0,181	0,019	0,0121	98,7

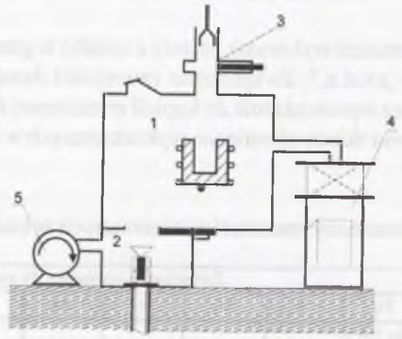
3.2. Aparatura

W badaniach wykorzystano indukcyjny piec próżniowy IS5/III firmy Leybold Heraeus o mocy 100 kW i częstotliwości 4 kHz. Komora próżniowa pieca o średnicy 1 m i wysokości 0,95 m wykonana była ze stali nierdzewnej i miała własny układ chłodzący. Cewka topielna umożliwiała stosowanie tygli o objętości do 0,05 m^3. Komora próżniowa wyposażona była w rynnę służącą do dodawania składników stopowych, okno obserwacyjne, sondę do pobierania próbek i termoelement umożliwiający pomiar temperatury bezpośrednio w ciekłym metalu. Należy nadmienić, że system dozowników i manipulatorów oddzielonych od komory topielnej pieca śluzą próżniową umożliwiał dozowanie składników stopowych, jak i pobieranie próbek z zachowaniem pełnej izolacji przestrzeni topienia od otoczenia. Do pomiaru temperatur stosowano oprócz termoelementu Pt–PtRh10 elektroniczny miernik laserowy.

Trójstopniowy układ próżniowy pieca składał się z pompy rotacyjnej, pompy dyfuzyjnej i pompy Rootsa. Pomiar ciśnienia odbywał się za pomocą próżniomierza Thermovac TM 201.

Wytopy prowadzono w tyglach wykonanych z węglika krzemu wiązanego azotkiem krzemu i tyglach ubijanych z $Al_2O_3 \cdot MgO$. Ten drugi rodzaj tygli wykorzystywano w badaniach określających wpływ tlenu zawartego w stopach Cu–Pb i Cu–Sb na szybkość odparowania z nich ołowiu i antymonu. Wynikało to z faktu założenia w tych badaniach rygorystycznych warunków co do zawartości tlenu w ciekłym metalu. Tak dobrany materiał na tygle był obojętny chemicznie i nie stanowił dodatkowego źródła tlenu w kąpieli metalicznej, jak i nie powodował zmniejszenia się jego zawartości.

Schemat pieca wykorzystanego w badaniach przedstawiono na rysunku 3.1.



Rys. 3.1. Schemat pieca wykorzystywanego w badaniach. 1 – komora robocza pieca z uchylnym tyglem, 2 – komora wlewnic lub form, 3 – zawór dozujący, 4 – układ pomp wysokiej próżni, 5 – układ pomp próżni wstępnej

Fig. 3.1. Schematic view of apparatus: 1 – vacuum chamber with crucible, 2 – chamber with form, 3 – sampling port valve, 4 – high vacuum pumping system, 5 – initial vacuum pumping system

3.3. Metodyka badawcza

Próbkę stopu o określonej masie umieszczano w tyglu i podgrzewano do żądanej temperatury w atmosferze argonu. Następnie obniżano ciśnienie w piecu do założonego poziomu. Ciśnienie w komorze pieca utrzymywano poprzez stałą pracę pompy rotacyjnej oraz okresowe włączanie pompy Rootsa. W ściśle określonych odstępach czasowych pobierano próbki metalu używając do tego form grafitowych w kształcie walca o średnicy wewnętrznej 0,025 m i wysokości 0,045 m. Czas wytopu wynosił 1800 s.

W serii badawczej, w której pobierano próbki kondensatu, w komorze pieca umieszczono kondensator w kształcie walca wykonany z miedzi w gatunku M1E. Osadzony był on w odległości 0,2 m nad lustrem ciekłego metalu.

Zawartość antymonu i ołowiu w badanych stopach i w kondensacie oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z wykorzystaniem aparatu firmy Perkin–Elmer, model 603. Metodykę oznaczania poszczególnych pierwiastków w stopach szczegółowo opisano w pracach [36, 37]. Zawartość tlenu w stopach oznaczano metodą termicznej redukcji tlenu węglem w atmosferze argonu i detekcją powstałego CO w podczerwieni, przy wykorzystaniu analizatora RO–316 firmy LECO.

3.4. Wyniki badań i ich korelacja

3.4.1. Zakres i parametry badań

Wszystkie badania eksperymentalne prowadzono w pięciu seriach pomiarowych. Pierwsza z nich obejmowała badania szybkości odparowania ołowiu z ciekłych stopów Cu–Pb. Jako oznaczenie serii przyjęto symbol CuPb. Druga seria pomiarowa to badanie szybkości odparowania antymonu z ciekłych stopów Cu–Sb. Oznaczenie serii CuSb. Trzecia seria doświadczeń to badanie mające na celu określenie wpływu tlenu zawartego w stopie Cu–Pb na szybkość eliminacji z niego ołowiu. Przyjęto oznaczenie serii CuPbO. Czwarta seria pomiarowa to badania mające na celu określenie wpływu tlenu zawartego w stopie Cu–Sb na szybkość usunięcia z niego antymonu. Oznaczenie serii CuSbO. Ostatnia, piąta seria doświadczeń, to badanie szybkości usuwania ołowiu i antymonu z ciekłej miedzi blister. Badaniom poddano dwie partie miedzi, których skład chemiczny podano w tabeli 3.1. W tej serii doświadczeń stosowano próbki o różnej masie (5000 g i 35000 g).

We wszystkich seriach pomiarowych przyjęto zbliżone oznaczenia poszczególnych doświadczeń, tzn. symbol serii – liczba oznaczająca temperaturę bezwzględną, w jakiej prowadzono pomiar – liczba określająca ciśnienie w układzie pomiarowym i liczby oznaczające zawartość początkową dodatków stopowych i tlenu w stopie (w % masowych). Przykładowo symbol doświadczenia CuPb1373–133–0,19 oznacza, że prowadzono je w temperaturze 1373 K, ciśnieniu 133 Pa, a zawartość początkowa ołowiu w stopie Cu–Pb wynosiła 0,19%.

Zestawienie podstawowych parametrów doświadczalnych, a więc temperatury procesu, ciśnienia i składu chemicznego stopów, dla wszystkich serii pomiarowych przedstawiono w tabeli 3.2.

Do obliczeń stosunku powierzchni parowania (F) do objętości kąpieli (V_m) przyjęto, że objętość ciekłego stopu metalicznego zgodnie z zasadą addytywności jest sumą objętości poszczególnych składników stopu. Objętość miedzi i ołowiu w danej temperaturze obliczono z zależności:

$$V_{Me}^{T} = \frac{m_{Me}}{\rho_{Me}^{T}} \tag{3.1}$$

gdzie: V_{Me}^{T} – objętość metalu w temperaturze T, m^3,

m_{Me} – masa metalu, g,

ρ_{Me}^{T} – gęstość metalu w temperaturze T, $g \cdot m^{-3}$.

Tabela 3.2

Zestawienie podstawowych parametrów doświadczalnych dla wszystkich przeprowadzonych serii pomiarowych

Lp.	Seria pomiarowa	Temperatura procesu, K	Ciśnienie w układzie, Pa	Skład chemiczny stopu wyjściowego, % mas.	Masa próbki, g	F/V_m*, m^{-1}
1	CuPb	1373÷1523	8÷1333	do 2 % Pb	5000	12,34÷12,56
2	CuSb	1373÷1523	8÷1333	do 2 % Sb	5000	11,96÷12,17
3	CuPbO	1373÷1523	8÷1333	do 2 % Pb, do 0,5 % O_2	5000	12,34÷12,56
4	CuSbO	1373÷1523	8÷1333	do 2 % Sb, do 0,5 % O_2	5000	11,96÷12,17
5	Cu blister	1423÷1523	8÷1333	do 0,02 % Sb, do 0,33 % Pb, do 0,44 % O_2	5000 i 35000	12,34÷12,56 i 7,91÷7,95

* – F oznacza powierzchnię parowania, V_m oznacza objętość kąpieli metalicznej.

Wartości gęstości miedzi i ołowiu dla badanego zakresu temperatur obliczone zostały z zależności [38]:

$$\rho_{Cu}^{T} = [9{,}079 - 0{,}996 \cdot 10^{-3}(T - 273)] \cdot 10^{6}, \quad g \cdot m^{-3} \tag{3.2}$$

$$\rho_{Pb}^{T} = [10{,}676 - 12{,}887 \cdot 10^{-4}(T - 600)] \cdot 10^{6}, \quad g \cdot m^{-3} \tag{3.3}$$

Do określenia objętości ciekłego antymonu w zakresie stosowanych w badaniach temperatur wykorzystano następującą zależność [39]:

$$V_{Sb}^{T} = [18{,}63 - 85 \cdot 10^{-6}(T - 904)] \cdot 10^{-6}, \quad m^{3} \tag{3.4}$$

Obliczone wartości objętości kąpieli metalicznej zestawiono w tabeli 3.3. Ze względu na małą zawartość antymonu i ołowiu w stopach (poniżej 2%) podane w tabeli 3.3 wartości objętości kąpieli metalicznych są wartościami średnimi uzyskanymi dla wszystkich badanych stopów.

Tabela 3.3

Objętości kąpieli metalicznej stosowanych w badaniach stopów

Rodzaj stopu	Masa próbki, g	Objętość kąpieli metalicznej $\cdot 10^6$, m^3				Powierzchnia tygla, m^2
		1373 K	1423 K	1473 K	1523 K	
Cu-Pb	5000	625	629	633	636	$78{,}5 \cdot 10^{-4}$
Cu-Sb	5000	645	648	653	656	$78{,}5 \cdot 10^{-4}$
Cu-Pb-O	5000	625	629	633	636	$78{,}5 \cdot 10^{-4}$
Cu-Sb-O	5000	645	648	653	656	$78{,}5 \cdot 10^{-4}$
Cu blister	5000 35000	625 4375	629 4403	633 4431	636 4452	$78{,}5 \cdot 10^{-4}$ $380 \cdot 10^{-4}$

Jako powierzchnię parowania przyjęto powierzchnię stosowanych tygli równą $78{,}5 \cdot 10^{-4}$ m^2 (średnica tygla = 0,1 m) oraz $380 \cdot 10^{-4}$ m^2 (średnica tygla = 0,22 m). Należy jednak pamiętać o tym, że zmierzone powierzchnie kąpieli metalicznej, ze względu na mogące zaistnieć na nich zjawiska powierzchniowe, niekoniecznie muszą być rzeczywistymi powierzchniami parowania.

Zestawienie uzyskanych wyników zmian stężenia ołowiu i antymonu w ciekłej miedzi dla wszystkich doświadczeń przedstawiono w załącznikach.

3.4.2. Zmiana stężenia parujących domieszek w ciekłej miedzi

Uzyskane wyniki zmiany stężenia usuwanych domieszek w kąpieli metalicznej dla serii badawczych CuPb, $Cu_{bl\,I}$ i $Cu_{bl\,II}$ korelowano funkcją logarytmiczną:

$$-\log \frac{C_i^t}{C_i^0} = A \cdot t \tag{3.5}$$

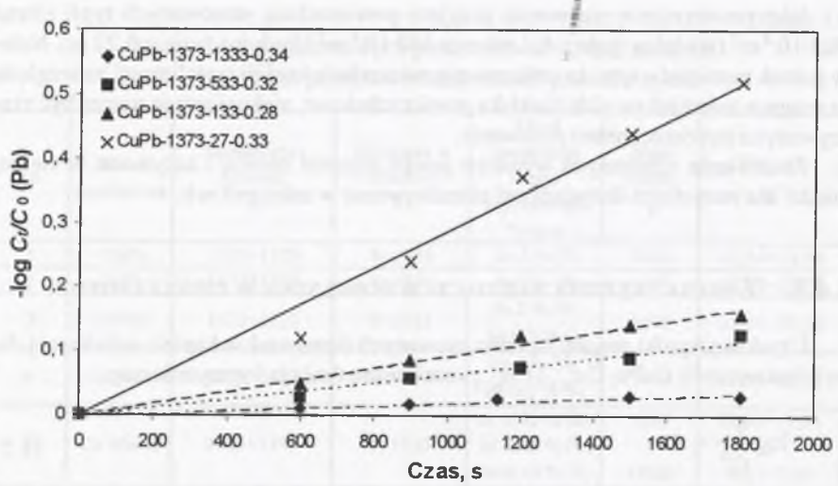
gdzie: C_i^0 – początkowe stężenie domieszki ($t = 0$), % mas.,
C_i^t – stężenie domieszki po czasie t, % mas.,
t – czas, s,
A – stała równania, s^{-1}.

Przyjęcie do opisu wyników doświadczalnych funkcji (3.5) pozwala na obliczenie współczynnika przenikania masy ołowiu i antymonu w badanym procesie rafinacji próżniowej (patrz: rozdz. 4.1).

Na rysunkach 3.2 do 3.17 przedstawiono przykładowe zmiany stężenia antymonu i ołowiu w stopach Cu–Pb, Cu–Sb oraz w miedzi blister w zależności od czasu trwania procesu przetopu.

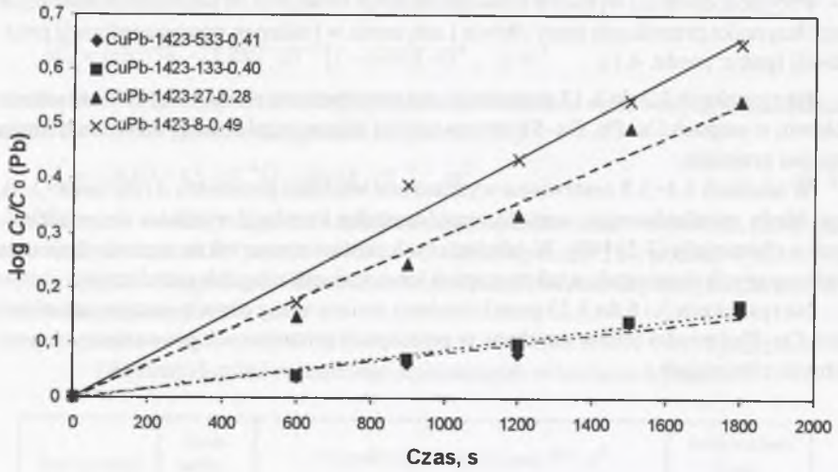
W tabelach 3.4÷3.8 zestawiono wyznaczone wartości parametru A równania (3.5), jego błędu standardowego, wartość współczynnika korelacji wyników doświadczalnych z równaniem (3.5) [40]. W tabelach tych zamieszczono także stężenia końcowe analizowanych domieszek, a także stopień ich usunięcia z kąpieli metalicznej.

Na rysunkach 3.18 do 3.23 przedstawiono zmiany masy ołowiu i antymonu w stopach Cu–Pb i miedzi blister uzyskane w przetopach próżniowych prowadzonych przy różnych ciśnieniach.



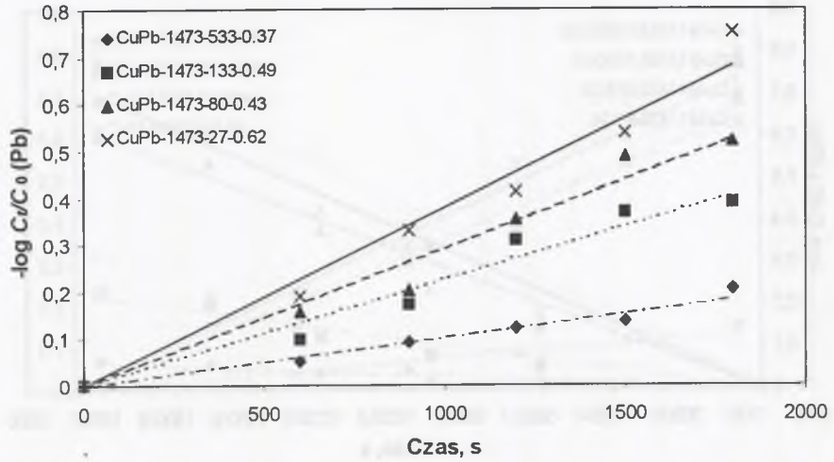
Rys. 3.2. Zmiany stężenia ołowiu w ciekłym stopie Cu–Pb uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1373 K

Fig. 3.2. Evaporation of lead from liquid copper–lead alloys (T = 1373 K)



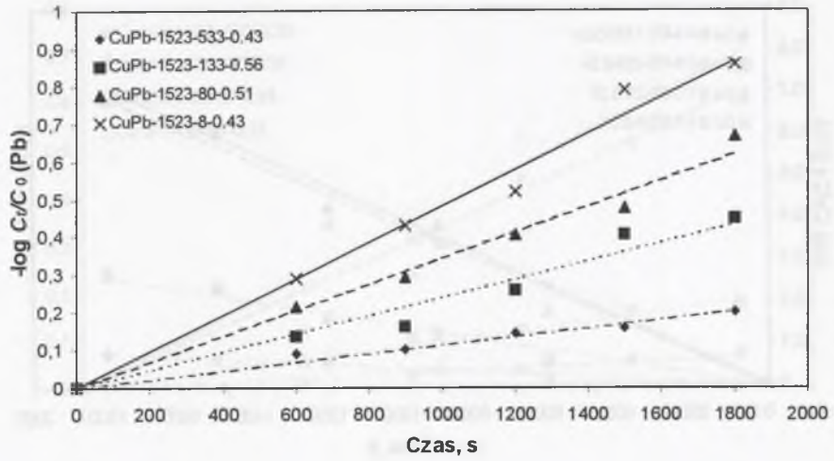
Rys. 3.3. Zmiany stężenia ołowiu w ciekłym stopie Cu–Pb uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1423 K

Fig. 3.3. Evaporation of lead from liquid copper–lead alloys (T = 1423 K)



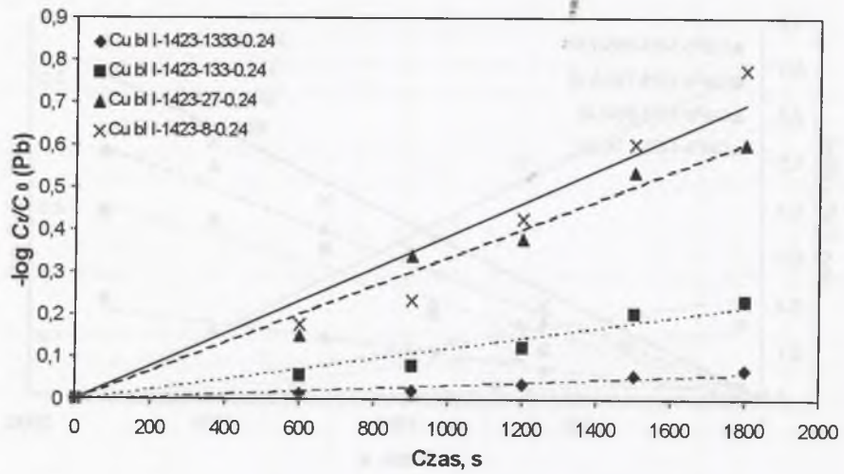
Rys. 3.4. Zmiany stężenia ołowiu w ciekłym stopie Cu–Pb uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1473 K

Fig. 3.4. Evaporation of lead from liquid copper–lead alloys (T = 1473 K)



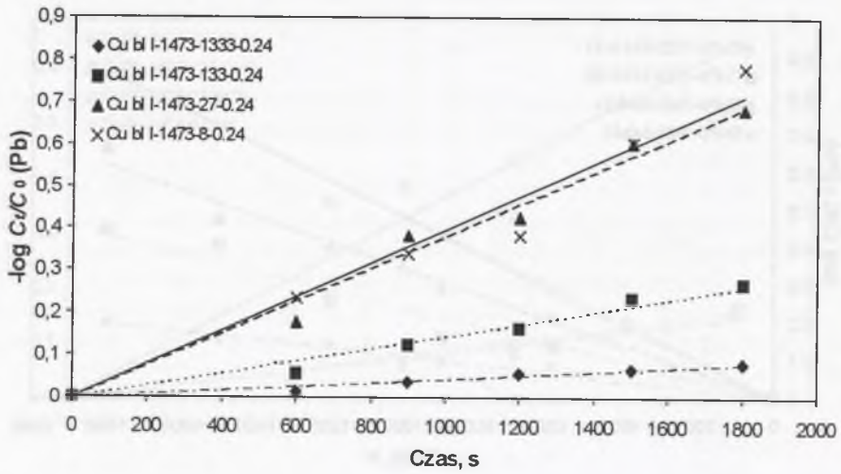
Rys. 3.5. Zmiany stężenia ołowiu w ciekłym stopie Cu–Pb uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1523 K

Fig. 3.5. Evaporation of lead from liquid copper–lead alloys (T = 1523 K)



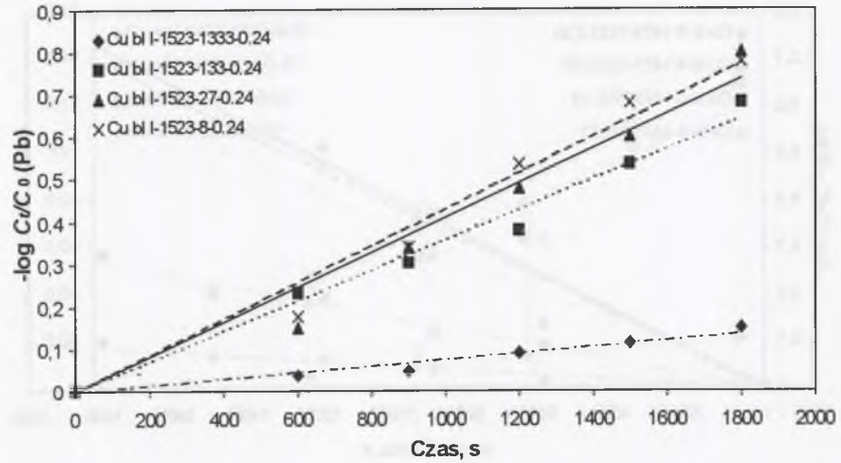
Rys. 3.6. Zmiany stężenia ołowiu w miedzi blister (partia I) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1423 K

Fig. 3.6. Evaporation of lead from liquid copper blister (first batch) (T = 1423 K)



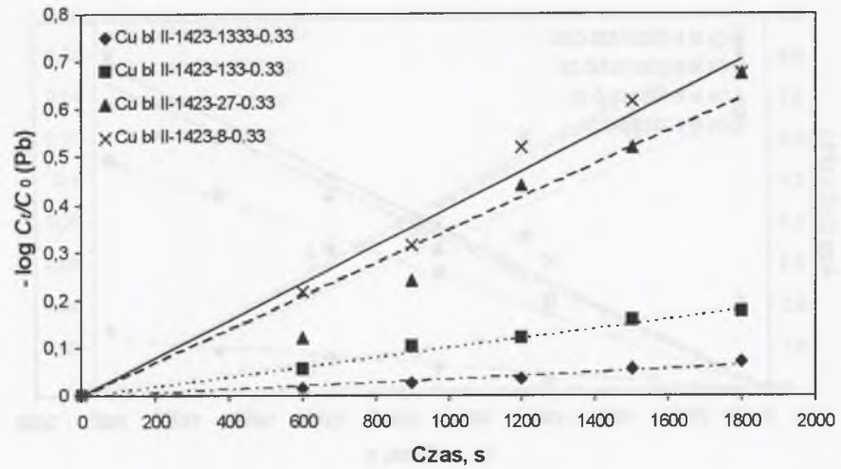
Rys. 3.7. Zmiany stężenia ołowiu w miedzi blister (partia I) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1473 K

Fig. 3.7. Evaporation of lead from liquid copper blister (first batch) (T = 1473 K)



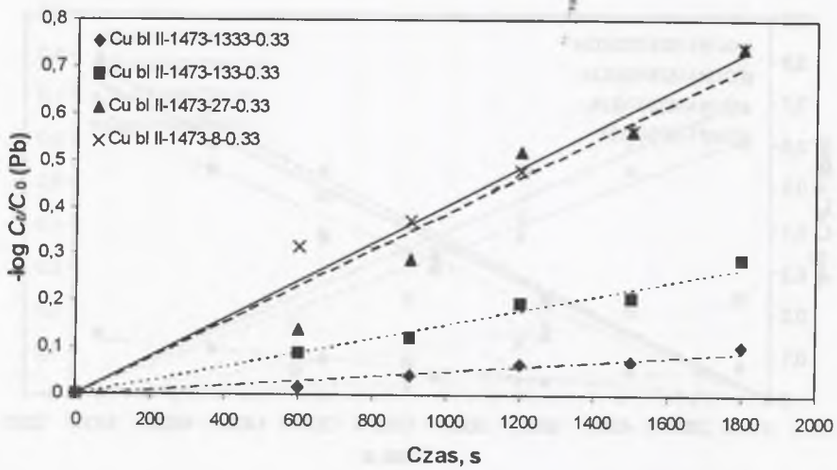
Rys. 3.8. Zmiany stężenia ołowiu w miedzi blister (partia I) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1523 K

Fig. 3.8. Evaporation of lead from liquid copper blister (first batch) (T = 1523 K)

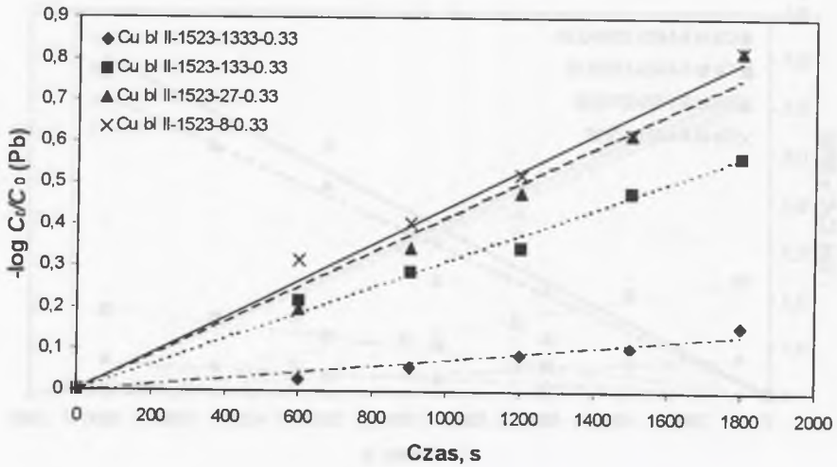


Rys. 3.9. Zmiany stężenia ołowiu w miedzi blister (partia II) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1423 K

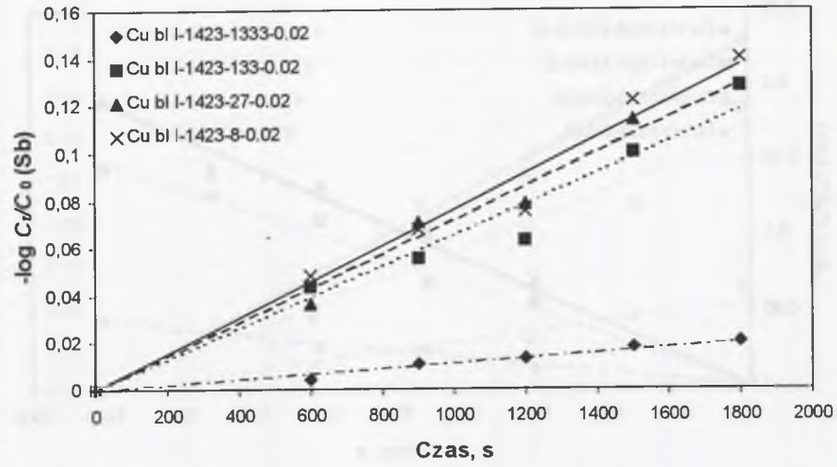
Fig. 3.9. Evaporation of lead from liquid copper blister (second batch) (T = 1423 K)



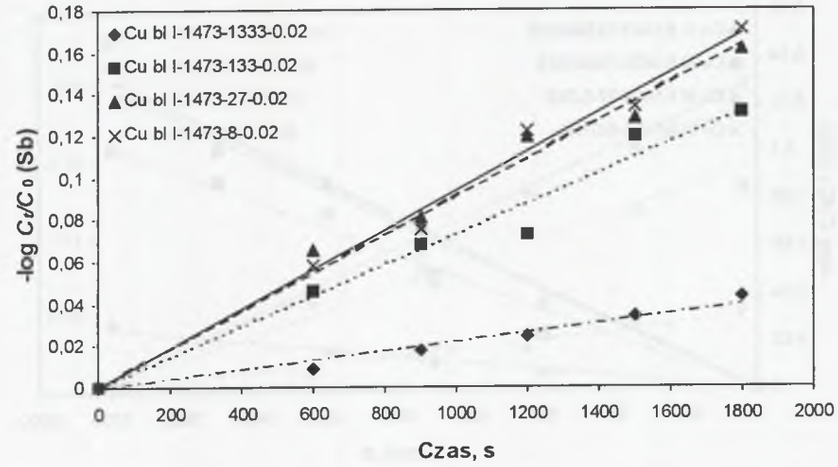
Rys. 3.10. Zmiany stężenia ołowiu w miedzi blister (partia II) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1473 K
Fig. 3.10. Evaporation of lead from liquid copper blister (second batch) (T = 1473 K)



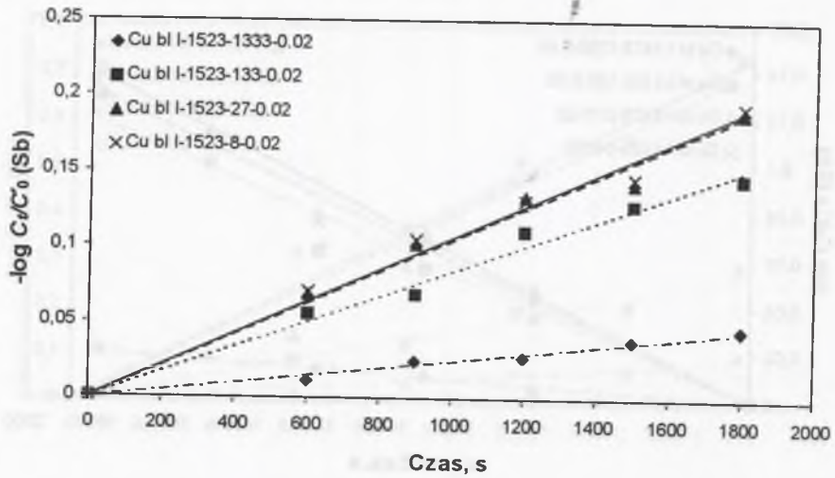
Rys. 3.11. Zmiany stężenia ołowiu w miedzi blister (partia II) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1523 K
Fig. 3.11. Evaporation of lead from liquid copper blister (second batch) (T = 1523 K)



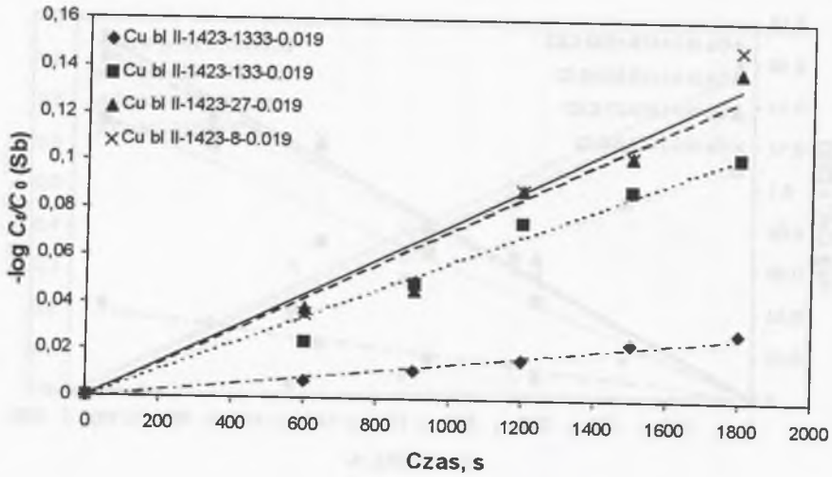
Rys. 3.12. Zmiany stężenia antymonu w miedzi blister (partia I) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1423 K
Fig. 3.12. Evaporation of antimony from liquid copper blister (first batch) (T = 1423 K)



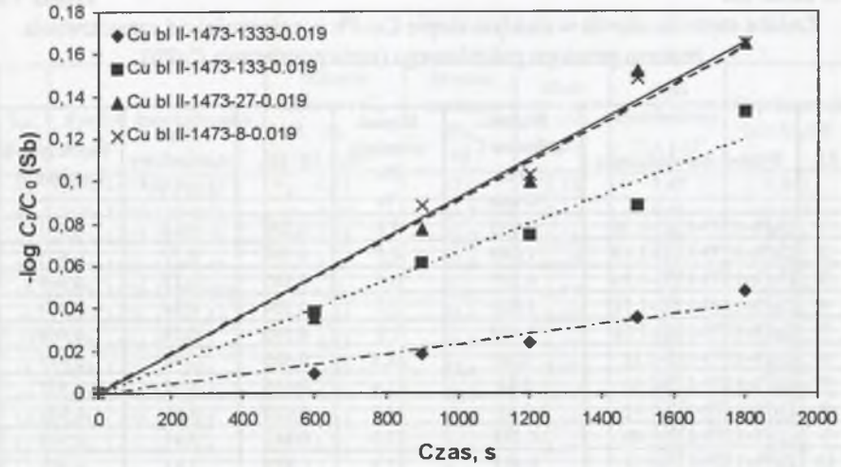
Rys. 3.13. Zmiany stężenia antymonu w miedzi blister (partia I) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1473 K
Fig. 3.13. Evaporation of antimony from liquid copper blister (first batch) (T = 1473 K)



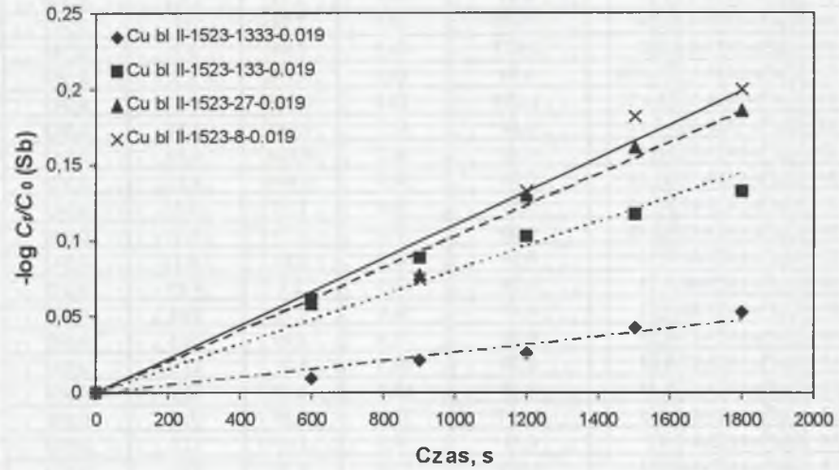
Rys. 3.14. Zmiany stężenia antymonu w miedzi blister (partia I) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1523 K
Fig. 3.14. Evaporation of antimony from liquid copper blister (first batch) (T = 1523 K)



Rys. 3.15. Zmiany stężenia antymonu w miedzi blister (partia II) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1423 K
Fig. 3.15. Evaporation of antimony from liquid copper blister (second batch) (T = 1423 K)



Rys. 3.16. Zmiany stężenia antymonu w miedzi blister (partia II) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1473 K
Fig. 3.16. Evaporation of antimony from liquid copper blister (second batch) (T = 1473 K)



Rys. 3.17. Zmiany stężenia antymonu w miedzi blister (partia II) uzyskane w trakcie przetopów próżniowych prowadzonych w temperaturze 1523 K
Fig. 3.17. Evaporation of antimony from liquid copper blister (second batch) (T = 1523 K)

Tabela 3.4

Zmiana stężenia ołowiu w ciekłym stopie Cu–Pb w zależności od czasu trwania procesu przetopu próżniowego (seria pomiarowa CuPb)

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie końcowe C_k Pb, % mas.	Stopień usunięcia Pb, %	Stała $A \cdot 10^4$, s^{-1}	Błąd standardowy $S(A) \cdot 10^6$	Współczynnik korelacji R
1	CuPb-1373-1333-0.36	0,332	7,8	0,209	0,63	0,981
2	CuPb-1373-1333-1.19	1,089	8,5	0,197	0,77	0,971
3	CuPb-1373-1333-0.34	0,317	6,8	0,185	0,73	0,969
4	CuPb-1373-1333-1.11	1,025	7,7	0,204	0,84	0,964
5	CuPb-1373-1333-1.51	1,402	7,2	0,195	0,78	0,968
6	CuPb-1373-533-0.32	0,24	18,8	0,639	2,46	0,975
7	CuPb-1373-533-0.56	0,44	21,4	0,619	2,37	0,971
8	CuPb-1373-533-1.12	0,85	24,1	0,625	4,66	0,922
9	CuPb-1373-133-0.40	0,271	32,2	0,885	3,48	0,974
10	CuPb-1373-133-0.58	0,401	30,9	0.889	2,83	0,980
11	CuPb-1373-133-0.28	0,195	30,3	0,925	2,6	0,984
12	CuPb-1373-80-0.41	0,21	48,8	1,49	7,02	0,966
13	CuPb-1373-80-0.59	0,31	47,4	1,48	8,34	0,953
14	CuPb-1373-80-1.14	0,60	47,4	1,41	6,65	0,965
15	CuPb-1373-27-0.33	0,10	69,7	2,87	9,78	0,980
16	CuPb-1373-27-0.63	0,22	65,1	2,26	16,2	0,927
17	CuPb-1373-27-1.23	0,41	66,7	2,33	17,2	0,924
18	CuPb-1373-8-0.024	0,0079	67,1	2,78	11	0,973
19	CuPb-1373-8-0.085	0,027	68,2	2,96	8,8	0,983
20	CuPb-1423-1333-0.90	0,76	15,6	0,378	1,7	0,966
21	CuPb-1423-1333-1.21	1,033	14,6	0,388	1,1	0,985
22	CuPb-1423-533-0.41	0,28	31,7	0,862	2,81	0,982
23	CuPb-1423-533-0.59	0,41	30,5	0,824	4,59	0,952
24	CuPb-1423-533-1.36	0,94	30,9	0,804	4,15	0,979
25	CuPb-1423-133-1.19	0,59	50,4	1,77	5,3	0,983
26	CuPb-1423-133-0.40	0,20	50,0	1,79	6,7	0,974
27	CuPb-1423-80-0.36	0,14	61,1	2,82	9,1	0,971
28	CuPb-1423-80-0.73	0,29	60,3	2,1	7,49	0,979
29	CuPb-1423-80-1.12	0,47	58,0	2,18	7,45	0,979
30	CuPb-1423-27-0.28	0,08	71,4	2,99	10,5	0,979
31	CuPb-1423-27-0.63	0,20	68,3	3,01	11,2	0,971
32	CuPb-1423-27-1.43	0,45	68,5	2,99	15,9	0,951
33	CuPb-1423-8-0.063	0,017	73,0	3,29	7,4	0,990
34	CuPb-1423-8-0.49	0,11	77,6	3,65	12,0	0,979
35	CuPb-1423-8-0.103	0,028	72,8	3,28	13,0	0,973
36	CuPb-1473-1333-0.038	0,028	26,3	0,717	2,73	0,975
37	CuPb-1473-1333-1.45	1,05	27,6	0,739	2,29	0,983
38	CuPb-1473-1333-1.95	1,43	26,7	0,77	3,12	0,969
39	CuPb-1473-533-0.37	0,23	37,9	1,03	4,75	0,965
40	CuPb-1473-533-0.63	0,40	36,5	1,03	7,5	0,928

cd. tabeli 3.4

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie końcowe C_k Pb, % mas.	Stopień usunięcia Pb, %	Stała $A \cdot 10^4$, s^{-1}	Błąd standardowy $S(A) \cdot 10^6$	Współczynnik korelacji R
41	CuPb-1473-533-0.81	0,51	37,0	1,11	5,42	0,961
42	CuPb-1473-133-0.52	0,20	61,5	2,11	8,49	0,974
43	CuPb-1473-133-0.79	0,33	58,2	2,21	6,86	0,980
44	CuPb-1473-133-0.49	0,20	59,2	2,27	11,0	0,959
45	CuPb-1473-133-0.086	0,031	63,9	2,59	6,5	0,987
46	CuPb-1473-133-1.24	0,55	55,6	2,07	4,7	0,989
47	CuPb-1473-80-0.43	0,13	69,8	2,92	12,7	0,968
48	CuPb-1473-80-1.01	0,28	72,3	2,98	9,69	0,980
49	CuPb-1473-80-1.46	0,40	72,6	2,85	12,8	0,967
50	CuPb-1473-27-0.62	0,11	82,3	3,78	14,9	0,974
51	CuPb-1473-27-0.98	0,21	78,6	3,69	13,1	0,978
52	CuPb-1473-27-1.56	0,33	78,8	3,67	11,9	0,980
53	CuPb-1473-8-0.022	0,004	81,8	4,43	19,6	0,956
54	CuPb-1473-8-0.19	0,036	81,1	4,43	17,9	0,968
55	CuPb-1473-8-0.013	0,0029	77,7	4,03	15,3	0,967
56	CuPb-1473-8-1.19	0,27	77,3	3,86	14,7	0,972
57	CuPb-1473-8-0.98	0,19	80,6	4,14	14,12	0,978
58	CuPb-1523-1333-0.78	0,58	25,6	0,71	3,25	0,965
59	CuPb-1523-1333-1.27	0,97	23,6	0,68	1,73	0,987
60	CuPb-1523-533-0.16	0,103	35,6	1,03	5,58	0,956
61	CuPb-1523-533-0.43	0,27	37,2	1,13	4,12	0,972
62	CuPb-1523-533-0.76	0,46	39,5	1,05	8,58	0,913
63	CuPb-1523-133-1.12	0,43	61,6	2,32	6,42	0,986
64	CuPb-1523-133-0.56	0,20	64,3	2,41	12,4	0,957
65	CuPb-1523-80-0.51	0,11	78,4	3,45	10,1	0,984
66	CuPb-1523-80-0.93	0,21	77,4	3,53	14,2	0,973
67	CuPb-1523-80-1.78	0,35	80,3	3,67	9,8	0,987
68	CuPb-1523-27-0.19	0,03	84,2	4,3	15,0	0,978
69	CuPb-1523-27-0.29	0,04	86,2	4,52	27,8	0,944
70	CuPb-1523-27-0.76	0,12	84,2	4,19	20,1	0,963
71	CuPb-1523-8-0.98	0,13	86,7	4,95	25,6	0.957
72	CuPb-1523-8-1.13	0,14	87,6	5,06	20,6	0,972
73	CuPb-1523-8-1.58	0,21	86,7	4,9	22,2	0,966
74	CuPb-1523-8-0.43	0,06	86,0	4,82	13,9	0,984
75	CuPb-1523-8-0.28	0,03	89,2	5,19	27,38	0,958
76	CuPb-1523-8-0.11	0,016	85,4	4,87	13,3	0,985

Tabela 3.5

Zmiana stężenia ołowiu w miedzi blister w zależności od czasu trwania procesu przetopu próżniowego ($Cu_{bl\,I}$ – 0,24% Pb, $Cu_{bl\,II}$ – 0,33% Pb, F/V = 12,34÷12,56 m^{-1})

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie końcowe C_k Pb, % mas.	Stopień usunięcia Pb, %	Stała $A \cdot 10^4$, s^{-1}	Błąd standardowy $S(A) \cdot 10^6$	Współczynnik korelacji R
1	$Cu_{bl\,I}$-1423-1333	0,205	14,5	0,346	2,77	0,914
2	$Cu_{bl\,I}$-1423-533	0,17	29,2	0,8	3,44	0,967
3	$Cu_{bl\,I}$-1423-133	0,14	41,7	1,21	7,5	0,943
4	$Cu_{bl\,I}$-1423-80	0,10	58,3	2,12	6,96	0,98
5	$Cu_{bl\,I}$-1423-27	0,06	75,0	3,38	11,6	0,979
6	$Cu_{bl\,I}$-1423-8	0,04	83,3	3,87	24,7	0,94
7	$Cu_{bl\,I}$-1473-1333	0,20	16,6	0,44	2,33	0,956
8	$Cu_{bl\,I}$-1473-533	0,14	41,6	1,19	5,88	0,962
9	$Cu_{bl\,I}$-1473-133	0,13	45,8	1,45	5,67	0,975
10	$Cu_{bl\,I}$-1473-80	0,08	66,7	2,63	7,6	0,985
11	$Cu_{bl\,I}$-1473-27	0,05	79,2	3,81	12,3	0,981
12	$Cu_{bl\,I}$-1473-8	0,04	83,3	3,96	18,4	0,963
13	$Cu_{bl\,I}$-1523-1333	0,17	29,2	0,757	4,0	0,956
14	$Cu_{bl\,I}$-1523-533	0,13	45,8	1,37	5,42	0,974
15	$Cu_{bl\,I}$-1523-133	0,05	79,2	3,58	10,7	0,983
16	$Cu_{bl\,I}$-1523-80	0,04	83,3	3,88	25,2	0,938
17	$Cu_{bl\,I}$-1523-27	0,03	87,5	4,32	28,9	0,935
18	$Cu_{bl\,I}$-1523-8	0,04	83,3	4,29	16,3	0,976
19	$Cu_{bl\,II}$-1423-1333	0,28	15,2	0,353	2,33	0,937
20	$Cu_{bl\,II}$-1423-533	0,23	30,3	0,794	36,3	0,967
21	$Cu_{bl\,II}$-1423-133	0,22	33,3	1,02	2,42	0,989
22	$Cu_{bl\,II}$-1423-80	0,11	66,7	2,39	9,79	0,972
23	$Cu_{bl\,II}$-1423-27	0,07	78,8	3,46	19,8	0,951
24	$Cu_{bl\,II}$-1423-8	0,07	78,8	3,91	12,1	0,982
25	$Cu_{bl\,II}$-1473-1333	0,26	21,2	0,521	3,47	0,934
26	$Cu_{bl\,II}$-1473-533	0,20	39,4	1,14	5,32	0,966
27	$Cu_{bl\,II}$-1473-133	0,17	48,5	1,51	5,28	0,978
28	$Cu_{bl\,II}$-1473-80	0,10	69,7	2,8	7,17	0,989
29	$Cu_{bl\,II}$-1473-27	0,06	81,8	3,88	20,8	0,955
30	$Cu_{bl\,II}$-1473-8	0,06	81,8	4,04	13,4	0,977
31	$Cu_{bl\,II}$-1523-1333	0,23	30,3	0,752	4,99	0,936
32	$Cu_{bl\,II}$-1523-533	0,19	42,4	1,37	5,0	0,977
33	$Cu_{bl\,II}$-1523-133	0,09	72,7	3,13	7,17	0,989
34	$Cu_{bl\,II}$-1523-80	0,07	78,8	3,71	19,9	0,982
35	$Cu_{bl\,II}$-1523-27	0,05	84,8	4,19	15,2	0,978
36	$Cu_{bl\,II}$-1523-8	0,05	84,8	4,41	11,6	0,986

Tabela 3.6

Zmiana stężenia antymonu w miedzi blister w zależności od czasu trwania procesu przetopu próżniowego ($Cu_{bl\,I}$ – 0,02% Sb, $Cu_{bl\,II}$ – 0,019% Sb, F/V = 12,34÷12,56 m^{-1})

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie końcowe C_k Sb, % mas.	Stopień usunięcia Sb, %	Stała $A \cdot 10^4$, s^{-1}	Błąd standardowy $S(A) \cdot 10^6$	Współczynnik korelacji R
1	$Cu_{bl\,I}$-1423-1333	0.0191	4,5	0.11	0.42	0.975
2	$Cu_{bl\,I}$-1423-533	0.0175	12,5	0.31	1.01	0.980
3	$Cu_{bl\,I}$-1423-133	0.0149	25,5	0.66	3.00	0.962
4	$Cu_{bl\,I}$-1423-80	0.0148	26,0	0.68	3.37	0.957
5	$Cu_{bl\,I}$-1423-27	0.0149	25,5	0.72	2.11	0.984
6	$Cu_{bl\,I}$-1423-8	0.0145	27,5	0.76	2.81	0.975
7	$Cu_{bl\,I}$-1473-1333	0.0181	9,5	0.22	1.02	0.967
8	$Cu_{bl\,I}$-1473-533	0.0163	18,5	0.47	2.87	0.944
9	$Cu_{bl\,I}$-1473-133	0.0148	26,0	0.73	2.78	0.973
10	$Cu_{bl\,I}$-1473-80	0.0141	29,5	0.81	2.97	0.977
11	$Cu_{bl\,I}$-1473-27	0.0138	31,0	0.91	2.73	0.981
12	$Cu_{bl\,I}$-1473-8	0.0135	32,5	0.94	2.33	0.988
13	$Cu_{bl\,I}$-1523-1333	0.0180	10,0	0.25	0.88	0.978
14	$Cu_{bl\,I}$-1523-533	0.0163	18,5	0.52	2.09	0.964
15	$Cu_{bl\,I}$-1523-133	0.0143	28,5	0.84	2.30	0.985
16	$Cu_{bl\,I}$-1523-80	0.0141	29,5	0.88	2.29	0.987
17	$Cu_{bl\,I}$-1523-27	0.0129	35,5	1.05	3.02	0.983
18	$Cu_{bl\,I}$-1523-8	0.0128	36,0	1.06	2.90	0.985
19	$Cu_{bl\,II}$-1423-1333	0.0178	6,3	0.15	0.58	0.976
20	$Cu_{bl\,II}$-1423-533	0.0168	11,6	0.29	0.83	0.986
21	$Cu_{bl\,II}$-1423-133	0.0150	21,0	0.57	2.10	0.978
22	$Cu_{bl\,II}$-1423-80	0.0141	25,7	0.68	2.31	0.979
23	$Cu_{bl\,II}$-1423-27	0.0134	29,5	0.74	4.56	0.943
24	$Cu_{bl\,II}$-1423-8	0.0135	28,9	0.73	4.17	0.950
25	$Cu_{bl\,II}$-1473-1333	0.0170	10,5	0.24	1.48	0.943
26	$Cu_{bl\,II}$-1473-533	0.0161	15,3	0.43	1.67	0.972
27	$Cu_{bl\,II}$-1473-133	0.0140	26,3	0.67	2.84	0.968
28	$Cu_{bl\,II}$-1473-80	0.0133	30,0	0.78	3.23	0.972
29	$Cu_{bl\,II}$-1473-27	0.0128	32,6	0.92	4.28	0.966
30	$Cu_{bl\,II}$-1473-8	0.0130	31,6	0.92	3.78	0.971
31	$Cu_{bl\,II}$-1523-1333	0.0168	11,6	0.27	1.80	0.935
32	$Cu_{bl\,II}$-1523-533	0.0149	21,6	0.54	2.47	0.967
33	$Cu_{bl\,II}$-1523-133	0.0140	26,3	0.81	3.92	0.946
34	$Cu_{bl\,II}$-1523-80	0.0128	32,6	0.91	3.49	0.975
35	$Cu_{bl\,II}$-1523-27	0.0124	34,7	1.03	2.85	0.986
36	$Cu_{bl\,II}$-1523-8	0.0120	36,8	1.11	4.72	0.969

Tabela 3.7

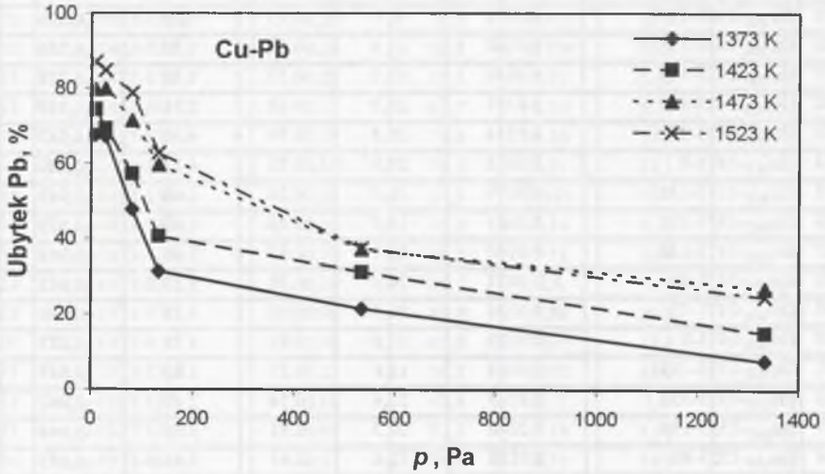
Zmiana stężenia ołowiu w miedzi blister w zależności od czasu trwania procesu przetopu próżniowego (Cu_{bl} – 0,24% Pb, F/V = 8,68÷8,90 m^{-1})

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie końcowe C_k Pb, % mas.	Stopień usunięcia Pb, %	Stała $A \cdot 10^4$, s^{-1}	Błąd standardowy $S(A) \cdot 10^6$	Współczynnik korelacji R
1	Cu_{bl}-1473-133	0,15	37,5	1,05	5,3	0,978
2	Cu_{bl}-1473-8	0,07	70,8	2,73	15,0	0,972
3	Cu_{bl}-1523-133	0,06	75,0	2,92	26,0	0,934
4	Cu_{bl}-1523-8	0,05	79,2	3,29	29,0	0,935

Tabela 3.8

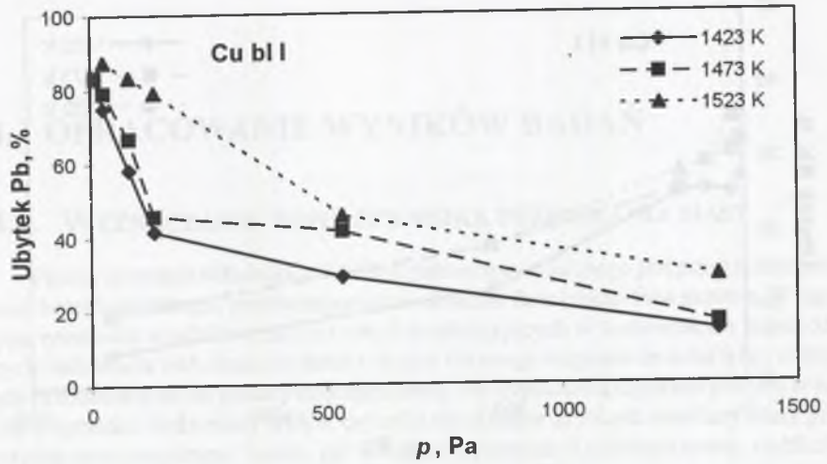
Zmiana stężenia antymonu w miedzi blister w zależności od czasu trwania procesu przetopu próżniowego (Cu_{bl} – 0,02% Sb, F/V = 8,68÷8,90 m^{-1})

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie końcowe C_k Sb, % mas.	Stopień usunięcia Sb, %	Stała $A \cdot 10^4$, s^{-1}	Błąd standardowy $S(A) \cdot 10^6$	Współczynnik korelacji R
1	Cu_{bl}-1473-133	0,015	25,0	0,653	3,5	0,976
2	Cu_{bl}-1473-8	0,013	35,0	0,897	10,2	0,905
3	Cu_{bl}-1523-133	0,014	30,0	0,841	1,45	0,997
4	Cu_{bl}-1523-8	0,012	40,0	1,22	3,15	0,994



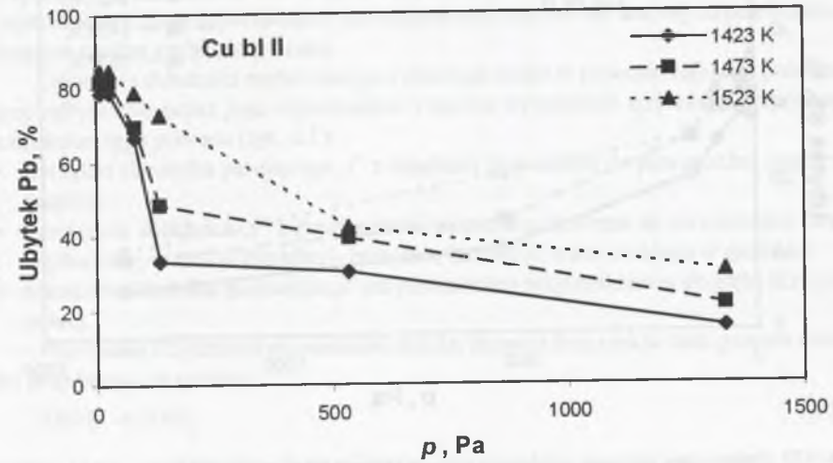
Rys. 3.18. Zmiany masy ołowiu w stopach Cu–Pb uzyskane w przetopach próżniowych prowadzonych przy różnym ciśnieniu

Fig. 3.18. Percentage of lead eliminated from copper–lead alloys in vacuum melting under different pressure



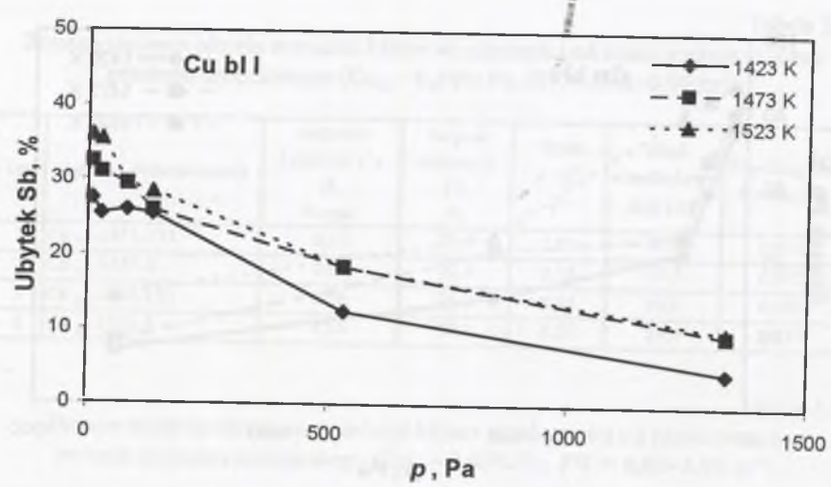
Rys. 3.19. Zmiany masy ołowiu uzyskane w próbach przetopu próżniowego miedzi blister I

Fig. 3.19. Percentage of lead eliminated from copper blister (first batch) in vacuum melting

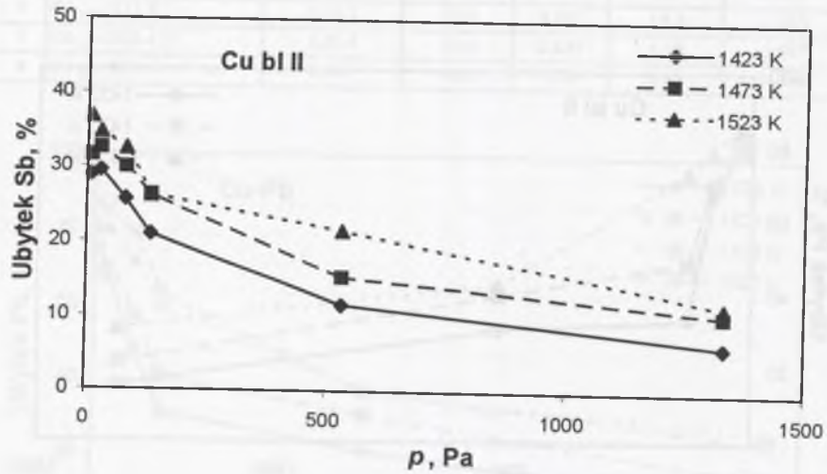


Rys. 3.20. Zmiany masy ołowiu uzyskane w próbach przetopu próżniowego miedzi blister II

Fig. 3.20. Percentage of lead eliminated from copper blister (second batch) in vacuum melting



Rys. 3.21. Zmiany masy antymonu uzyskane w próbach przetopu próżniowego miedzi blister I
Fig. 3.21. Percentage of antimony eliminated from copper blister (first batch) in vacuum melting



Rys. 3.22. Zmiany masy antymonu uzyskane w próbach przetopu próżniowego miedzi blister II
Fig. 3.22. Percentage of antimony eliminated from copper blister (second batch) in vacuum melting

4. OPRACOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

4.1. Wyznaczanie współczynnika przenikania masy

Proces usuwania składnika z ciekłego roztworu metalicznego jest przykładem procesu heterogenicznego, przebiegającego w układzie faza ciekła–faza gazowa. W tego typu procesach w odróżnieniu od reakcji przebiegających w środowiskach jednorodnych, substancje wchodzące w skład różnych faz mogą reagować ze sobą tylko wtedy, gdy przedostaną się do granicy międzyfazowej. Na wypadkową szybkość procesu w takim przypadku będą miały wpływ czynniki określające szybkość wymiany masy pomiędzy poszczególnymi fazami, jak: wielkość powierzchni międzyfazowej, szybkość transportu masy substratów ku granicy podziału faz, czy też szybkość transportu masy produktów. Procesy chemiczne przebiegają z udziałem cząstkowych etapów pośrednich, które mogą występować w stosunku do siebie w sekwencji następczej lub równoległej. Szybkość ogólna procesu jest zawsze odpowiednią wypadkową szybkości etapów cząstkowych. Jeżeli proces zachodzi na kilku niezależnych drogach, to jego szybkość jest sumą szybkości przemian cząstkowych. Jeżeli natomiast proces wymaga kilku następujących po sobie etapów, to ogólna szybkość procesu jest wyznaczana przez etap najwolniejszy. Etap najwolniejszy jest etapem limitującym lub inaczej etapem kontrolującym ogólną szybkość procesu.

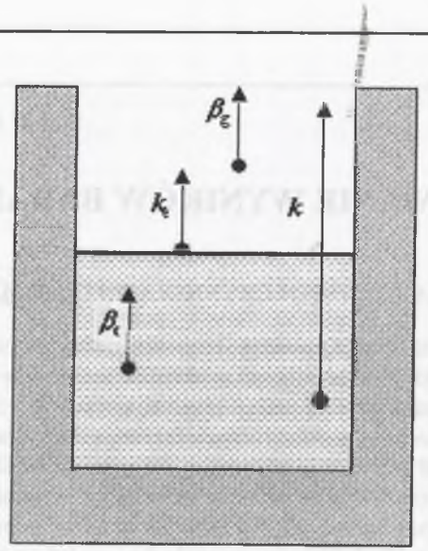
Usunięcie składnika metalicznego z ciekłego stopu w procesie rafinacji próżniowej odbywa się przez jego odparowanie i można wyodrębnić trzy zasadnicze etapy cząstkowe tego procesu (rys. 4.1):

- transport składnika parującego „*i*" z objętości fazy ciekłej do powierzchni międzyfazowej,
- parowanie składnika „*i*" z powierzchni (przemiana fizyczna na powierzchni międzyfazowej, w tym przypadku – przejście fazowe ze stanu ciekłego w gazowy),
- transport składnika gazowego „*i*" od powierzchni międzyfazowej do głębi fazy gazowej.

Przemianę fizyczną na powierzchni międzyfazowej faza ciekła–faza gazowa można przedstawić w postaci:

$$[Me]_l \rightarrow (Me)_g \tag{4.1}$$

gdzie: $[Me]_l$ – składnik w fazie ciekłej,
$(Me)_g$ – składnik w fazie gazowej.



Rys. 4.1. Schemat procesu parowania metali ze stopu. Współczynnik przenikania masy k, wnikania masy w fazie ciekłej β_c, gazowej β_g i stała szybkości parowania k_e

Fig. 4.1. Stages of mass transport in metals vaporisation from liquid alloy; k – overall mass transport coefficient, β_g – gas phase mass transport coefficient, β_c – liquid phase mass transport coefficient, k_e – evaporation mass transport coefficient

Współczynnik przenikania masy z fazy ciekłej do gazowej można wyrazić następującą zależnością:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_c} + \frac{1}{k_e} + \frac{n}{\beta_g} \tag{4.2}$$

gdzie: β_c i β_g – współczynniki wnikania masy, odpowiednio w fazie ciekłej i gazowej,
k_e – stała szybkości parowania,
n – przelicznik stężeń.

Proces eliminacji zanieczyszczeń w czasie próżniowego topienia indukcyjnego daje się opisać równaniem kinetycznym rzędu pierwszego [1÷5]. Z tego też powodu całkowita szybkość tego procesu może być opisana równaniem:

$$\frac{dC_i}{dt} = k \cdot \frac{F}{V} \cdot C_i \tag{4.3}$$

które w postaci całkowej zapisujemy jako:

$$\int_0^t \frac{dC_i}{C_i} = -k \cdot \frac{F}{V} \int_0^t dt \tag{4.4}$$

Po scałkowaniu zależności (4.4) otrzymujemy:

$$2{,}303 \log \frac{C_i^t}{C_i^0} = -k \frac{F}{V} (t - t_0) \tag{4.5}$$

gdzie: k – współczynnik przenikania masy procesu parowania lub inaczej całkowity współczynnik transportu masy, $m \cdot s^{-1}$,
C_i^0 i C_i^t – stężenie parującego składnika kąpieli, odpowiednio początkowe i po czasie t, % mas.,
F – powierzchnia parowania, m^2,
V – objętość ciekłego metalu, m^3,
$(t - t_0)$ – czas trwania procesu, s.

Współczynnik przenikania masy dla badanego procesu eliminacji ołowiu i antymonu z ciekłej miedzi określono z równania (4.5), wykorzystując znajomość kąta nachylenia prostej z wykresu zmiany stężenia składnika odparowującego ($\log C_i^t/C_i^0$) w funkcji czasu.

Należy pamiętać o tym, że przedstawiona metoda wyznaczania współczynnika przenikania masy jest prawidłowa tylko przy spełnieniu warunku stałości stosunku pola powierzchni parowania do objętości kąpieli metalicznej, co w przypadku prowadzonych badań zostało zachowane. Zaproponowana metoda interpretacji danych kinetycznych jest powszechnie stosowna w inżynierii chemicznej jako tzw. metoda całkowa z interpretacją graficzną [41].

Wartości współczynnika przenikania masy badanego procesu parowania wyznaczone na podstawie równania (4.5) przedstawiono w tabelach 4.1 do 4.5.

4.2. Wyznaczenie współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej

Pierwszym modelem hydrodynamicznym, szeroko stosowanym w badaniach wnikania masy, był model warstewki granicznej Nernsta [42, 43]. Zakładał on, że w rdzeniu fazy stężenia wszystkich składników są wyrównywane na drodze konwekcji, a przy powierzchni międzyfazowej występuje nieruchoma warstewka graniczna o grubości δ_x, przez którą transport masy odbywa się tylko na drodze dyfuzji. Model ten daje następujące wyrażenie na współczynnik wnikania masy:

$$\beta_c = \frac{D_{AB}}{\delta_x} \tag{4.6}$$

gdzie: D_{AB} – współczynnik dyfuzji składnika A w B, $m^2 s^{-1}$,
δ_x – grubość warstewki granicznej, m.

Grubość warstewki granicznej δ, zależy od warunków hydrodynamicznych układu i jest na ogół wielkością nieznaną. Jej wartość znana jest tylko dla niewielu układów o prostej geometrii.

Celem usunięcia niedogodności koncepcji warstewki granicznej w odniesieniu do fazy ciekłej, Higbie zaproponował model bardziej zbliżony do rzeczywistości, a Danckwerts tę teorię rozszerzył [44, 45]. Według Higbiego powierzchnia cieczy składa się z szeregu elementów, z których każdy przez pewien czas jest w kontakcie z fazą gazową, po czym wnika w głąb cieczy. Oznacza to, że występujące w objętości fazy zawirowania burzliwe nie są tłumione w pobliżu powierzchni międzyfazowej, lecz dochodzą do niej powodując ciągłe jej odnawianie. Czas przebywania wszystkich elementów cieczy przy powierzchni jest taki sam. Zgodnie z tym modelem, zależność określająca współczynnik wnikania masy przyjmuje postać:

$$\beta_c = 2 \cdot \left(\frac{D_{AB}}{\pi \tau} \right)^{0,5} \tag{4.7}$$

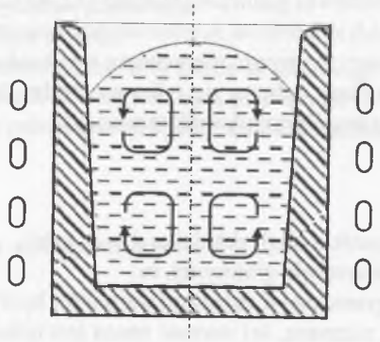
gdzie: τ – czas przebywania elementu cieczy przy powierzchni międzyfazowej, s.

Danckwerts [45] modyfikując podane przez Higbiego założenia, przyjął, że czas kontaktu poszczególnych elementów cieczy z powierzchnią międzyfazową nie jest stały i jest wynikiem przypadku. Według Danckwertsa wielkością stałą jest natomiast stosunek powierzchni odnawialnej w jednostce czasu do powierzchni całkowitej cieczy. Współczynnik wnikania masy w tym modelu określa zależność:

$$\beta_c = (D_{AB} \cdot s)^{0,5} \tag{4.8}$$

gdzie: s – stały współczynnik proporcjonalności określający stosunek powierzchni odnawialnej w jednostce czasu do powierzchni całkowitej cieczy, s^{-1}.

Opierając się na teorii Higbie–Danckwertsa, Machlin [46] opracował model pozwalający na wyznaczenie współczynnika wnikania masy dla kąpieli metalicznej mieszanej indukcyjnie. Machlin oparł swój model na założeniu, że kąpiel przesuwa się jak sztywne ciało wzdłuż powierzchni stycznej kąpiel–gaz lub kąpiel–tygiel i że gradient prędkości przepływu w kierunku pionowym do powierzchni jest równy prawie zeru. Kąpiel podnosi się w górę w centrum tygla, płynie radialnie do jego ścian i następnie wzdłuż ścian w dół (rys. 4.2).



Rys. 4.2. Schemat linii przepływu ciekłego metalu w piecu indukcyjnym
Fig. 4.2. Schematic diagrams of flow of molten metal an induction furnace

Zgodnie z tym modelem współczynnik wnikania masy jest określony zależnością:

$$\beta_c = \left(\frac{8 D_{AB} \cdot v_m}{\pi \cdot r_m} \right)^{0,5} \tag{4.9}$$

gdzie: v_m – prędkość przepływu metalu na obwodzie tygla, $m \cdot s^{-1}$,
r_m – promień kąpieli metalu, m.

Wartość prędkości v_m wg Machlina jest w niewielkim stopniu zależna od parametrów elektrycznych pieca, jak i jego wymiarów i dla agregatów o pojemności do 1 tony metalu wynosi około 0,1 $m \cdot s^{-1}$ [47].

Modyfikację zależności Machlina podał Harris w pracy [3]. Ma ona postać:

$$\beta_c = 1{,}11 \cdot 10^{-7} \cdot \left[\frac{F}{V} \cdot f \right]^{\frac{1}{4}} \cdot T \cdot r_m^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{2515}{T} \right) \tag{4.10}$$

gdzie: f – częstotliwość pieca indukcyjnego, Hz,
F – powierzchnia ciekłego metalu, m^2,
V – objętość ciekłego metalu, m^3

i uwzględnia między innymi wpływ parametrów elektrycznych pieca indukcyjnego na szybkość płynięcia metalu przy powierzchni. Zależność (4.10) otrzymał Harris uwzględniając w równaniu Machlina wzór na szybkość metalu mieszanego indukcyjnie w postaci:

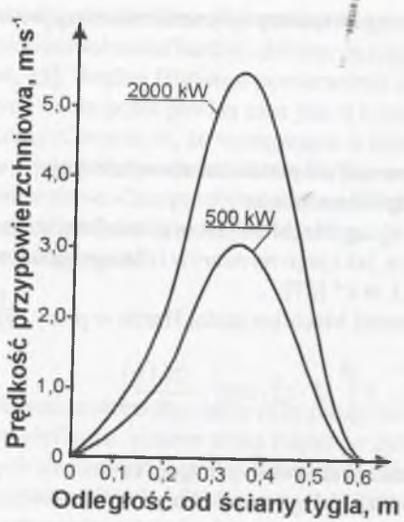
$$v_m = v_0 \cdot \left(T^4 \cdot \frac{F}{V} \cdot f \right)^{\frac{1}{2}} \cdot r^2 \tag{4.11}$$

gdzie: v_0 – stała charakterystyczna, $m^{-1/2} K^{-2} s^{-1/2}$.

Zagadnieniom związanym z możliwością wyznaczenia szybkości metalu mieszanego indukcyjnie poświęcone są prace zespołów Szekely'ego [48÷51] i Tarapore'a [52, 53]. Pierwszy z cytowanych autorów dokonał między innymi eksperymentalnych pomiarów szybkości przepływu metalu mieszanego indukcyjnie, wykazując przy tym znaczną jej zmienność dla agregatów o różnej mocy i o różnych wymiarach geometrycznych. Na rysunku 4.3 przedstawiono uzyskany przez tego autora na podstawie własnych pomiarów i obliczeń profil zmiany szybkości przypowierzchniowej ciekłej stali mieszanej indukcyjnie dla pieców o różnej mocy.

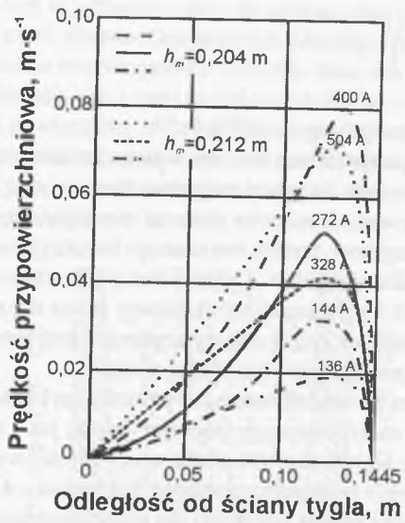
Tarapore z zespołem prowadził natomiast pomiary szybkości metalu mieszanego indukcyjnie zarówno w małych piecach laboratoryjnych, jak i w piecach przemysłowych. Wykazał znaczny wpływ częstotliwości, mocy pieca i wysokości słupa kąpieli metalicznej oraz promienia tygla na tę szybkość. Na rysunku 4.4 przedstawiono wyznaczone przez tego autora profile szybkości dla małych agregatów o różnych natężeniach prądu i różnych wysokościach kąpieli metalicznej.

Na rysunkach 4.5 i 4.6 przedstawiono natomiast wyznaczone przez tego autora profile szybkości ciekłej stali dla agregatu przemysłowego o pojemności 12 Mg oraz wpływ na tą szybkość wysokości słupa metalu i częstotliwości pracy pieca.



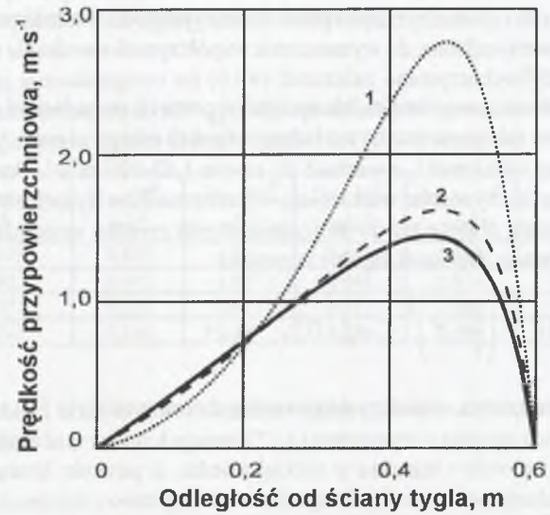
Rys. 4.3. Profil zmiany prędkości przypowierzchniowej ciekłego metalu mieszanego indukcyjnie (promień tygla 0,6 m) [48]

Fig. 4.3. Surface velocity profiles for liquid metal in induction melting (crucibles inside radius – 0.6 m) [48]



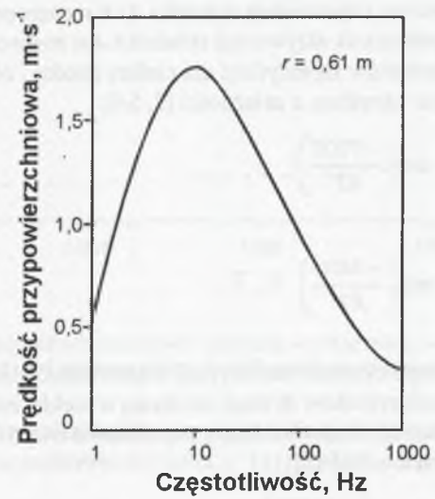
Rys. 4.4. Profil prędkości przypowierzchniowej ciekłej rtęci mieszanej indukcyjnie (promień tygla 0,14 m, wysokość słupa metalu 0,204 m i 0,212 m) [52]

Fig. 4.4. Surface velocity profiles for liquid mercury in induction melting (crucible inside radius – 0.14 m, height of metal – 0.204 and 0.212 m) [52]



Rys. 4.5. Zmiana prędkości przypowierzchniowej ciekłej stali dla różnych wysokości słupa metalu (promień tygla 0,61 m, pojemność pieca 12 Mg). 1 – wysokość = 0,4064 m, 2 – wysokość = 1,32842 m, 3 – wysokość = 1,4224 m [53]

Fig. 4.5. Surface velocity profiles for liquid steel at different heights of metal (crucibles radius 0.61 m, furnace capacity 12 Mg). 1 – height – 0.406 m, 2 – height – 1.328 m, 3 – height – 1.422 m [53]



Rys. 4.6. Wpływ częstotliwości pracy pieca indukcyjnego na prędkość przypowierzchniową ciekłej stali (promień tygla 0,61 m, pojemność pieca 12 Mg) [53]

Fig. 4.6. Observed effect of induction furnace frequency on surface velocity for liquid steel (crucible inside radius – 0.61 m, furnace capacity – 12 Mg) [53]

Ze względu na fakt, że stwierdzenie Machlina o nieznacznym wpływie parametrów elektrycznych i geometrycznych pieca indukcyjnego na wartość prędkości v_m nie zostało w pełni potwierdzone, do wyznaczenia współczynnika wnikania masy β_c w prezentowanej pracy wykorzystano zależność (4.10) po uwzględnieniu jej modyfikacji związanej z wielkością współczynnika dyfuzji D_{AB}. Harris do określenia współczynnika β_c wykorzystał zależność (4.10) zakładając wartość energii aktywacji dyfuzji w fazie ciekłej równą 40 kJ·mol^{-1}, a wartość D_0 równą 1,63·10^{-7} m^{2}s^{-1}. Przyjęte wartości nie odpowiadają rzeczywistym wartościom współczynników dyfuzji ołowiu i antymonu w ciekłej miedzi, dlatego też do obliczenia współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej wykorzystano zależność ogólną w postaci:

$$\beta_c = 2{,}55 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{F}{V} \cdot f\right)^{\frac{1}{4}} \cdot T \cdot r_m^{\frac{1}{2}} \cdot D_{AB}^{\frac{1}{2}}, \quad \mathrm{m \cdot s^{-1}} \tag{4.12}$$

W celu wyznaczenia współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej w badanym procesie parowania zgodnie z równaniem (4.12) istnieje konieczność znajomości współczynnika dyfuzji ołowiu i bizmutu w ciekłej miedzi. Z powodu braku w literaturze wartości doświadczalnych tych współczynników skorzystano z zależności Darkena dla roztworów binarnych *A–B* [2]:

$$D_{AB} = (X_B \cdot D_A + X_A \cdot D_B) \times \left(1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln X_A}\right) \tag{4.13}$$

gdzie: D_A, D_B – współczynnik samodyfuzji odpowiednio składnika *A* i *B*, m^{2}s^{-1},
X_A, X_B – zawartość odpowiednio składnika *A* i *B* w roztworze, ułamek molowy,
γ_A – współczynnik aktywności składnika *A* w roztworze.

Wartości współczynników samodyfuzji dla ciekłej miedzi i ołowiu w analizowanym zakresie temperatur określano z zależności [2, 54]:

$$D_{Cu} = 14{,}6 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-9700}{RT}\right) \tag{4.14}$$

$$D_{Pb} = 9{,}15 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-4400}{RT}\right) \tag{4.15}$$

gdzie: D_{Cu}, D_{Pb} – współczynniki samodyfuzji odpowiednio miedzi i ołowiu, m^{2}s^{-1}.

Do obliczenia współczynników dyfuzji antymonu w ciekłej miedzi wykorzystano zależność Eijimy i Yamamury wyprowadzoną na podstawie badań dyfuzyjności w rozcieńczonych roztworach Cu–Sb [55].

$$D_{Sb\text{-}Cu} = 22{,}5 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-12500}{RT}\right), \quad \mathrm{m^2 s^{-1}} \tag{4.16}$$

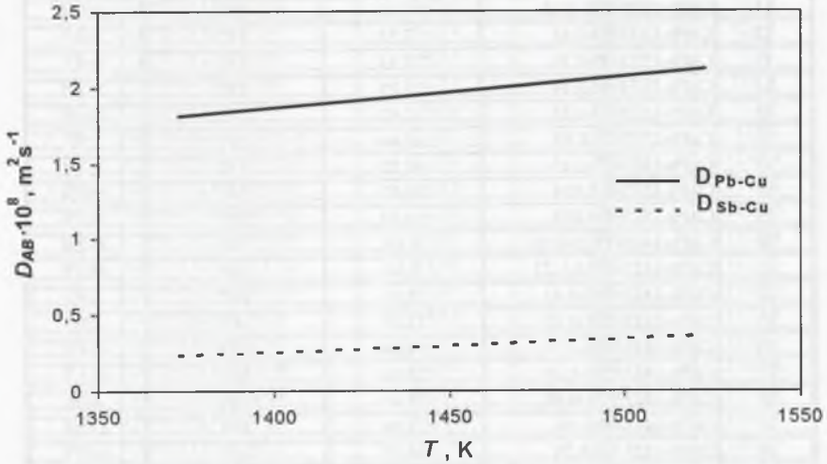
Obliczone z zależności (4.13) do (4.16) wartości współczynników dyfuzji ołowiu i antymonu w ciekłej miedzi zestawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1

Współczynniki samodyfuzji miedzi, ołowiu i antymonu oraz współczynniki dyfuzji ołowiu i antymonu w ciekłej miedzi

Temperatura, K	$D_{Cu} \cdot 10^8$, m^{2}s^{-1}	$D_{Pb} \cdot 10^8$, m^{2}s^{-1}	$D_{Sb} \cdot 10^8$, m^{2}s^{-1}	$D_{Pb\text{-}Cu} \cdot 10^8$, m^{2}s^{-1}	$D_{Sb\text{-}Cu} \cdot 10^8$, m^{2}s^{-1}
1373	0,413	1,816	0,432	1,815	0,23
1423	0,475	1,927	0,488	1,914	0,252
1473	0,552	2,023	0,512	2,021	0,281
1523	0,596	2,137	0,556	2,126	0,307

Na rysunku 4.7 przedstawiono zmianę współczynników dyfuzji ołowiu i antymonu w ciekłej miedzi.



Rys. 4.7. Zmiana współczynnika dyfuzji ołowiu i antymonu w ciekłej miedzi w zależności od temperatury
Fig. 4.7. Variation of lead and antimony diffusion coefficient in liquid copper with temperature

Wartości współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej β_c badanego procesu parowania wyznaczone na podstawie równania (4.12) przedstawiono w tabelach 4.2 do 4.6.

Tabela 4.2

Współczynniki przenikania i wnikania masy ołowiu w fazie ciekłej oraz stała szybkości parowania ołowiu (seria badawcza CuPb)

Lp.	Symbol doświadczenia	Współczynnik przenikania masy, $k \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, $\beta_c \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Stała szybkości parowania, $k_e \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$
1	CuPb-1373-1333-0.36	3,82	157	259,6
2	CuPb-1373-1333-1.19	3,61	157	257,6
3	CuPb-1373-1333-0.34	3,39	157	259,7
4	CuPb-1373-1333-1.11	3,74	157	257,8
5	CuPb-1373-1333-1.51	3,58	157	256,8
6	CuPb-1373-533-0.32	11,72	157	259,7
7	CuPb-1373-533-0.56	11,35	157	259,1
8	CuPb-1373-533-1.12	11,46	157	257,8
9	CuPb-1373-133-0.40	16,23	157	259,5
10	CuPb-1373-133-0.58	16,30	157	259,1
11	CuPb-1373-133-0.28	16,96	157	259,8
12	CuPb-1373-80-0.41	27,32	157	259,5
13	CuPb-1373-80-0.59	27,14	157	259,1
14	CuPb-1373-80-1.14	25,85	157	257,7
15	CuPb-1373-27-0.33	52,62	157	259,7
16	CuPb-1373-27-0.63	41,44	157	259
17	CuPb-1373-27-1.23	42,72	157	257,5
18	CuPb-1373-8-0.024	50,97	157	260,4
19	CuPb-1373-8-0.085	54,27	157	260,3
20	CuPb-1423-1333-0.90	6,98	167	437,4
21	CuPb-1423-1333-1.21	7,16	167	435,7
22	CuPb-1423-533-0.41	15,91	167	440
23	CuPb-1423-533-0.59	15,21	167	439
24	CuPb-1423-533-1.36	14,84	167	434,9
25	CuPb-1423-133-1.19	32,66	167	435,8
26	CuPb-1423-133-0.40	33,03	167	440
27	CuPb-1423-80-0.36	52,04	167	440,3
28	CuPb-1423-80-0.73	38,75	167	438,3
29	CuPb-1423-80-1.12	40,23	167	436,2
30	CuPb-1423-27-0.28	55,18	167	440,7
31	CuPb-1423-27-0.63	55,54	167	438,8
32	CuPb-1423-27-1.43	55,18	167	434,5
33	CuPb-1423-8-0.063	60,71	167	441,9
34	CuPb-1423-8-0.49	67,35	167	439,6
35	CuPb-1423-8-0.103	60,53	167	441,6
36	CuPb-1473-1333-0.038	13,29	178	722,7
37	CuPb-1473-1333-1.45	13,70	178	707,6
38	CuPb-1473-1333-1.95	14,28	178	702,3
39	CuPb-1473-533-0.37	19,10	178	719,2
40	CuPb-1473-533-0.63	19,10	178	716,4

cd. tabeli 4.2

Lp.	Symbol doświadczenia	Współczynnik przenikania masy, $k \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, $\beta_c \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Stała szybkości parowania, $k_e \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$
41	CuPb-1473-533-0.81	20,58	178	714,5
42	CuPb-1473-133-0.52	39,12	178	717,6
43	CuPb-1473-133-0.79	40,98	178	714,7
44	CuPb-1473-133-0.49	42,09	178	717,9
45	CuPb-1473-133-0.086	48,02	178	722,2
46	CuPb-1473-133-1.24	38,44	178	709,9
47	CuPb-1473-80-0.43	54,14	178	718,5
48	CuPb-1473-80-1.01	55,25	178	712,3
49	CuPb-1473-80-1.46	52,84	178	707,5
50	CuPb-1473-27-0.62	70,09	178	716,5
51	CuPb-1473-27-0.98	68,42	178	712,6
52	CuPb-1473-27-1.56	68,05	178	706,4
53	CuPb-1473-8-0.022	82,14	178	722,9
54	CuPb-1473-8-0.19	82,14	178	721,1
55	CuPb-1473-8-0.013	74,72	178	723
56	CuPb-1473-8-1.19	71,57	178	710,4
57	CuPb-1473-8-0.98	76,76	178	712,6
58	CuPb-1523-1333-0.78	13,32	188	1128
59	CuPb-1523-1333-1.27	12,76	188	1118,4
60	CuPb-1523-533-0.16	19,25	188	1140,2
61	CuPb-1523-533-0.43	21,10	188	1134,9
62	CuPb-1523-533-0.76	19,62	188	1128,4
63	CuPb-1523-133-1.12	43,36	188	1121,3
64	CuPb-1523-133-0.56	45,04	188	1132,3
65	CuPb-1523-80-0.51	64,47	188	1133,3
66	CuPb-1523-80-0.93	65,97	188	1125,1
67	CuPb-1523-80-1.78	68,59	188	1108,3
68	CuPb-1523-27-0.19	80,36	188	1139,6
69	CuPb-1523-27-0.29	84,47	188	1137,7
70	CuPb-1523-27-0.76	78,30	188	1128,4
71	CuPb-1523-8-0.98	92,51	188	1124,1
72	CuPb-1523-8-1.13	94,56	188	1121,1
73	CuPb-1523-8-1.58	91,57	188	1112,3
74	CuPb-1523-8-0.43	90,08	188	1134,9
75	CuPb-1523-8-0.28	96,99	188	1137,9
76	CuPb-1523-8-0.11	91,01	188	1141,2

Tabela 4.3

Współczynniki przenikania i wnikania masy ołowiu w fazie ciekłej oraz stała szybkości parowania ołowiu (seria badawcza Cu blister, $F/V = 12{,}34 \div 12{,}56\ m^{-1}$)

Lp.	Symbol doświadczenia	Współczynnik przenikania masy, $k \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, $\beta_c \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Stała szybkości parowania, $k_e \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$
1	Cu_{blI}-1423-1333	6,38	167	388,1
2	Cu_{blI}-1423-533	14,76	167	388,1
3	Cu_{blI}-1423-133	22,33	167	388,1
4	Cu_{blI}-1423-80	39,12	167	388,1
5	Cu_{blI}-1423-27	62,37	167	388,1
6	Cu_{blI}-1423-8	71,41	167	388,1
7	Cu_{blI}-1473-1333	8,17	178	642,9
8	Cu_{blI}-1473-533	22,10	178	642,9
9	Cu_{blI}-1473-133	26,93	178	642,9
10	Cu_{blI}-1473-80	48,84	178	642,9
11	Cu_{blI}-1473-27	70,75	178	642,9
12	Cu_{blI}-1473-8	73,54	178	642,9
13	Cu_{blI}-1523-1333	14,15	188	1028,9
14	Cu_{blI}-1523-533	25,60	188	1028,9
15	Cu_{blI}-1523-133	66,90	188	1028,9
16	Cu_{blI}-1523-80	72,51	188	1028,9
17	Cu_{blI}-1523-27	80,73	188	1028,9
18	Cu_{blI}-1523-8	80,17	188	1028,9
19	Cu_{blII}-1423-1333	6,51	167	384,3
20	Cu_{blII}-1423-533	14,65	167	384,3
21	Cu_{blII}-1423-133	18,82	167	384,3
22	Cu_{blII}-1423-80	44,10	167	384,3
23	Cu_{blII}-1423-27	63,85	167	384,3
24	Cu_{blII}-1423-8	72,15	167	384,3
25	Cu_{blII}-1473-1333	9,68	178	637
26	Cu_{blII}-1473-533	21,17	178	637
27	Cu_{blII}-1473-133	28,04	178	637
28	Cu_{blII}-1473-80	52,00	178	637
29	Cu_{blII}-1473-27	72,05	178	637
30	Cu_{blII}-1473-8	75,03	178	637
31	Cu_{blII}-1523-1333	14,05	188	1020,3
32	Cu_{blII}-1523-533	25,60	188	1020,3
33	Cu_{blII}-1523-133	58,49	188	1020,3
34	Cu_{blII}-1523-80	69,33	188	1020,3
35	Cu_{blII}-1523-27	78,30	188	1020,3
36	Cu_{blII}-1523-8	82,41	188	1020,3

Tabela 4.4

Współczynniki przenikania i wnikania masy antymonu w fazie ciekłej oraz stała szybkości parowania antymonu (seria badawcza Cu blister, $F/V = 12{,}34 \div 12{,}56\ m^{-1}$)

Lp.	Symbol doświadczenia	Współczynnik przenikania masy, $k \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, $\beta_c \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Stała szybkości parowania, $k_e \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$
1	Cu_{blI}-1423-1333	2,13	62,5	0,71
2	Cu_{blI}-1423-533	5,93	62,5	0,71
3	Cu_{blI}-1423-133	12,47	62,5	0,71
4	Cu_{blI}-1423-80	12,87	62,5	0,71
5	Cu_{blI}-1423-27	13,61	62,5	0,71
6	Cu_{blI}-1423-8	14,45	62,5	0,71
7	Cu_{blI}-1473-1333	4,25	70,5	1,49
8	Cu_{blI}-1473-533	9,08	70,5	1,49
9	Cu_{blI}-1473-133	13,97	70,5	1,49
10	Cu_{blI}-1473-80	15,52	70,5	1,49
11	Cu_{blI}-1473-27	17,43	70,5	1,49
12	Cu_{blI}-1473-8	17,91	70,5	1,49
13	Cu_{blI}-1523-1333	4,77	77,1	2,99
14	Cu_{blI}-1523-533	9,97	77,1	2,99
15	Cu_{blI}-1523-133	16,19	77,1	2,99
16	Cu_{blI}-1523-80	16,90	77,1	2,99
17	Cu_{blI}-1523-27	20,21	77,1	2,99
18	Cu_{blI}-1523-8	20,40	77,1	2,99
19	Cu_{blII}-1423-1333	2,85	62,5	0,71
20	Cu_{blII}-1423-533	5,49	62,5	0,71
21	Cu_{blII}-1423-133	10,84	62,5	0,71
22	Cu_{blII}-1423-80	12,95	62,5	0,71
23	Cu_{blII}-1423-27	14,12	62,5	0,71
24	Cu_{blII}-1423-8	13,90	62,5	0,71
25	Cu_{blII}-1473-1333	4,52	70,5	1,49
26	Cu_{blII}-1473-533	8,14	70,5	1,49
27	Cu_{blII}-1473-133	12,74	70,5	1,49
28	Cu_{blII}-1473-80	14,90	70,5	1,49
29	Cu_{blII}-1473-27	17,66	70,5	1,49
30	Cu_{blII}-1473-8	17,59	70,5	1,49
31	Cu_{blII}-1523-1333	5,14	77,1	2,98
32	Cu_{blII}-1523-533	10,41	77,1	2,98
33	Cu_{blII}-1523-133	15,55	77,1	2,98
34	Cu_{blII}-1523-80	17,49	77,1	2,98
35	Cu_{blII}-1523-27	19,82	77,1	2,98
36	Cu_{blII}-1523-8	21,36	77,1	2,98

Tabela 4.5

Współczynniki przenikania i wnikania masy ołowiu w fazie ciekłej oraz stała szybkości parowania ołowiu (seria badawcza Cu blister, $F/V = 8{,}68 \div 8{,}90\ m^{-1}$)

Lp.	Symbol doświadczenia	Współczynnik przenikania masy, $k \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, $\beta_c \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Stała szybkości parowania, $k_e \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$
1	Cu_{bl}-1473-133	27,8	178	642,9
2	Cu_{bl}-1473-8	72,4	178	642,9
3	Cu_{bl}-1523-133	75,5	188	1028,9
4	Cu_{bl}-1523-8	85,1	188	1028,9

Tabela 4.6

Współczynniki przenikania i wnikania masy antymonu w fazie ciekłej oraz stała szybkości parowania antymonu (seria badawcza Cu blister, $F/V = 8{,}68 \div 8{,}90\ m^{-1}$)

Lp.	Symbol doświadczenia	Współczynnik przenikania masy, $k \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, $\beta_c \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Stała szybkości parowania, $k_e \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$
1	Cu_{bl}-1473-133	17,3	70,5	1,49
2	Cu_{bl}-1473-8	23,7	70,5	1,49
3	Cu_{bl}–1523-133	21,7	77,1	2,99
4	Cu_{bl}-1523-8	31,5	77,1	2,99

4.3. Wyznaczenie stałej szybkości parowania

Badania Knudsena, Langmuira i Hertza [56÷58] doprowadziły do wyznaczenia równania na maksymalny strumień masy składnika odparowującego z powierzchni międzyfazowej do fazy gazowej. Równanie to ma postać:

$$G_i = \frac{\alpha \cdot p_i}{\sqrt{2\pi RTM_i}} \tag{4.17}$$

gdzie: G_i – maksymalny strumień parującego składnika i, $mol \cdot m^{-2}s^{-1}$,
α – stała odparowania,
p_i – równowagowe ciśnienie cząstkowe składnika nad ciekłym roztworem metalicznym, Pa.

Wiedząc, że zgodnie z prawem Raoulta:

$$p_i = p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot X_i \tag{4.18}$$

i zakładając, że

$$X_i = \frac{M_p}{\rho_p} \cdot C_{Mi} \tag{4.19}$$

gdzie: p_i^0 – prężność równowagowa składnika „i" nad czystą kąpielą, Pa,
γ_i – współczynnik aktywności składnika „i" w roztworze,
M_p – masa molowa metalu podstawowego, $g \cdot mol^{-1}$,
ρ_p – gęstość metalu podstawowego, $g \cdot m^{-3}$,
X_i – ułamek molowy składnika „i" w roztworze,
C_{Mi} – stężenie metalu odparowującego z objętości kąpieli metalowej, $mol \cdot m^{-3}$.

Po podstawieniu (4.18) i (4.19) do (4.17) otrzymamy:

$$G_i = \frac{\alpha \cdot p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot M_p}{\rho_p \sqrt{2\pi \cdot R \cdot T \cdot M_i}} \cdot C_{Mi} \tag{4.20}$$

lub

$$G_i = k_e \cdot C_{Mi} \tag{4.21}$$

gdzie: k_e – stała szybkości odparowania zwana także współczynnikiem transportu masy procesu parowania, $m \cdot s^{-1}$.

W celu wyznaczenia współczynnika k_e z równania (4.21) przyjęto, że współczynnik α jest równy 1 [47].

Wartości stałej szybkości procesu parowania badanego procesu parowania wyznaczone w oparciu o równanie (4.21) przedstawiono w tabelach 4.2 do 4.6.

4.4. Oszacowanie oporu transportu masy w fazie gazowej

Żaden ze znanych modeli hydrodynamicznych stosowanych do opisu transportu masy w fazie gazowej nie pozwala na wyznaczenie współczynnika wnikania masy β_g dla stosowanego w badaniach układu pomiarowego. Podobnie brak jest w literaturze równań kryterialnych umożliwiających w sposób prawidłowy wyznaczenie tego współczynnika. Z tego też powodu zrezygnowano w pracy z oszacowania wartości współczynnika wnikania masy w fazie gazowej. Przyjmując jednakże, iż stosunek n/β_g z równania (4.2) stanowi rzeczywisty opór transportu masy w fazie gazowej, oszacowano wartość tego oporu zgodnie z zależnością:

$$\frac{n}{\beta_g} = \beta'_g = \frac{1}{k} - \frac{1}{\beta_c} - \frac{1}{k_e} \tag{4.22}$$

W dalszej części pracy w celu określenia wielkości oporu transportu masy w fazie gazowej (n/β_g) przyjęto oznaczenie β'_g.

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

5.1. Badania szybkości usuwania ołowiu z ciekłych stopów Cu-Pb

W celu dokonania analizy kinetycznej procesu usuwania ołowiu ze stopów Cu–Pb przeprowadzono badania rafinacji próżniowej tych stopów w zakresie ciśnień od 8 do 1333 Pa i temperatur 1373÷1523 K. Uzyskane wyniki posłużyły do wyznaczenia doświadczalnego współczynnika przenikania masy k, a więc podstawowego parametru kinetycznego charakteryzującego badany proces. Jednocześnie wyznaczono wartości współczynników wnikania masy w fazie ciekłej β_c i stałą szybkości parowania k_e. Pozwoliło to na oszacowanie oporów poszczególnych etapów cząstkowych badanego procesu.

Na podstawie danych zawartych w tabeli 3.4 można stwierdzić, że w całym obszarze badawczym zmiana stężenia ołowiu w trakcie próżniowego przetopu indukcyjnego stopów Cu–Pb daje się opisać równaniem reakcji chemicznej I rzędu. Świadczy o tym liniowa zależność zmian stężenia ołowiu w ciekłym stopie ($\log C_t/C_0$) w funkcji czasu trwania procesu. Dla wszystkich doświadczeń otrzymano współczynniki korelacji liniowej powyżej 0,90.

Analizując wpływ ciśnienia i temperatury na szybkość usuwania ołowiu ze stopów Cu–Pb można stwierdzić, że przy wzroście temperatur od 1373 K do 1523 K i obniżeniu ciśnienia w układzie od 1333 do 8 pascali, współczynnik przenikania masy ołowiu wzrasta 28–krotnie przy jednoczesnym wzroście stopnia usunięcia ołowiu od 6 do 90%. Obrazują to dane zawarte w tabelach 3.4 i 4.2 oraz na rysunku 3.18.

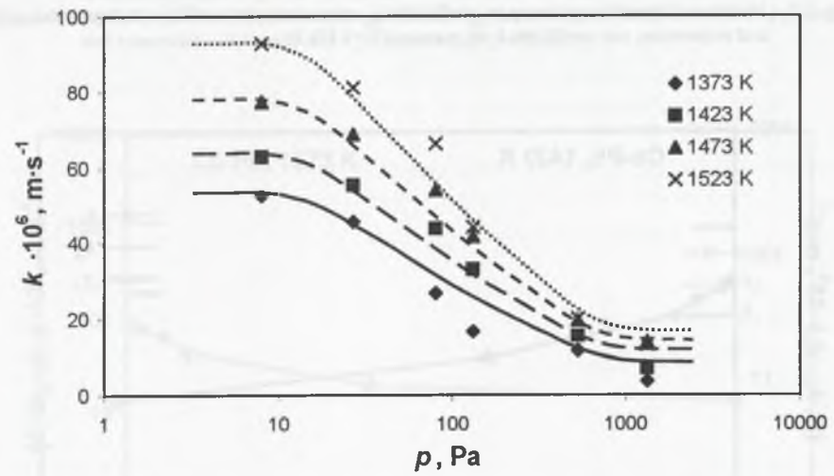
Uzyskane wartości doświadczalnych współczynników przenikania masy rzędu $3\cdot10^{-6}$ do $1\cdot10^{-4}$ m·s^{-1} są w dobrej zgodności z wartościami współczynników przenikania masy podawanymi przez innych autorów badających proces odparowania zanieczyszczeń metalicznych z ciekłych stopów metali w warunkach obniżonego ciśnienia (tab. 5.1).

Analiza otrzymanych doświadczalnych współczynników przenikania masy wykazuje znaczny wpływ ciśnienia na przebieg badanego procesu odparowania ołowiu. Stwierdzono, iż w zakresie ciśnień powyżej 100 Pa wartość współczynnika przenikania masy ulega nieznacznej zmianie wraz ze zmianą ciśnienia w układzie. Przy obniżaniu ciśnienia od 100 do 20 Pa następuje znaczny wzrost jego wartości, a dla ciśnień poniżej 20 Pa jego wartość ustala się na zbliżonym poziomie. Obrazują to dane przedstawione na rysunku 5.1.

Tabela 5.1

Wartości doświadczalnych współczynników przenikania masy

Lp.	Metal podstawowy	Pierwiastek odparowujący	Zakres temperatur, K	Zakres ciśnień, Pa	Współczynnik przenikania masy k, m·s^{-1}	Autor
1	Fe	Mn	1873	0,1÷1,0	$8,4\cdot10^{-5}$	Ohno [5, 16]
2	Fe	Cu	1873	0,1÷1,0	$4,8\cdot10^{-5}$	
3	Fe	Sn	1873	0,1÷1,0	$2,3\cdot10^{-5}$	
4	Fe	Cr	1873	0,1÷1,0	$2,1\cdot10^{-5}$	
5	Cu	Bi	1423÷1623	8,0÷13,0	$1,0\div3,0\cdot10^{-5}$	Obzerk, Guthrie [17, 18]
6	Cu	Pb	1423÷1623	8,0÷13,0	$1,5\div4,5\cdot10^{-5}$	
7	Cu	Bi	1473÷1573	0,1÷1,0	$0,8\div3,0\cdot10^{-4}$	Ohno [5, 16]
8	Cu	Pb	1473÷1573	0,1÷1,0	$1,0\div3,0\cdot10^{-4}$	
9	Cu	Bi	1445÷1578	3,0÷27,0	$0,2\div1,7\cdot10^{-4}$	Harris [3, 4]
10	Cu	As	1445÷1578	3,0÷27,0	$0,2\div4,0\cdot10^{-5}$	
11	Cu	Bi	1530÷1740	7,0÷125,0	$1,2\div1,8\cdot10^{-4}$	Danovitch [13]
12	Cu	Pb	1373÷1523	8,0÷1333,0	$3,0\div9,0\cdot10^{-5}$	prezentowana praca



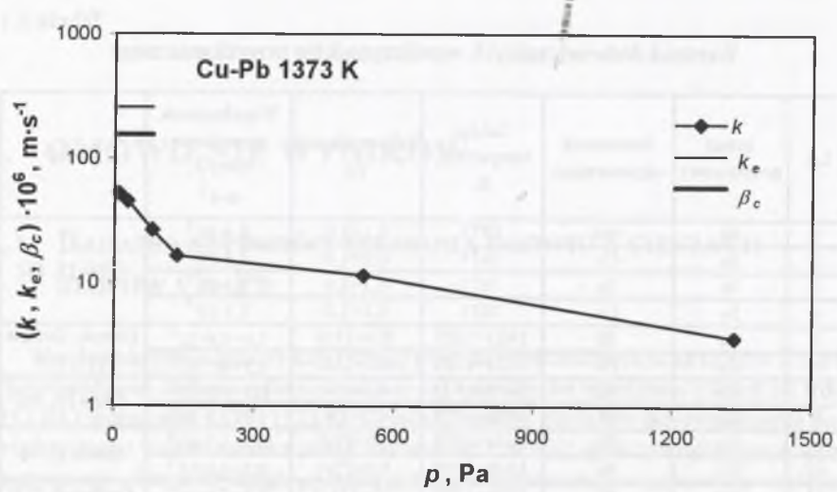
Rys. 5.1. Zmiany współczynnika przenikania masy ołowiu uzyskane w próbach rafinacji próżniowej stopów Cu–Pb

Fig. 5.1. Variation of overall mass transport coefficient for lead dissolved in copper melts vs temperature and pressure

Uzyskane wartości współczynników przenikania masy k i współczynników β_c, i k_e układają się dla wszystkich doświadczeń w następującym szeregu:

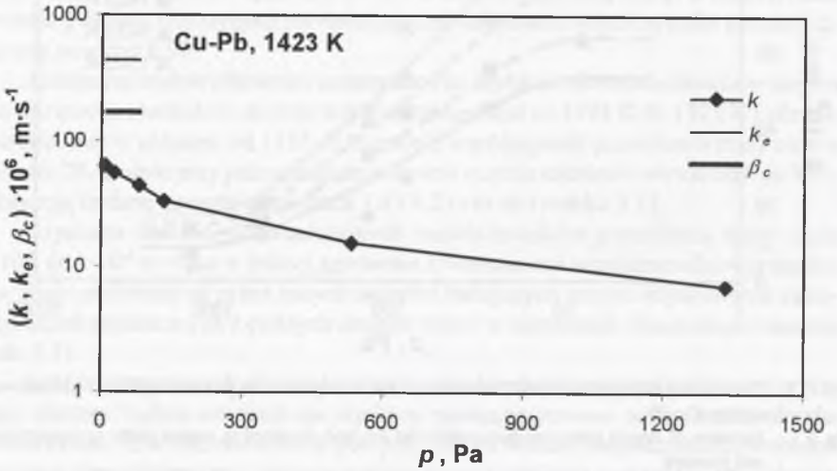
$$k_{Pb} < \beta_c < k_e \tag{5.1}$$

Obrazują to wykresy przedstawione na rysunkach 5.2÷5.5.



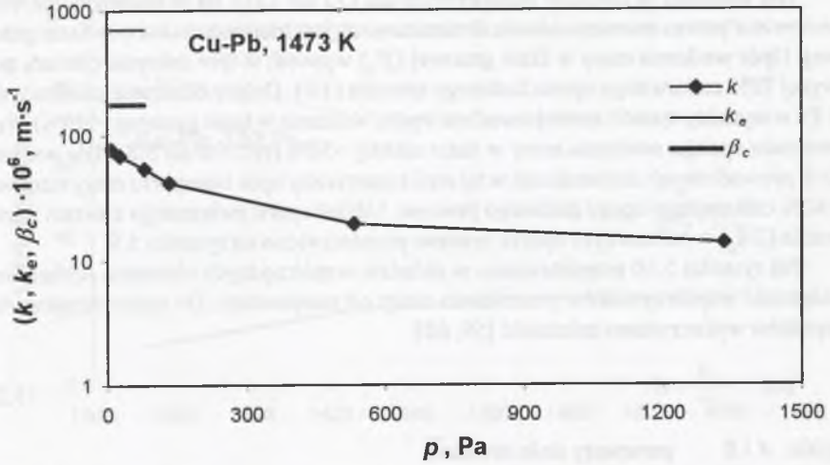
Rys. 5.2. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1373 K)

Fig. 5.2. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1373 K)



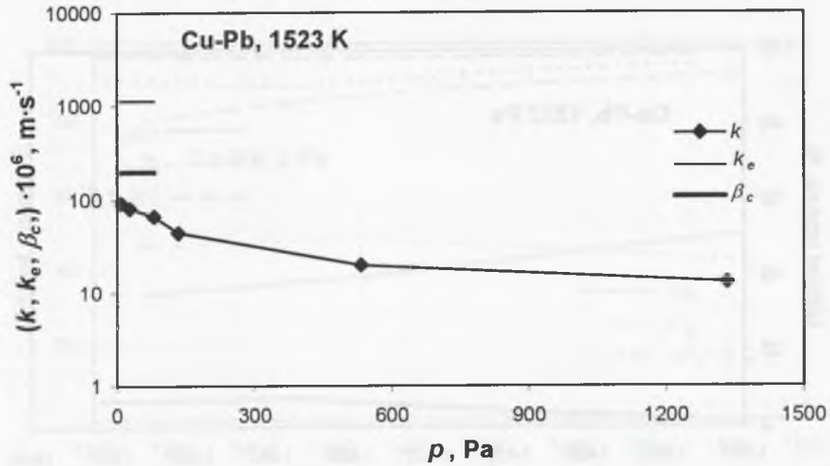
Rys. 5.3. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1423 K)

Fig. 5.3. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1423 K)



Rys. 5.4. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1473 K)

Fig. 5.4. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1473 K)



Rys. 5.5. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1523 K)

Fig. 5.5. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1573 K)

Dla ciśnienia w układzie pomiarowym od 133 do 1333 Pa w badanym zakresie temperatur proces usuwania ołowiu determinowany jest transportem masy w fazie gazowej. Opór wnikania masy w fazie gazowej (β'_g) wynosił, w tym zakresie ciśnień, powyżej 70% całkowitego oporu badanego procesu ($1/k$). Dalsze obniżanie ciśnienia do 8 Pa w wyraźny sposób zmniejsza udział oporu wnikania w fazie gazowej (<40%) przy wzroście oporów wnikania masy w fazie ciekłej >50% (rys. 5.6 do 5.8). Dla wszystkich prowadzonych doświadczeń w tej serii sumaryczny opór transportu masy stanowił >80% całkowitego oporu badanego procesu. Udział oporu związanego z aktem parowania ($1/k_e$) w całkowitym oporze procesu przedstawiono na rysunku 5.9.

Na rysunku 5.10 przedstawiono w układzie współrzędnych równania Arrheniusa zależność współczynników przenikania masy od temperatury. Do opisu uzyskanych wyników wykorzystano zależność [59, 60]:

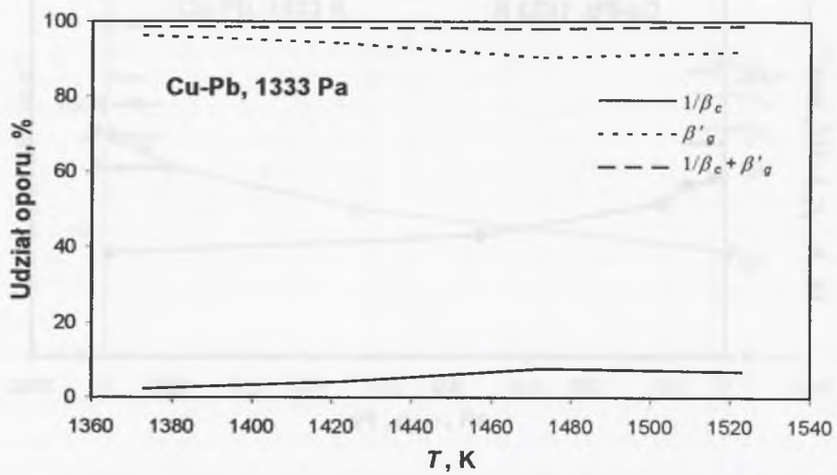
$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \tag{5.2}$$

gdzie: A i B – parametry stałe równania.

Ten sposób opisu wyników pozwolił na wyznaczenie energii aktywacji badanego procesu parowania z zależności:

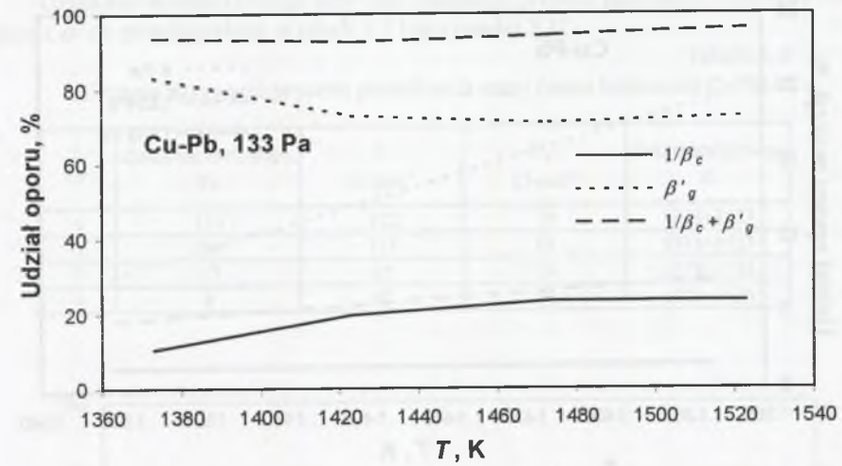
$$E = R \cdot [A \pm S(A)] \tag{5.3}$$

gdzie: E – energia aktywacji procesu, $J \cdot mol^{-1}$,
R – stała gazowa: 8,314 $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$,
$S(A)$ – błąd standardowy parametru A równania (5.2).



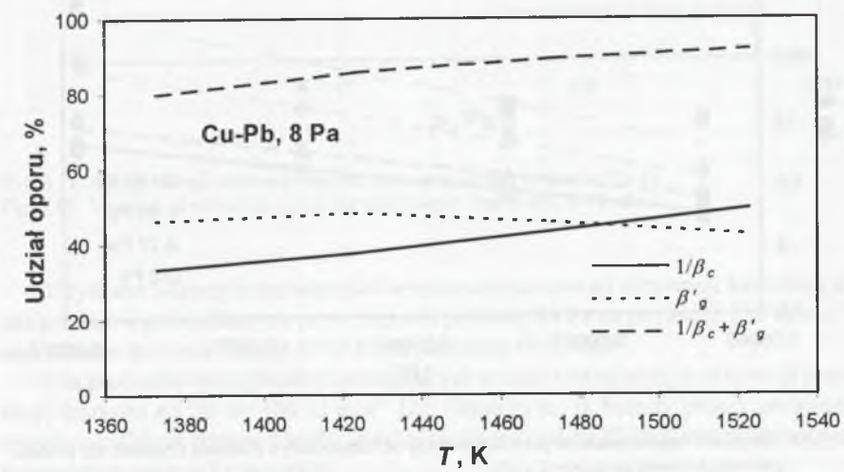
Rys. 5.6. Udział oporu w fazie gazowej (β'_g), oporu w fazie ciekłej ($1/\beta_c$) i sumarycznego oporu transportu masy ($1/\beta_c + \beta'_g$) w całkowitym oporze procesu parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb (próby prowadzone przy ciśnieniu 1333 Pa)

Fig. 5.6. Participation of resistance in gas phase (β'_g), resistance in liquid phase ($1/\beta_c$) and summary mass transport resistance ($1/\beta_c + \beta'_g$) in overall resistance of evaporation lead from Cu–Pb alloys (at pressure – 1333 Pa)



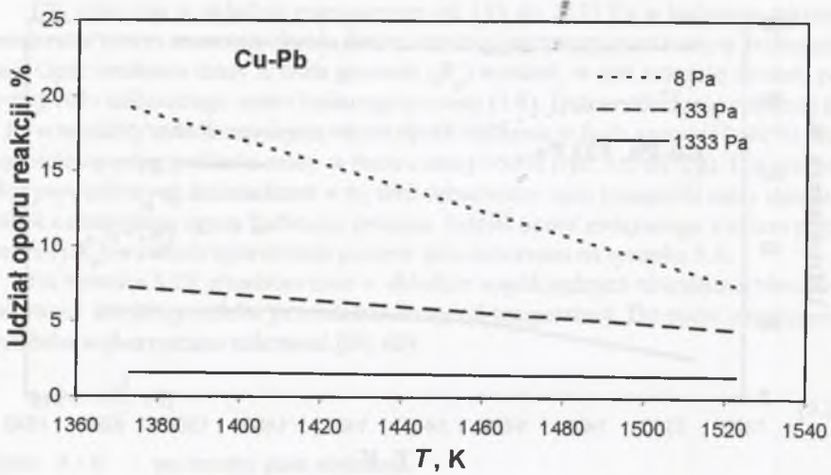
Rys. 5.7. Udział oporu w fazie gazowej (β'_g), oporu w fazie ciekłej ($1/\beta_c$) i sumarycznego oporu transportu masy ($1/\beta_c + \beta'_g$) w całkowitym oporze procesu parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb (próby prowadzone przy ciśnieniu 133 Pa)

Fig. 5.7. Participation of resistance in gas phase (β'_g), resistance in liquid phase ($1/\beta_c$) and summary mass transport resistance ($1/\beta_c + \beta'_g$) in overall resistance of evaporation lead from Cu–Pb alloys (at pressure – 133 Pa)

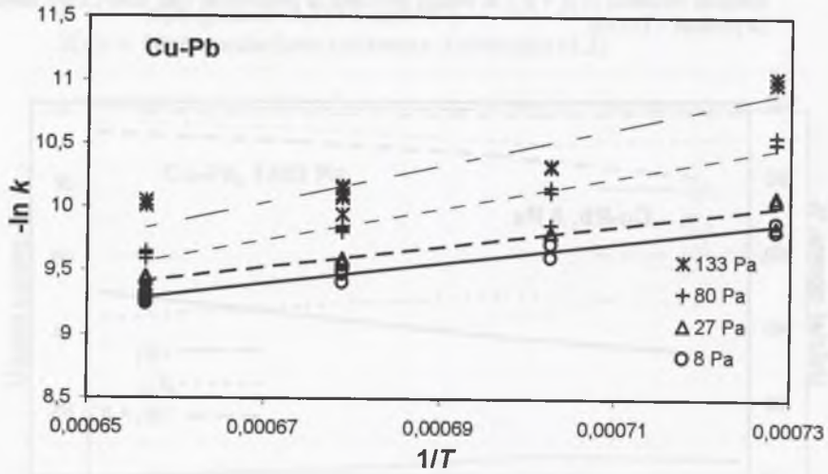


Rys. 5.8. Udział oporu w fazie gazowej (β'_g), oporu w fazie ciekłej ($1/\beta_c$) i sumarycznego oporu transportu masy ($1/\beta_c + \beta'_g$) w całkowitym oporze procesu parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb (próby prowadzone przy ciśnieniu 8 Pa)

Fig. 5.8. Participation of resistance in gas phase (β'_g), resistance in liquid phase ($1/\beta_c$) and summary mass transport resistance ($1/\beta_c + \beta'_g$) in overall resistance of evaporation lead from Cu–Pb alloys (at pressure – 8 Pa)



Rys. 5.9. Udział oporu aktu parowania w całkowitym oporze procesu parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb
Fig. 5.9. Participation of evaporation resistance in overall resistance of evaporation lead from Cu–Pb alloys



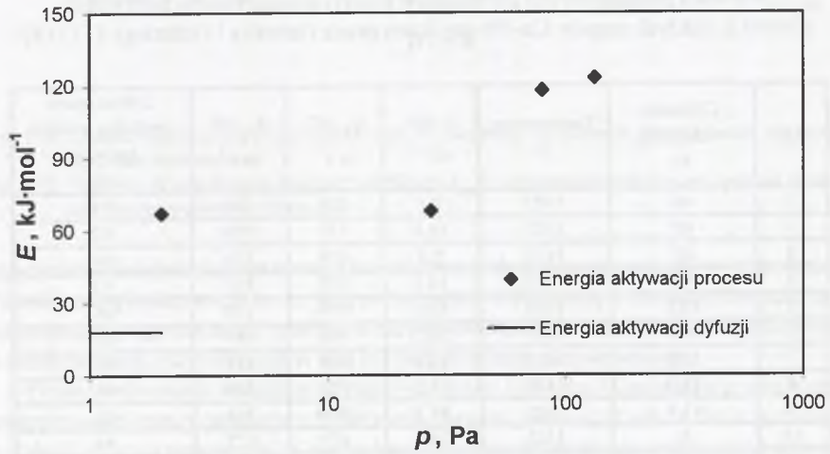
Rys. 5.10. Zależności współczynników przenikania masy od temperatury i ciśnienia uzyskane dla procesu parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb
Fig. 5.10. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb} vs. temperature and pressure for vaporisation lead from Cu–Pb alloys

Uzyskane wartości energii aktywacji badanego procesu parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb przedstawiono w tabeli 5.2 i na rysunku 5.11.

Tabela 5.2

Energia aktywacji procesu przenikania masy (seria badawcza CuPb)

Lp.	Ciśnienie w układzie, Pa	E, kJ·mol^{-1}	E_D, kJ·mol^{-1}	Zakres temperatur, K
1	133	122	18	1373÷1523
2	80	118	18	1373÷1523
3	27	68	18	1373÷1523
4	8	67	18	1373÷1523



Rys. 5.11. Zmiana energii aktywacji procesu parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb
Fig. 5.11. Variation of activation energy for vaporisation lead from Cu–Pb alloys

Uzyskane bezwzględne wartości wyznaczonych energii aktywacji kształtują się dla procesów prowadzonych przy ciśnieniu powyżej 80 Pa na poziomie 120 kJ·mol^{-1}, natomiast w zakresie ciśnień 8÷27 Pa na poziomie 60 kJ·mol^{-1}.

Dla procesów dyfuzyjnych przebiegających w fazie ciekłej energia aktywacji przyjmuje wartości od 20 do 100 kJ·mol^{-1} [2]. Oznacza to, iż badany proces parowania ołowiu z ciekłych stopów Cu–Pb w zakresie ciśnień od 8÷27 Pa determinowany jest transportem masy w fazie ciekłej.

Dla porównania, oszacowana na podstawie wielkości współczynników dyfuzji ołowiu w ciekłej miedzi (tab. 4.1) wartość energii aktywacji dyfuzji w fazie ciekłej wynosi 18 kJ·mol^{-1} (tab. 5.2). Należy jednak zaznaczyć, że nawet w przypadku procesów charakteryzujących się w sposób ewidentny kontrolą dyfuzyjną, wartości energii akty-

wacji wyznaczone na podstawie współczynników przenikania masy nie muszą być identyczne z energią aktywacji dyfuzji. Uzależnione to jest od istniejących warunków hydrodynamicznych, które zwykle znacznie odbiegają od warunków, w jakich wyznacza się współczynniki dyfuzji.

W tabeli 5.3 zestawiono wyniki badań procesu parowania ołowiu z ciekłych stopów z miedzią uzyskane przez Ozberka i Guthriego [17, 18]. W tabeli tej oprócz wartości doświadczalnych współczynników przenikania masy i wartości oszacowanych współczynników k_e i β_c przedstawiono procentowy udział oporów wnikania w fazie gazowej w całkowitym oporze procesu. Do wyznaczenia współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej β_c wykorzystano zależność (4.12). Na rysunku 5.12 przedstawiono zmiany współczynnika przenikania masy ołowiu w zależności od ciśnienia, uzyskane zarówno w pracy własnej, jak i przez cytowanych powyżej autorów.

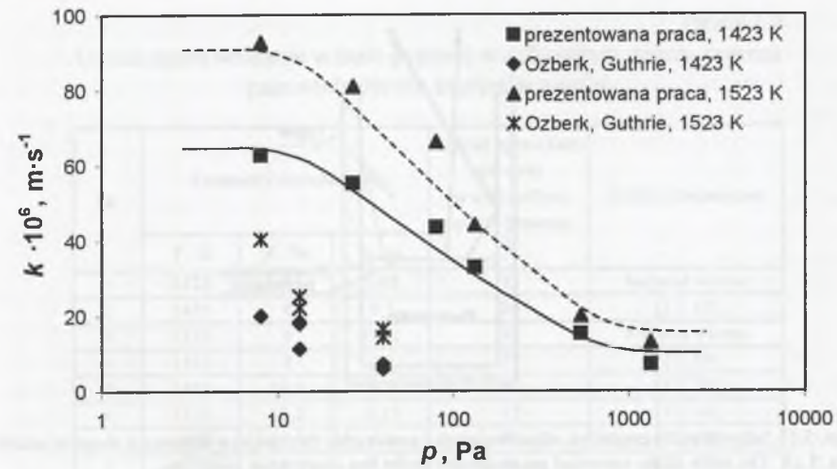
Tabela 5.3

Wartości podstawowych parametrów kinetycznych procesu parowania ołowiu z ciekłych stopów Cu–Pb uzyskane przez Ozberka i Guthriego [17, 18]

Lp.	Ciśnienie w układzie, Pa	Temperatura, K	$k \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	$k_e \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	$\beta_c \cdot 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	Udział oporu wnikania w fazie gazowej, %
1	40	1423	7,1	479	180	95
2	40	1523	16,6	975	250	92
3	40	1423	5,9	479	233	96
4	40	1523	14,3	975	197	92
5	13,3	1423	18,0	479	180	86
6	13,3	1523	22,2	975	197	83
7	13,3	1423	11,2	479	233	93
8	13,3	1523	25,2	975	250	88
9	13,3	1623	39,3	1809	238	81
10	8	1423	20,0	479	177	84
11	8	1523	40,4	975	208	77
12	8	1623	47,0	1809	238	75

Analizując dane przedstawione na rysunku 5.12 i w tabeli 5.3 można stwierdzić, że wartości współczynników przenikania masy uzyskane w badaniach własnych są wyższe niż wartości tych współczynników uzyskane przez Ozberka i Guthriego. Jednocześnie na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 5.3 widać wyraźnie, że w doświadczeniach prowadzonych przez tych autorów dla całego zakresu parametrów doświadczalnych stwierdzono ich dyfuzyjną kontrolę, a etapem limitującym szybkość procesu był transport masy w fazie gazowej.

Obliczona na podstawie danych Ozberka energia aktywacji procesu osiąga wartości z przedziału 100÷120 $kJ \cdot mol^{-1}$, a więc zbliżone do wartości uzyskanych dla doświadczeń własnych prowadzonych przy ciśnieniu powyżej 80 Pa, których etapem limitującym był transport masy w fazie gazowej. Te wartości energii aktywacji znacznie przekraczają wartość energii aktywacji dyfuzji ołowiu w ciekłej miedzi (18 $kJ \cdot mol^{-1}$). Należy pamiętać jednakże o tym, że w przypadku procesów heterogenicznych przebie-



Rys. 5.12. Zmiana współczynnika przenikania masy w zależności od ciśnienia (wyniki badań własnych oraz dane literaturowe)

Fig. 5.12. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb} vs. temperature and pressure (present results and results available in literature)

gających z udziałem fazy gazowej i kontrolowanych transportem masy w tejże fazie, wartość energii aktywacji może jedynie stanowić informację o zmianie kontroli lub etapu limitującego szybkość procesu, a nie stanowić potwierdzenia kontroli dyfuzyjnej w fazie gazowej, gdyż dyfuzja w niej nie jest procesem aktywowanym.

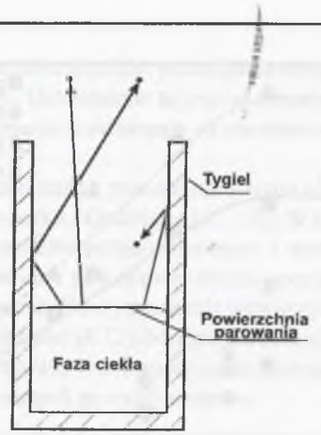
Pełne porównanie wyników uzyskanych przez Ozberka i Guthriego z wynikami prezentowanej pracy wymaga przybliżenia zjawisk zachodzących w fazie gazowej w trakcie procesu parowania. W warunkach ciśnienia normalnego cząsteczki odrywające się od powierzchni parowania zderzają się ze sobą bardzo często i długość ich drogi swobodnej wynosi około 10^{-10} m. W miarę obniżania ciśnienia w układzie obserwuje się znaczne wydłużenie drogi swobodnej, co opisuje zależność [61]:

$$\lambda = 3{,}15 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{1}{d_0^2} \cdot \frac{T}{p} \tag{5.4}$$

gdzie: λ – średnia droga swobodna, m,

d – średnica atomu lub cząsteczki, m.

W warunkach wysokiej próżni ($p < 1$ Pa), gdy spełniony jest warunek, że średnia droga swobodna jest znacznie większa od parametrów charakteryzujących geometrię obszaru próżniowego (średnica tygla czy odległość od powierzchni kondensacji) mamy do czynienia z tzw. zjawiskiem swobodnego parowania, charakteryzującym się tym, że o szybkości poruszania się cząsteczek decydują nie ich wzajemne zderzenia, lecz zderzenia z innymi powierzchniami znajdującymi się w obszarze próżniowym. Obrazuje to rysunek 5.13.



Rys. 5.13. Schemat ruchu cząsteczek odparowujących z powierzchni fazy ciekłej w warunkach wysokiej próżni
Fig. 5.13. The paths of the vaporised gas molecules under free evaporation conditions

Dla zakresów temperatury i ciśnienia, w jakich prowadzono doświadczenia tak w przypadku prezentowanej pracy jak i pracy Ozberka i Guthriego, średnie drogi swobodne obliczone z zależności (5.4) przyjmują wartości od 0,00002 do 0,0038 m (przyjęto: $d_0 = 4 \cdot 10^{-10}$ m), a więc znacznie mniejsze od parametrów charakteryzujących geometrię obszaru próżniowego. Oznacza to, że w fazie gazowej mamy do czynienia z tzw. warunkami lepkimi, w których przenoszenie cząsteczek zależy od ich prędkości i średniej drogi swobodnej, a więc ogólnie mówiąc, od dyfuzji w tej fazie.

Jak wiadomo, zgodnie z modelem Nernsta, współczynnik wnikania masy w danej fazie jest wprost proporcjonalny do współczynnika dyfuzji w tej fazie, a odwrotnie proporcjonalny do grubości warstwy granicznej, przez którą transport masy odbywa się tylko na drodze dyfuzji molekularnej. Tym samym dyfuzyjny opór tej warstwy jest równoważny oporowi rzeczywistego wnikania masy. Jeżeli założymy, że w przypadku fazy gazowej grubość warstwy granicznej rośnie wraz ze zwiększeniem się wysokości wolnej przestrzeni tygla, to zwiększenie tej ostatniej spowoduje obniżenie wartości współczynnika wnikania masy, a tym samym wzrost oporu wnikania w tej fazie.

Potwierdzeniem tego są dane przedstawione w tabeli 5.4. Zestawiono w niej udziały oporu fazy gazowej w całkowitym oporze procesu parowania ołowiu z miedzi uzyskane w badaniach własnych i w doświadczeniach Ozberka i Guthriego. Mimo iż doświadczenia, których wyniki porównano, prowadzone były przy zbliżonych parametrach fizycznych, udziały oporu fazy gazowej w całkowitym oporze procesu są znacznie zróżnicowane i kształtują się na poziomie od ok. 40 do 53% w przypadku badań własnych i od ok. 77 do 93% dla doświadczeń cytowanych powyżej autorów. Ze względu na fakt, iż w prezentowanej pracy doświadczenia prowadzono przy mniejszej wysokości wolnej przestrzeni tygla ($h \approx 0{,}02$ m) niż w przypadku doświadczeń prezentowanych autorów ($0{,}10$ m $\leq h \leq 0{,}15$ m), można stwierdzić, iż znacznie mniejsze szybkości odparowania ołowiu uzyskane przez nich wynikają z dużego oporu wnikania masy w fazie gazowej, powodowanego inną geometrią tej fazy.

Tabela 5.4

Udział oporu wnikania w fazie gazowej w całkowitym oporze procesu parowania ołowiu ze stopów miedzi

Lp.	Parametry doświadczeń			Udział oporu fazy gazowej w całkowitym oporze procesu, %	Źródło literaturowe
	T, K	p, Pa	h, m		
1	1423	8	0,02	45	badania własne
2	1423	8	0,1	84	[17, 18]
3	1523	8	0,02	42	badania własne
4	1523	8	0,1	77	[17, 18]
5	1423	13,3	0,1	86	[17, 18]
6	1423	13,3	0,15	93	[17, 18]
7	1523	13,3	0,1	83	[17, 18]
8	1523	13,3	0,15	88	[17, 18]
9	1423	27	0,02	53	badania własne
10	1523	27	0,02	49	badania własne

Znaczny wpływ geometrii fazy gazowej na szybkość odparowania domieszek z ciekłej miedzi wykazać można także poprzez porównanie wyników usuwania bizmutu uzyskanych przez Danovitcha i Ozberka z Guthriem [13, 17, 18]. Autorzy ci prowadzili proces próżniowego odbizmutowania miedzi w identycznym agregacie próżniowym, w zbliżonych warunkach temperaturowo–ciśnieniowych. Jedyna różnica dotycząca układu pomiarowego wynikała z zastosowania przez tego pierwszego tygli wypełnionych całkowicie metalem, przy stosowaniu tygli wypełnionych jedynie w połowie przez Ozberka i Guthriego. W tabeli 5.5 zestawiono uzyskane przez tych autorów wartości podstawowych parametrów kinetycznych charakteryzujących proces odparowania bizmutu z ciekłej miedzi.

Tabela 5.5

Wartości podstawowych parametrów kinetycznych procesu parowania bizmutu z ciekłej miedzi [13, 17, 18]

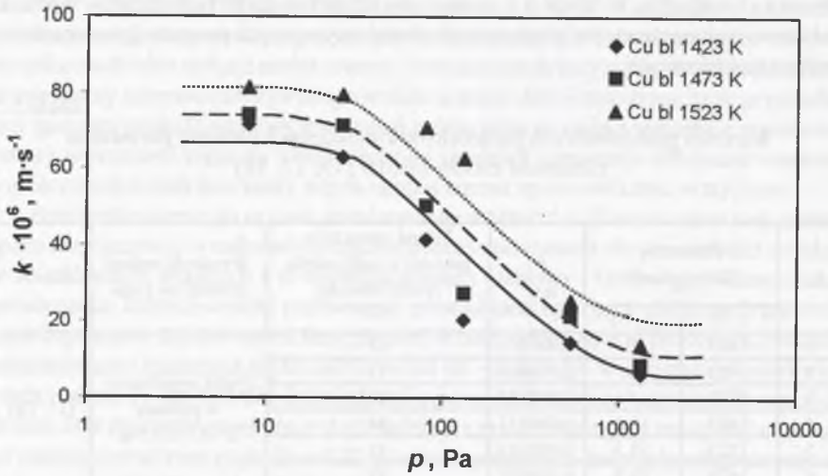
Lp.	Parametry doświadczeń		k, m·s^{-1}	Udział oporu fazy gazowej w całkowitym oporze procesu, %	Wysokość wolnej przestrzeni tygla	Źródło
	T, K	p, Pa				
1	1423	8	0,000013	81	tygiel wypełniony w połowie h=0,1÷0,15 m	[17, 18]
2	1523	8	0,000028	72		
3	1623	8	0,000031	75		
4	1423	13,3	0,000011	84		
5	1523	13,3	0,000019	83		
6	1623	13,3	0,000023	82		
7	1625	11	0,000076	41	tygiel wypełniony w całości $h \approx 0$	[13]
8	1635	11	0,00006	55		
9	1635	11	0,000062	55		

Z danych zestawionych w tabeli 5.5 wynika, iż szybkość usuwania bizmutu przy zastosowaniu tygli całkowicie wypełnionych metalem była przeszło trzykrotnie większa od szybkości uzyskanych w doświadczeniach prowadzonych z tyglem wypełnionym tylko do połowy. Jednocześnie opór wnikania w fazie gazowej stanowił odpowiednio od 40 do 55% całkowitego oporu procesu przy tyglu wypełnionym całkowicie i od 72 do 84% przy tyglu wypełnionym w połowie.

5.2. Badania szybkości usuwania ołowiu z ciekłej miedzi blister

Badania procesu usuwania ołowiu z miedzi blister prowadzono w temperaturach od 1423 do 1523 K i przy ciśnieniach od 8 do 1333 Pa. Uzyskane wyniki posłużyły do wyznaczenia doświadczalnego współczynnika przenikania masy. Jednocześnie oszacowano wartości współczynnika transportu masy w fazie ciekłej β_c i stałą szybkości parowania k_e. Posłużyło to do obliczenia wartości oporów poszczególnych etapów analizowanego procesu.

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 3.5, zmiany stężenia ołowiu w miedzi blister w trakcie procesu rafinacji próżniowej, dają się opisać równaniem reakcji chemicznej rzędu I. Wzrost temperatury od 1423 do 1523 K przy jednoczesnym obniżeniu ciśnienia w układzie od 1333 do 8 Pa powoduje zwiększenie stopnia usunięcia ołowiu z miedzi od 14 do 88%. Odpowiada to zmianie wartości współczynnika przenikania masy od $6 \cdot 10^{-6}$ m·s^{-1} do $82 \cdot 10^{-6}$ m·s^{-1}. Obrazują to dane przedstawione na rysunkach 3.19, 3.20 i 5.14.



Rys. 5.14. Zmiany współczynnika przenikania masy ołowiu uzyskane w próbach rafinacji próżniowej miedzi blister (wielkości średnie dla dwóch partii miedzi)

Fig. 5.14. Variation of overall mass transport coefficient for lead in vacuum refining copper blister (for two batches)

Uzyskane w tej serii doświadczalnej wartości współczynników przenikania masy ołowiu k oraz wartości odpowiednich współczynników β_c i k_e układają się w takim szeregu, jak w przypadku serii doświadczalnej CuPb omawianej w rozdziale 5.1.

$$k_{Pb} < \beta_c < k_e \tag{5.5}$$

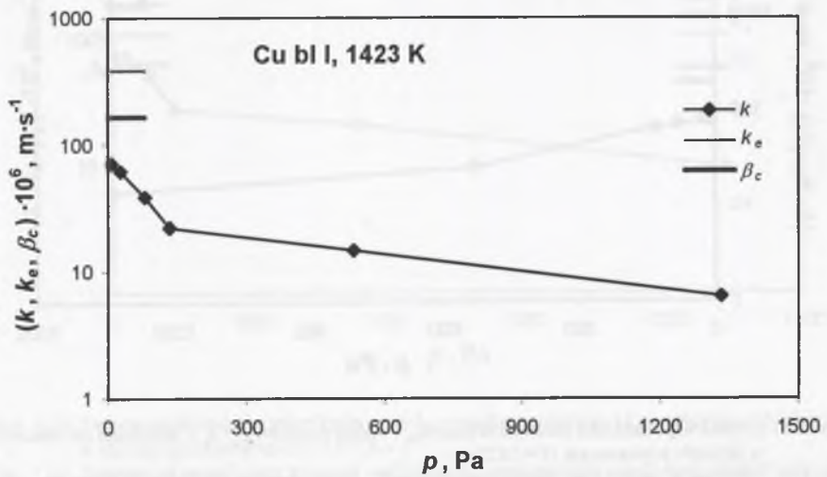
Obrazują to wykresy przedstawione na rysunkach 5.15 do 5.20.

Przy obniżeniu ciśnienia w układzie pomiarowym od 1333 Pa do 8 Pa udział oporu wnikania w fazie gazowej (β'_g) obniżał się z 94% do 40% przy jednoczesnym wzroście udziału oporu wnikania masy w fazie ciekłej ($1/\beta_c$) od 3 do 58%. Dla wszystkich doświadczeń w tej serii sumaryczny opór wnikania masy stanowił powyżej 80% całkowitego oporu procesu ($1/k$) (rys. 5.21÷5.23).

Na rysunku 5.24 przedstawiono w układzie współrzędnych równania Arrheniusa zależność współczynników przenikania masy k od temperatury, uzyskaną dla procesu parowania ołowiu z miedzi blister.

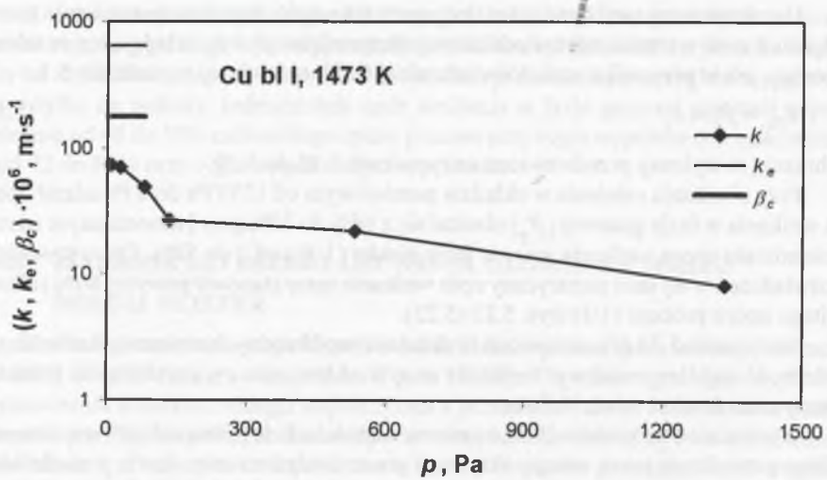
Wyznaczone z równania (5.3), oparte na wartościach doświadczalnych współczynników przenikania masy, energie aktywacji procesu odparowania ołowiu z miedzi blister przyjmują wartości z przedziału od 30 do 120 kJ·mol^{-1} (tab. 5.6).

Podobnie jak w przypadku parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb dla procesów prowadzonych przy ciśnieniach poniżej 27 Pa, wartość energii aktywacji procesu jest zbliżona do wartości aktywacji dyfuzji ołowiu w ciekłej miedzi (rys. 5.25). Jednocześnie znaczna różnica w uzyskanych wartościach energii aktywacji zarówno dla procesów realizowanych przy ciśnieniach powyżej 80 Pa, jak i poniżej 27 Pa (odpowiednio 104 kJ·mol^{-1} i 40 kJ·mol^{-1}) świadczy o tym, iż w zakresie ciśnień od 80 do 27 Pa następuje zmiana etapu limitującego badany proces. W tym przypadku mamy do czynienia ze zmianą kontroli procesu z dyfuzyjnej w fazie gazowej na dyfuzyjną w fazie ciekłej.



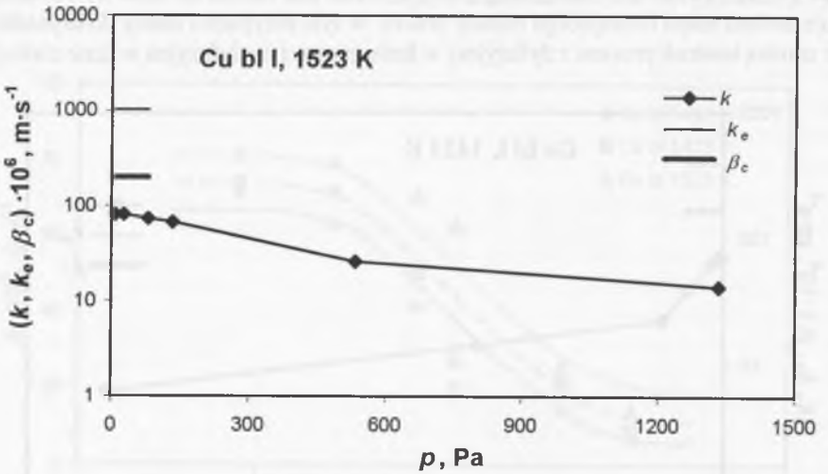
Rys. 5.15. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1423 K)

Fig. 5.15. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1423 K)



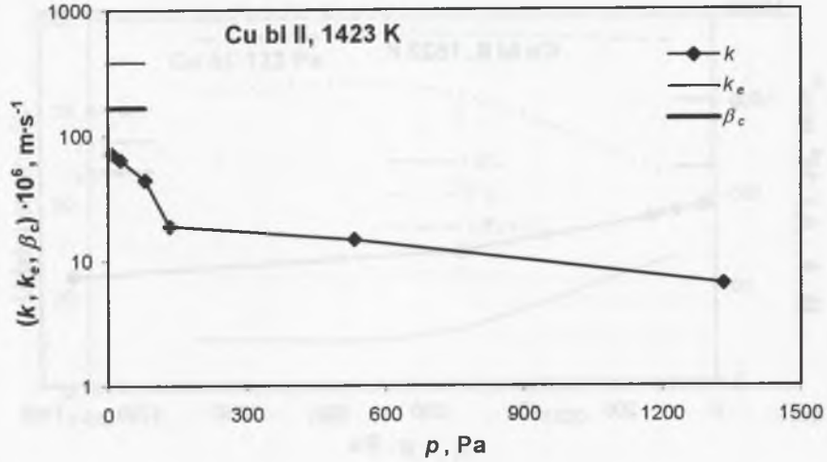
Rys. 5.16. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1473 K)

Fig. 5.16. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1473 K)



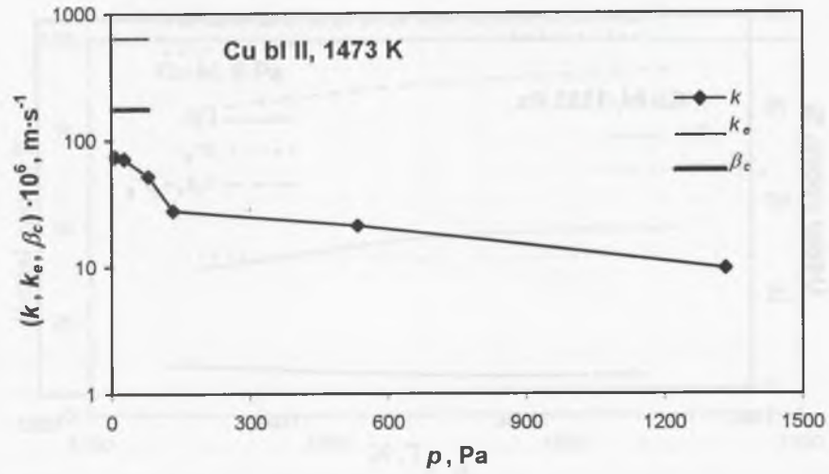
Rys. 5.17. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1523 K)

Fig. 5.17. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1523 K)



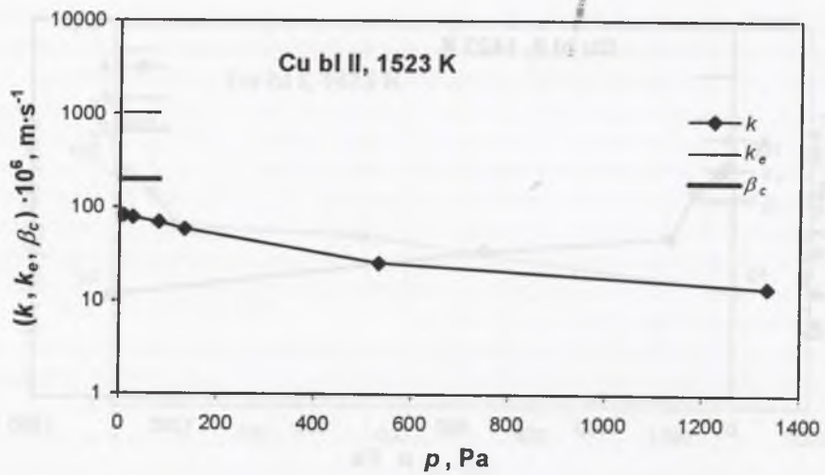
Rys. 5.18. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1423 K)

Fig. 5.18. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1423 K)



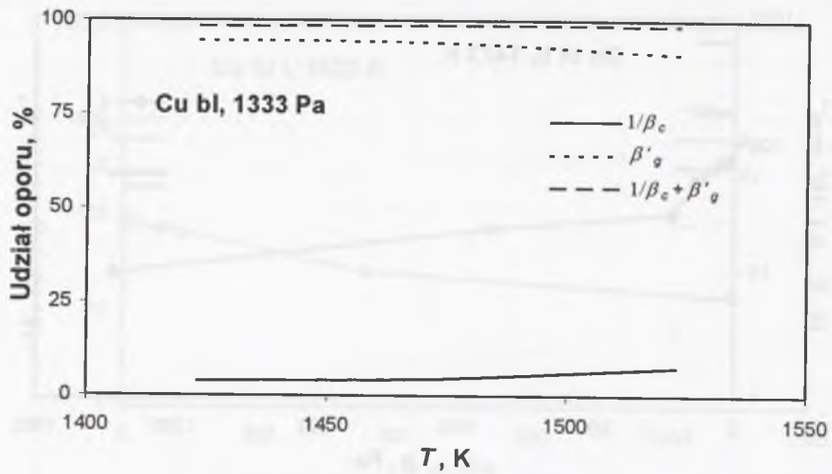
Rys. 5.19. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1473 K)

Fig. 5.19. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1473 K)



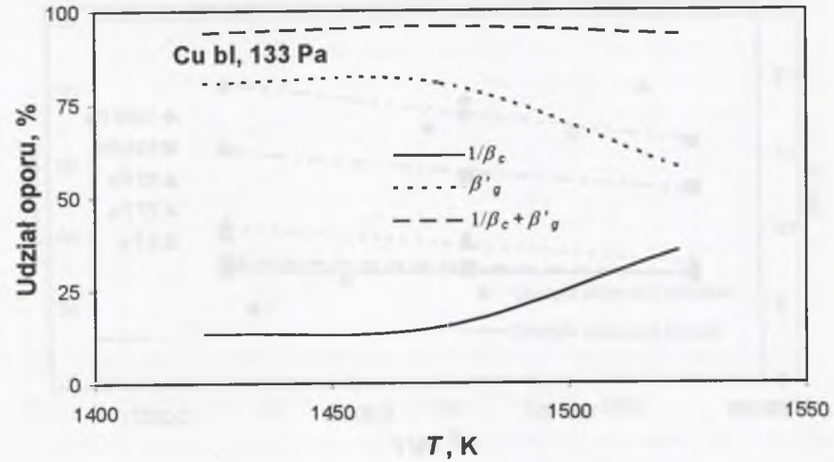
Rys. 5.20. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Pb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym (T = 1523 K)

Fig. 5.20. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure (T = 1523 K)



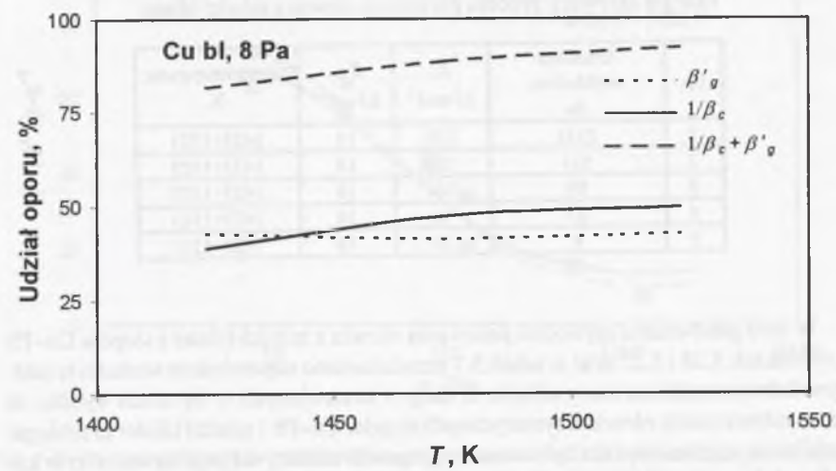
Rys. 5.21. Udział oporu wnikania w fazie gazowej (β'_g), w fazie ciekłej ($1/\beta_c$) i sumarycznego oporu transportu masy ($1/\beta_c + \beta'_g$) w całkowitym oporze procesu parowania ołowiu z miedzi blister (próby prowadzone przy ciśnieniu 1333 Pa)

Fig. 5.21. Participation of resistance in gas phase (β'_g), resistance in liquid phase ($1/\beta_c$) and summary mass transport resistance ($1/\beta_c + \beta'_g$) in overall resistance of evaporation lead from copper blister (at pressure – 1333 Pa)



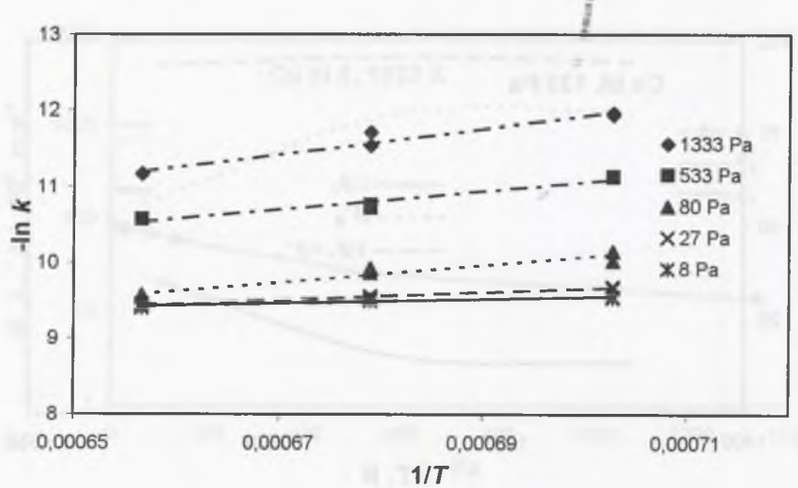
Rys. 5.22. Udział oporu wnikania w fazie gazowej (β'_g), w fazie ciekłej ($1/\beta_c$) i sumarycznego oporu transportu masy ($1/\beta_c + \beta'_g$) w całkowitym oporze procesu parowania ołowiu z miedzi blister (próby prowadzone przy ciśnieniu 133 Pa)

Fig. 5.22. Participation of resistance in gas phase (β'_g), resistance in liquid phase ($1/\beta_c$) and summary mass transport resistance ($1/\beta_c + \beta'_g$) in overall resistance of evaporation lead from copper blister (at pressure – 133 Pa)



Rys. 5.23. Udział oporu wnikania w fazie gazowej (β'_g), w fazie ciekłej ($1/\beta_c$) i sumarycznego oporu transportu masy ($1/\beta_c + \beta'_g$) w całkowitym oporze procesu parowania ołowiu z miedzi blister (próby prowadzone przy ciśnieniu 8 Pa)

Fig. 5.23. Participation of resistance in gas phase (β'_g), resistance in liquid phase ($1/\beta_c$) and summary mass transport resistance ($1/\beta_c + \beta'_g$) in overall resistance of evaporation lead from copper blister (at pressure – 8 Pa)



Rys. 5.24. Zależności współczynników przenikania masy od temperatury i ciśnienia uzyskane dla procesu parowania ołowiu z miedzi blister

Fig. 5.24. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb} vs. temperature and pressure for vaporisation lead from liquid copper blister

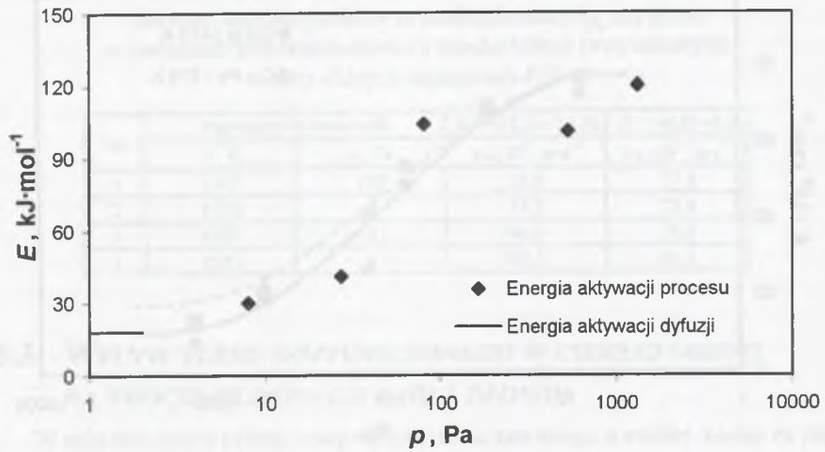
Tabela 5.6

Energia aktywacji procesu parowania ołowiu z miedzi blister

Lp.	Ciśnienie w układzie, Pa	E, kJ·mol^{-1}	E_D, kJ·mol^{-1}	Zakres temperatur, K
1	1333	120	18	1423÷1523
2	533	101	18	1423÷1523
3	80	104	18	1423÷1523
4	27	41	18	1423÷1523
5	8	30	18	1423÷1523

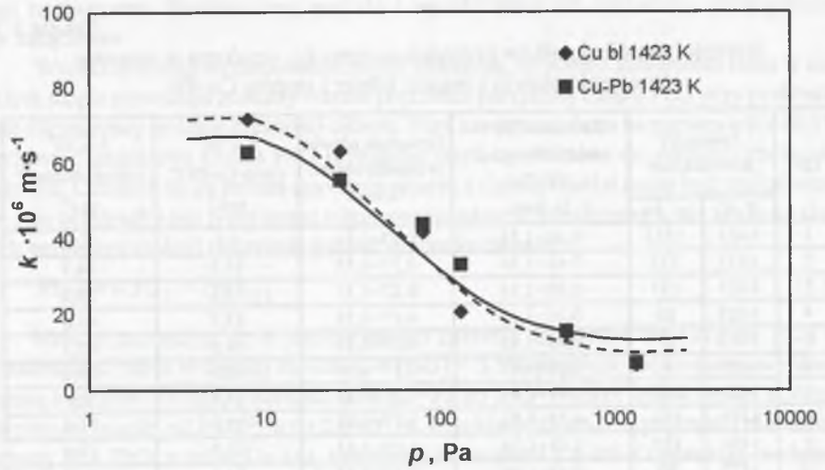
W celu porównania szybkości parowania ołowiu z miedzi blister i stopów Cu–Pb na rysunkach 5.26 i 5.27 oraz w tabeli 5.7 przedstawiono odpowiednie wartości współczynników przenikania masy ołowiu. Z danych zestawionych w tej tabeli wynika, iż proces odparowania ołowiu z syntetycznych stopów Cu–Pb i miedzi blister przebiegał ze zbliżoną szybkością i nie był w znaczący sposób zależny od jego zawartości w kąpieli metalicznej.

Analiza wyników doświadczeń w tej serii badawczej wykazuje także, iż zmiana stosunku powierzchni kąpieli metalicznej do jej objętości (F/V) nie wpływa w sposób znaczący na szybkość procesu odparowania ołowiu. Obrazują to dane zestawione w tabeli 5.8.



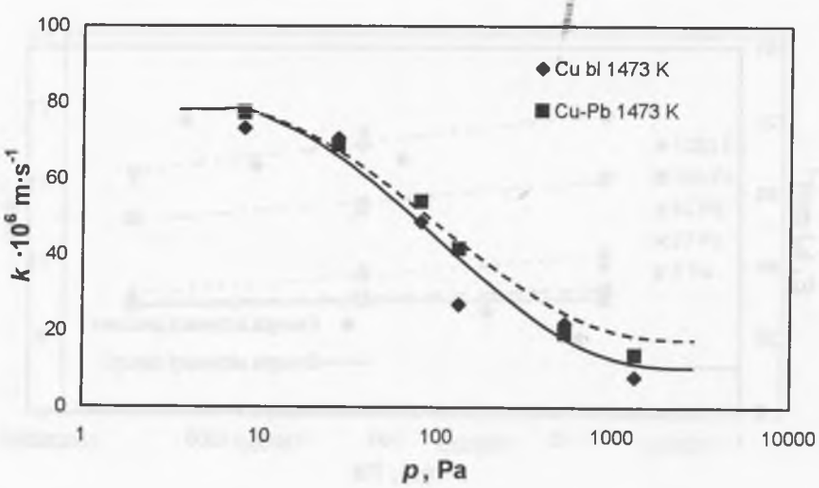
Rys. 5.25. Zmiana energii aktywacji procesu parowania ołowiu z ciekłej miedzi blister

Fig. 5.25. Variation of activation energy for vaporisation lead from liquid liquid copper blister



Rys. 5.26. Zmiany współczynnika przenikania masy k_{Pb} w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym uzyskane w procesie rafinacji miedzi blister i stopu Cu–Pb (T = 1423 K)

Fig. 5.26. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb} vs. pressure for lead vaporisation from liquid copper blister and alloy Cu–Pb (T = 1423 K)



Rys. 5.27. Zmiany współczynnika przenikania masy k_{Pb} w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym uzyskane w procesie rafinacji miedzi blister i stopu Cu–Pb (T = 1473 K)

Fig. 5.27. Variation of overall mass transport coefficient k_{Pb} vs. temperature and pressure for vaporisation lead from liquid copper blister and alloy Cu–Pb (T = 1473 K)

Tabela 5.7

Wartości współczynników przenikania masy k_{Pb} uzyskane w procesie parowania ołowiu z miedzi blister i stopów Cu–Pb

Lp.	Parametry doświadczeń		Zawartość Pb w ciekłych stopach Cu-Pb, % mas.	Zawartość ołowiu w miedzi blister, % mas.	$k_{Pb} \cdot 10^6$ (stop Cu-Pb)* m·s^{-1}	$k_{Pb} \cdot 10^6$ (miedź blister)* m·s^{-1}
	T, K	p, Pa				
1	1423	1333	0,90÷1,21	0,27÷0,33	7,1	6,4
2	1423	533	0,41÷1,36	0,27÷0,33	15,3	14,7
3	1423	133	0,40÷1,36	0,27÷0,33	32,8	20,6
4	1423	80	0,36÷1,12	0,27÷0,33	43,7	41,6
5	1423	27	0,28÷1,43	0,27÷0,33	55,3	63,1
6	1423	8	0,06÷0,49	0,27÷0,33	62,8	71,8
7	1473	1333	1,45÷1,95	0,27÷0,33	13,8	8,9
8	1473	533	0,37÷0,81	0,27÷0,33	19,6	21,6
9	1473	133	0,08÷1,24	0,27÷0,33	41,7	27,5
10	1473	80	0,43÷1,46	0,27÷0,33	54,1	50.4
11	1473	27	0,62÷1,56	0,27÷0,33	68,9	71,4
12	1473	8	0,01÷1,19	0,27÷0,33	77,5	74,3
13	1523	1333	0,78÷1,27	0,27÷0,33	13	14,1
14	1523	533	0,16÷0,76	0,27÷0,33	20	25,6
15	1523	133	0,56÷1,12	0,27÷0,33	44,2	62,7
16	1523	80	0,51÷1,78	0,27÷0,33	66,3	70,9
17	1523	27	0,19÷0,76	0,27÷0,33	81	79,5
18	1523	8	0,11÷1,58	0,27÷0,33	92,8	81,3

Tabela 5.8

Wartości współczynników przenikania masy k_{Pb} uzyskane w badaniach parowania ołowiu z miedzi blister prowadzonych przy różnych stosunkach F/V

Lp.	Parametry doświadczeń		F/V=12,34÷12,56	F/V=8,68÷8,9
	T, K	p, Pa	$k_{Pb} \cdot 10^6$, m·s^{-1}	$k_{Pb} \cdot 10^6$, m·s^{-1}
1	1473	133	26,9	27,8
2	1473	8	73,5	72,4
3	1523	133	66,9	75,5
4	1523	8	80,1	85,1

5.3. Wpływ tlenu rozpuszczonego w ciekłej miedzi na proces eliminacji z niej ołowiu

W celu dokonania pełnej oceny wpływu tlenu zawartego w ciekłej miedzi na proces eliminacji z niej ołowiu, przeprowadzono badania rafinacji próżniowej stopów Cu–Pb–O zawierających do 2% mas. ołowiu i do 0,5% mas. tlenu. Doświadczenia prowadzono w temperaturach 1473 i 1523 K i przy ciśnieniach 8 i 133 Pa. Jednocześnie dokonano analizy termodynamicznej układu trójskładnikowego Cu–Pb–O ze szczególnym uwzględnieniem określenia składu równowagowego fazy gazowej nad ciekłymi roztworami. Zastosowaną metodę i wyniki obliczeń omówiono szczegółowo w załączniku.

Wyniki obliczeń termodynamicznych pokazują, że wzrost zawartości tlenu w ciekłym stopie powoduje znaczny wzrost prężności parcjalnej tlenku PbO przy praktycznie nieznacznej zmianie prężności ołowiu. Przy zawartości tlenu na poziomie 0,4÷0,5% prężność cząstkowa tlenku PbO przyjmuje wartości zbliżone do wartości prężności ołowiu. Oznacza to, że proces usuwania ołowiu z ciekłej miedzi może być realizowany w tym przypadku nie tylko przez odparowanie ołowiu metalicznego, ale także na skutek przebiegu reakcji tworzenia gazowego tlenku ołowiu:

$$Pb_{(l)} + 0{,}5O_2 = PbO_{(g)} \tag{5.6}$$

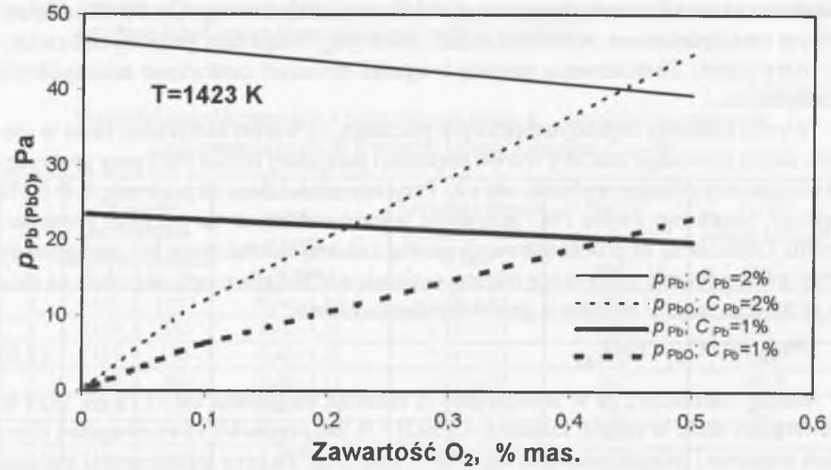
Należy zaznaczyć, że w analizowanym zakresie temperatur od 1373 do 1523 K i zawartości tlenu w ciekłej miedzi 0 < [%O] < 0,5% prężności równowagowe tlenu rosną znacznie i osiągają wartości od $6 \cdot 10^{-5}$ Pa do $3 \cdot 10^{0}$ Pa przy jednoczesnej zmianie prężności miedzi od $8 \cdot 10^{-2}$ Pa do $2{,}6 \cdot 10^{0}$ Pa. Przykładową zmianę prężności równowagowej Pb i PbO, a także Cu i O_2 nad ciekłymi stopami Cu–Pb–O obrazują wykresy przedstawione na rysunkach 5.28 do 5.33.

Przeprowadzone obliczenia składu fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu–Pb–O wykazały, iż z termodynamicznego punktu widzenia zwiększenie zawartości tlenu w ciekłej miedzi stwarza możliwość intensyfikacji procesu odparowania z niej ołowiu. Podobny efekt wpływu tlenu na szybkość usuwania ołowiu z miedzi wykazał Roine [62], dokonując analizy termodynamicznej procesu usuwania zanieczyszczeń miedzi i kamienia miedziowego przez przedmuchiwanie gazem. Wyniki obliczeń uzyskane przez

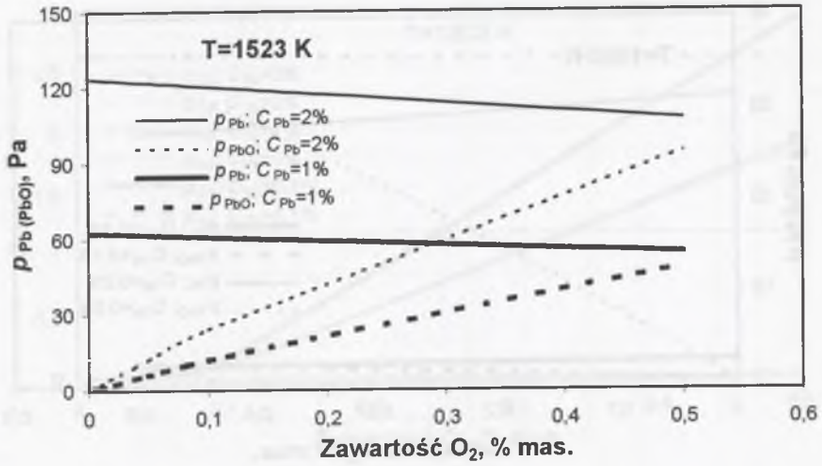
tego autora przedstawiono na rysunku 5.34. Linia ciągła przedstawia na tym rysunku zmianę stężenia ołowiu w miedzi uzyskaną przy przedmuchiwaniu ciekłej miedzi azotem, natomiast linia kreskowa mieszanką azot–tlen (p_{O_2} = 0,3 Pa). Wzbogacenie w tlen gazu obojętnego intensyfikuje proces odparowania ołowiu.

Tlen, podobnie jak siarka, selen czy tellur, należy do substancji powierzchniowo aktywnych, mających zdolność do szybkiego gromadzenia się na powierzchni międzyfazowej ciekła faza metaliczna–faza gazowa [63]. Tym samym może w istotny sposób wpływać na szybkość procesu, szczególnie w przypadku, gdy ten determinowany jest transportem masy. Wpływ ten objawia się poprzez obniżenie napięcia międzyfazowego (powodując tym samym utrudnienie przedostania się elementu ciekłego metalu z głębi fazy na powierzchnię). Tlen jednocześnie może wpływać na blokowanie powierzchni międzyfazowej poprzez tworzenie na niej hamującej warstwy tlenku metalu.

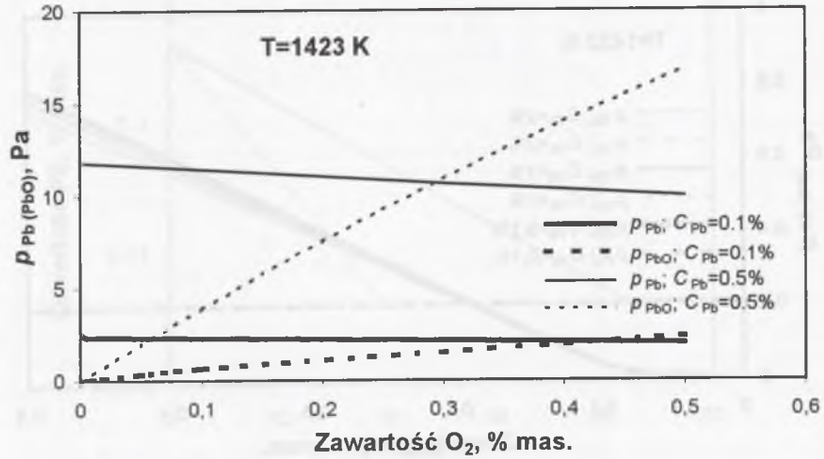
Pierwsze z tych zjawisk zaobserwował m.in. Hayakawa [64] badając wpływ tlenu na szybkość parowania ciekłego żelaza i miedzi przy ciśnieniu w układzie pomiarowym poniżej 13 Pa. Wykazał on, że wzrost zawartości tlenu w ciekłym metalu powoduje nie tylko obniżenie napięcia powierzchniowego tych metali, ale także obliczenia ich szybkości odparowania. Obrazują to rysunki 5.35 i 5.36.



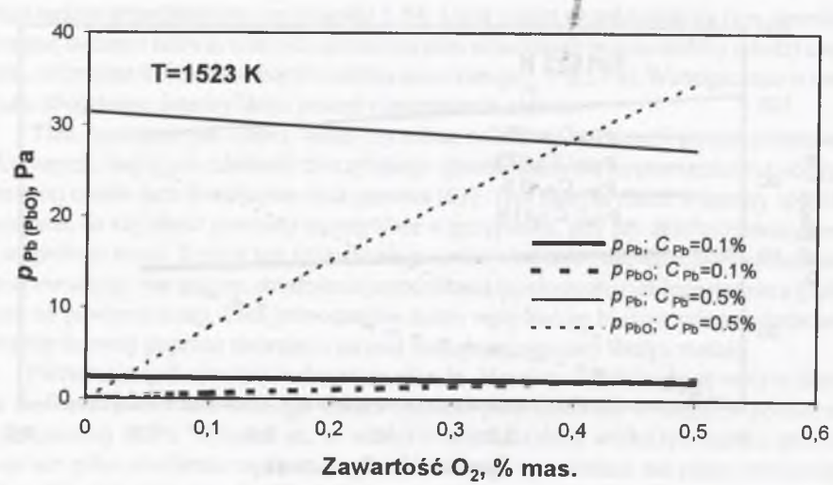
Rys. 5.28. Zmiana prężności parcjalnej Pb i PbO nad ciekłym roztworem Cu–Pb–O (T = 1423 K)
Fig. 5.28. The partial pressures of Pb and PbO above liquid alloys Cu–Pb–O (T = 1423 K)



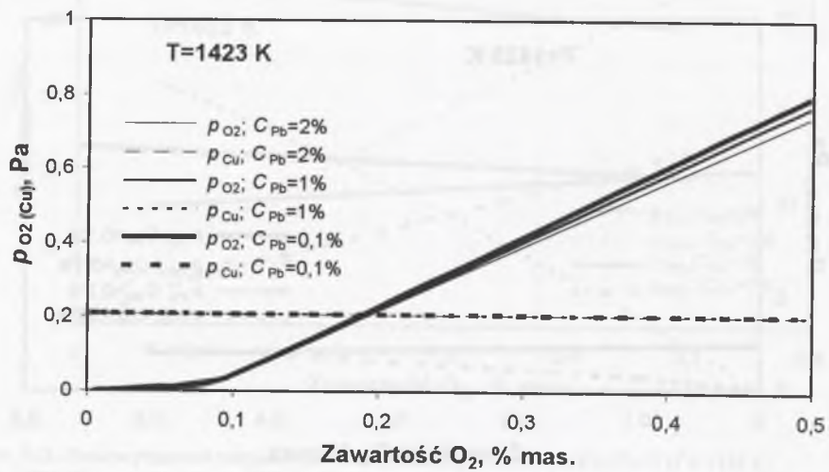
Rys. 5.29. Zmiana prężności parcjalnej Pb i PbO nad ciekłym roztworem Cu–Pb–O (T = 1523 K)
Fig. 5.29. The partial pressures of Pb and PbO above liquid alloys Cu–Pb–O (T = 1523 K)



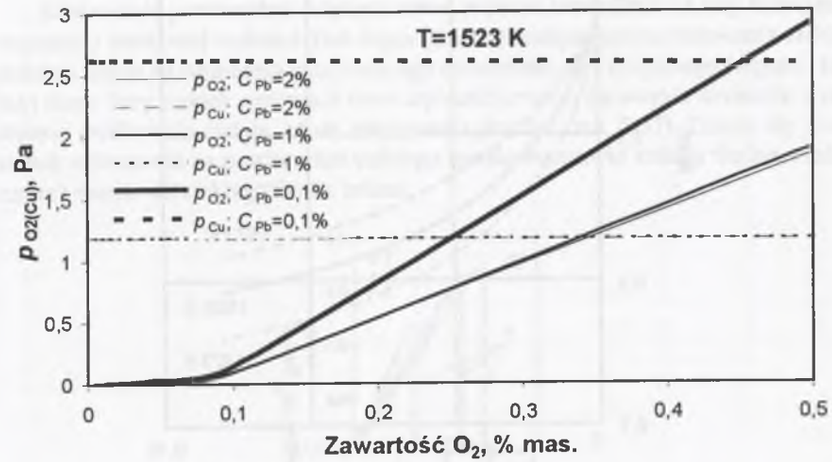
Rys. 5.30. Zmiana prężności parcjalnej Pb i PbO nad ciekłym roztworem Cu–Pb–O (T = 1423 K)
Fig. 5.30. The partial pressures of Pb and PbO above liquid alloys Cu–Pb–O (T = 1423 K)



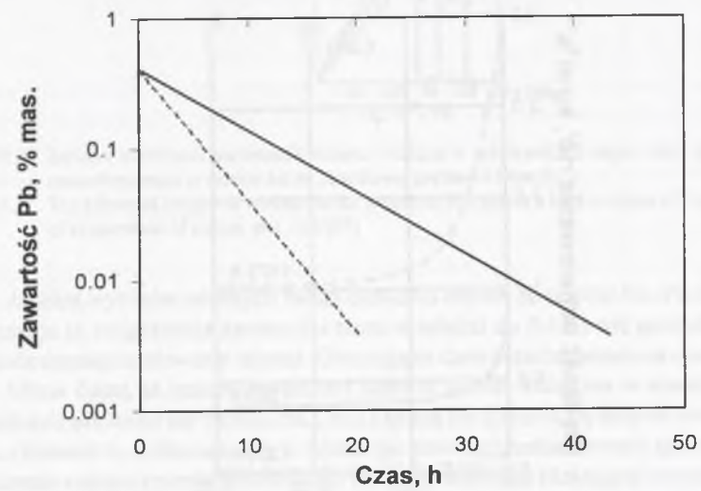
Rys. 5.31. Zmiana prężności parcjalnej Pb i PbO nad ciekłym roztworem Cu–Pb–O (T=1523 K)
Fig. 5.31. The partial pressures of Pb and PbO above liquid alloys Cu–Pb–O (T = 1523 K)



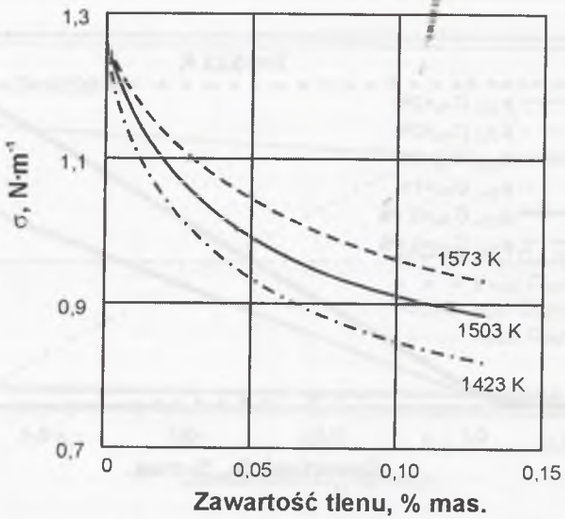
Rys. 5.32. Zmiana prężności parcjalnej O_2 i Cu nad ciekłym roztworem Cu–Pb–O (T = 1423 K)
Fig. 5.32. The partial pressures of O_2 and Cu above liquid alloys Cu–Pb–O (T = 1423 K)



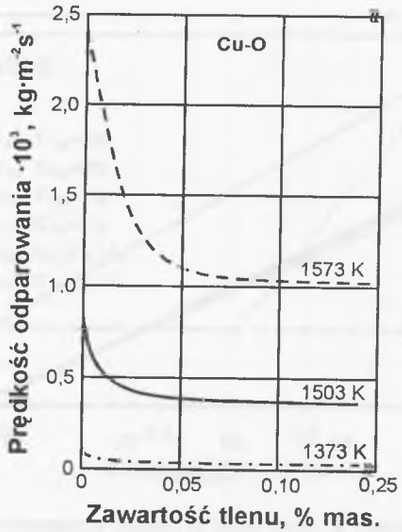
Rys. 5.33. Zmiana prężności parcjalnej O_2 i Cu nad ciekłym roztworem Cu–Pb–O (T = 1523 K)
Fig. 5.33. The partial pressures of O_2 and Cu above liquid alloys Cu–Pb–O (T = 1523 K)



Rys. 5.34. Zmiana stężenia ołowiu w ciekłej miedzi w procesie przedmuchiwania jej gazem obojętnym i mieszanką gaz obojętny–tlen (1473 K) [62] (linia ciągła – azot; linia kreskowa – mieszanka azot–tlen (p_{O_2} = 0,3 Pa)
Fig. 5.34. The effect of the amount of purge gas on the Pb contents in the copper [62]. The solid curves are without oxygen and dashed curves with oxygen (p_{O_2} = 0.3 Pa)

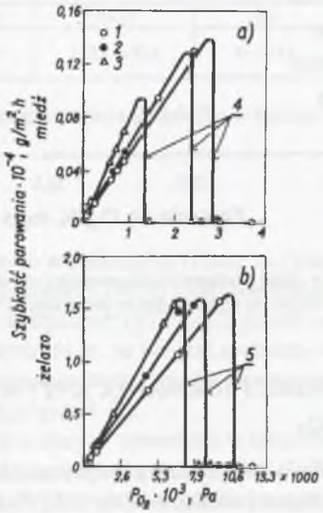


Rys. 5.35. Zmiana napięcia powierzchniowego ciekłej miedzi w zależności od zawartości w niej tlenu [64]
Fig. 5.35. The effect of dissolved oxygen in liquid copper on surface tension [64]



Rys. 5.36. Wpływ zawartości tlenu rozpuszczonego w ciekłej miedzi na szybkość jej parowania [64]
Fig. 5.36. The effect of dissolved oxygen in liquid copper on the rate of evaporation [64]

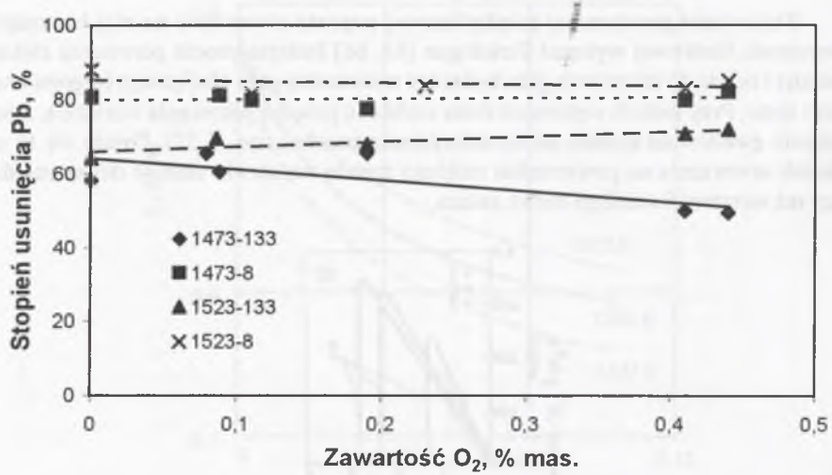
Blokowanie powierzchni międzyfazowej poprzez utworzenie na niej hamującej warstewki tlenkowej wykazał Turkdogan [65, 66] badając proces parowania ciekłej miedzi i żelaza do strumienia gazu będącego mieszaniną gazu obojętnego (argonu i helu) i tlenu. Przy niskich stężeniach tlenu szybkość procesu parowania wzrastała, a następnie gwałtownie malała, aż do zatrzymania procesu (rys. 5.37). Działo się to na skutek utworzenia na powierzchni ciekłego metalu warstewki stałego tlenku miedzi czy też warstewki ciekłego tlenku żelaza.



Rys. 5.37. Zmiana szybkości parowania miedzi i żelaza w mieszankach argon–tlen przy ciśnieniu atmosferycznym w zależności od cząstkowej prężności tlenu [65]
Fig. 5.37. The effects of oxygen at various partial pressures in argon at a total pressure of 1 atm on the rate of evaporation of copper and iron [65]

Analiza wyników własnych badań usuwania ołowiu ze stopów Cu–Pb–O (tab. E.1) wykazuje iż zwiększenie zawartości tlenu w miedzi do 0,43% nie powoduje zmiany stopnia usunięcia ołowiu z miedzi. Obrazują to dane przedstawione na rysunku 5.38.

Mimo faktu, iż wzrost zawartości tlenu w miedzi zwiększa w sposób znaczący cząstkową prężność par tlenku PbO, nad kąpielą nie zmienia się stopień usunięcia ołowiu. Oznacza to, iż tlen zawarty w miedzi nie powoduje zahamowania procesu poprzez obniżenie napięcia powierzchniowego czy też utworzenie blokującej warstewki tlenku na powierzchni ciekłego metalu. Jednocześnie może wskazywać na fakt, iż dla zawartości tlenu w miedzi poniżej 0,5% mas. badany proces ma taką samą kontrolę kinetyczną, jak w przypadku parowania ołowiu ze stopów miedzi nie zawierających tlenu i determinowany jest nie przebiegiem aktu parowania czy też reakcji chemicznej (5.6), lecz transportem masy tak w fazie gazowej, jak i ciekłej.



Rys. 5.38. Wpływ zawartości tlenu w ciekłej miedzi na stopień usunięcia z niej ołowiu w procesie rafinacji próżniowej
Fig. 5.38. The effect of dissolved oxygen in liquid copper on percentage of lead eliminated in vacuum refining

5.4. Badania szybkości usuwania antymonu z ciekłych stopów Cu–Sb

Badania procesu usuwania antymonu z ciekłych stopów Cu–Sb poprzez przetop próżniowy prowadzono w zakresie ciśnień od 8 do 1333 Pa i temperatur 1423÷1523 K. Jak wynika z danych zestawionych w tabeli 3.6, w całej serii badawczej CuSb w pełnym zakresie stosowanych parametrów doświadczalnych stwierdzono mały stopnień usunięcia antymonu (< 4%). Z tego też powodu odstąpiono od wyznaczania doświadczalnego współczynnika przenikania masy.

Uzyskane wyniki pokryły się z wynikami doświadczeń prowadzonymi przez Ozberka, Harrisa czy też Lombecka [3, 17÷19]. Zestawienie wyników stopnia usunięcia antymonu ze stopów Cu–Sb w procesie rafinacji próżniowej uzyskanych w badaniach własnych i przez innych autorów przedstawiono w tabeli 5.9.

Według Oletta, wielkością określającą możliwość odparowania składnika z ciekłego stopu metalicznego, w warunkach obniżonego ciśnienia, jest tzw. współczynnik lotności, zwany także współczynnikiem odparowania. Dla stopu dwuskładnikowego Cu–Sb, w przypadku gdy mamy do czynienia z parami metalu w postaci atomowej, współczynnik lotności określa zależność [67]:

$$\Phi_{Sb} = \left(\gamma_{Sb} \cdot \frac{p^0_{Sb}}{p^0_{Cu}}\right) \cdot \left(\frac{M_{Cu}}{M_{Sb}}\right)^{0.5} \tag{5.7}$$

gdzie: Φ_{Sb} – współczynnik lotności,
M_{Sb}, M_{Cu} – masa molowa antymonu i miedzi, $g \cdot mol^{-1}$,
p^0_{Sb}, p^0_{Cu} – prężność par nad czystą kąpielą, odpowiednio antymonu i miedzi, Pa,
γ_{Sb} – współczynnik aktywności antymonu w ciekłym stopie Cu–Sb.

Tabela 5.9

Zestawienie wyników badań usuwania antymonu z ciekłych stopów Cu–Sb

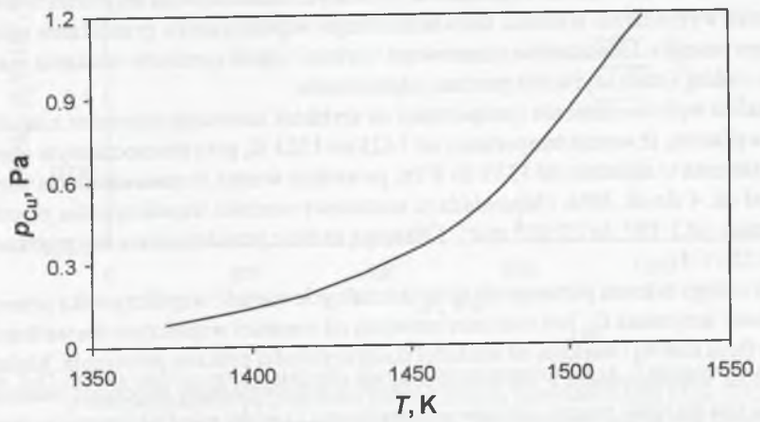
Autor badań	Materiał do prób	Temperatura procesu, K	Ciśnienie w układzie, Pa	Czas trwania procesu, s	Stopień usunięcia Sb, %
Ozberk i Guthrie [17, 18]	miedź anodowa i katodowa	1523	133	7200	< 6
Harris [3]	j.w.	1445÷1626	3÷27	1200÷7200	< 9,2
Lombeck [19]	stop Cu-Sb	1423	2,6	2400	<3,2
Prezentowana praca	stop Cu-Sb	1373÷1523	8÷1333	1800	<4,1

Według Oletta, proces odparowania składnika w postaci metalicznej jest możliwy, gdy spełniony jest warunek:

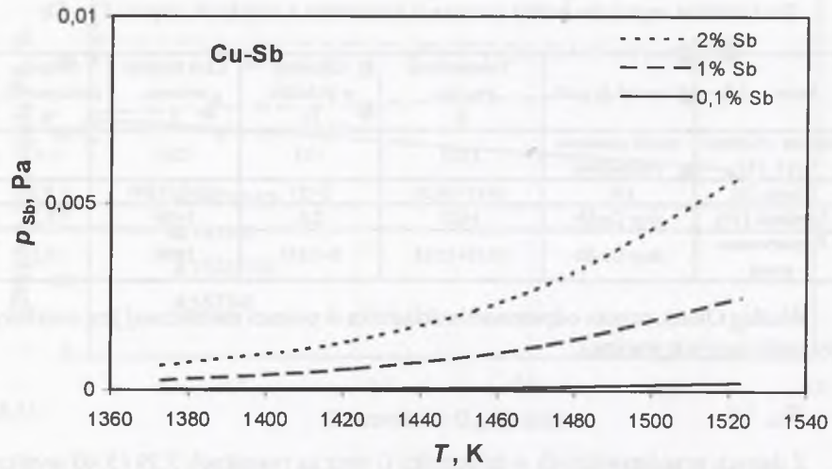
$$\Phi_{Sb} > 1 \tag{5.8}$$

Z danych przedstawionych w załączniku G oraz na rysunkach 5.39 i 5.40 wynika, że dla stopów zawierających poniżej 2% Sb i nie zawierających tlenu prężność cząstkowa antymonu w zakresie temperatur 1373÷1523 K jest znacznie mniejsza od prężności cząstkowej miedzi. Oznacza to, że nie jest spełniony warunek (5.8) stanowiący kryterium możliwości odparowania metalicznego antymonu ze stopu Cu–Sb w warunkach obniżonego ciśnienia (załącznik G).

Jednocześnie, jak widać z danych zawartych w tabeli 4.4, współczynnik odparowania antymonu k_e przyjmuje wartości na poziomie $1 \div 3 \cdot 10^{-8}$ $m \cdot s^{-1}$, a więc bardzo małe. Potwierdza to fakt, że proces odparowania antymonu w postaci metalicznej z ciekłych stopów z miedzią jest praktycznie niemożliwy.



Rys. 5.39. Zmiana prężności cząstkowej miedzi nad rozcieńczonymi roztworami Cu–Sb ($0{,}1\% < C_{Sb} < 2\%$)
Fig. 5.39. The partial pressures of copper above liquid alloys Cu–Sb ($0.1\% < C_{Sb} < 2\%$)



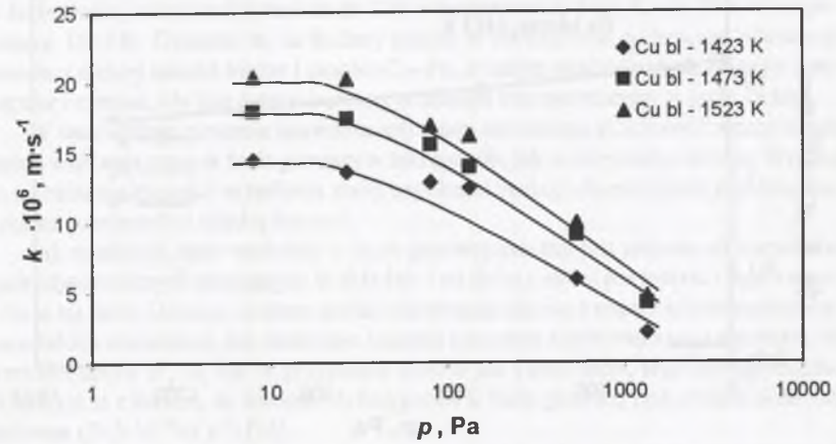
Rys. 5.40. Zmiana prężności cząstkowej antymonu nad rozcieńczonymi roztworami Cu-Sb. ($0{,}1\% < C_{Sb} < 2\%$)
Fig. 5.40. The partial pressures of antimony above liquid alloys Cu–Sb ($0.1\% < C_{Sb} < 2\%$)

5.5. Badania szybkości usuwania antymonu z ciekłej miedzi blister

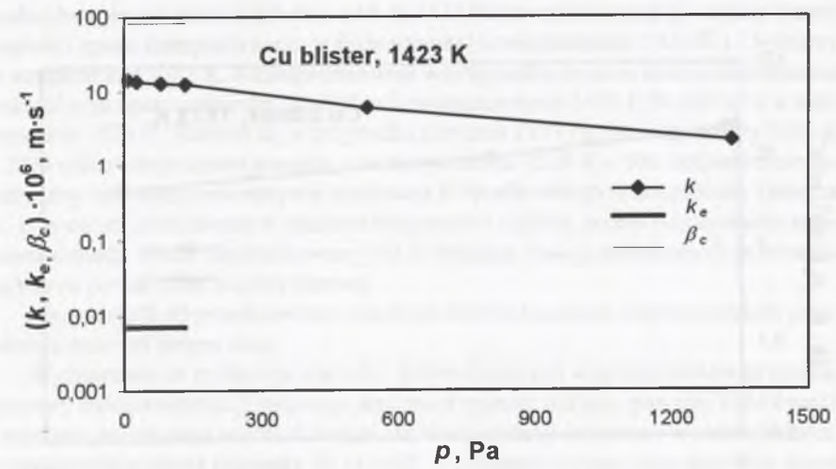
W celu dokonania analizy kinetycznej procesu eliminacji antymonu z miedzi blister przeprowadzono próby jej rafinacji próżniowej w zakresie ciśnień od 8 do 1333 Pa i temperatur 1423 do 1523 K. Na podstawie uzyskanych zmian stężenia antymonu w miedzi blister wyznaczono wartości doświadczalnego współczynnika przenikania masy badanego procesu. Jednocześnie oszacowano wartości współczynników wnikania masy w fazie ciekłej i stałą szybkości procesu odparowania.

Analiza wpływu ciśnienia i temperatury na szybkość usuwania antymonu z miedzi blister wykazała, iż wzrost temperatury od 1423 do 1523 K, przy równoczesnym obniżeniu ciśnienia w układzie od 1333 do 8 Pa, powoduje wzrost stopnia usunięcia antymonu od ok. 4 do ok. 36%. Odpowiada to wzrostowi wartości współczynnika przenikania masy od $2 \cdot 10^{-6}$ do $22 \cdot 10^{-6}$ $m \cdot s^{-1}$. Obrazują to dane przedstawione na rysunkach 3.21÷3.22 i 5.41.

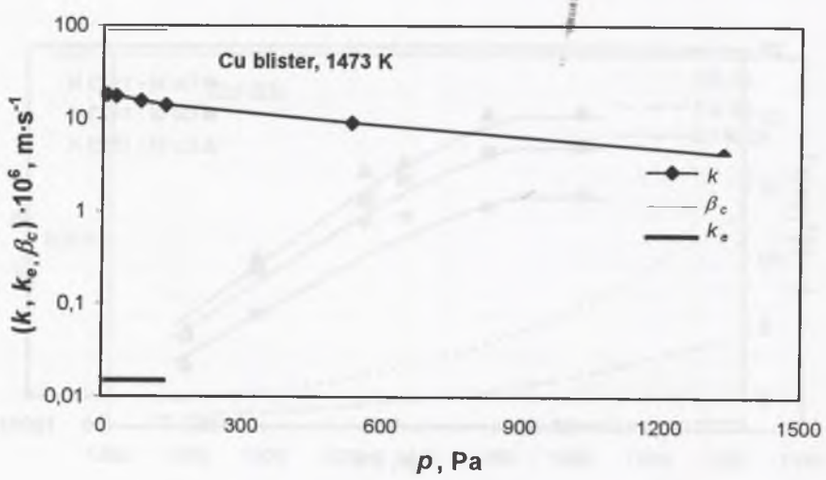
Dla całego zakresu parametrów doświadczalnych wartość współczynnika przenikania masy antymonu k_{Sb} jest znacznie mniejsza od wartości współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej i większa od wartości stałej szybkości procesu parowania. Mniejsza wartość współczynnika k_e od współczynnika przenikania masy antymonu wskazuje, iż nie jest możliwy proces odparowania antymonu z ciekłej miedzi blister w postaci metalicznej. Zmianę współczynników przenikania masy antymonu k_{Sb}, współczynnika wnikania masy β_c i stałej szybkości odparowania k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym przedstawiono na rysunkach 5.42÷5.44.



Rys. 5.41. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Sb} w procesie rafinacji próżniowej miedzi blister
Fig. 5.41. Variation of overall mass transport coefficient k_{Sb} vs. temperature and pressure for vacuum refining liquid copper blister

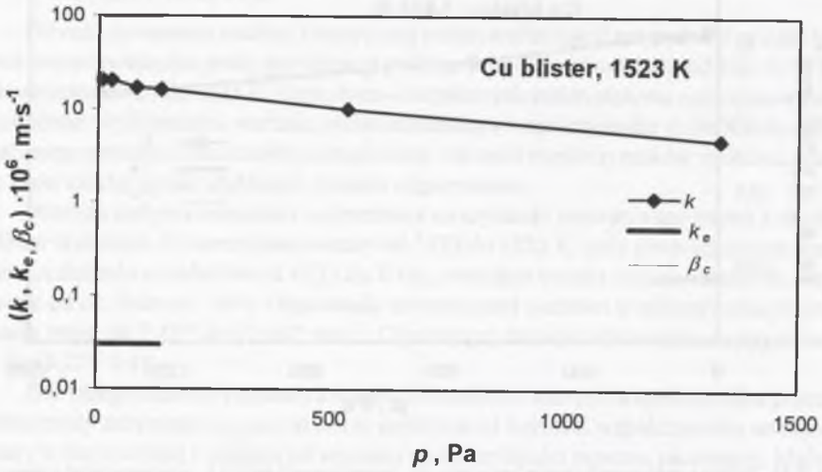


Rys. 5.42. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Sb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym uzyskana w procesie rafinacji próżniowej miedzi blister (1423 K)
Fig. 5.42. Variation of overall mass transport coefficient k_{Sb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure for vacuum refining liquid copper blister ($T = 1423$ K)



Rys. 5.43. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Sb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym uzyskana w procesie rafinacji próżniowej miedzi blister (1473 K)

Fig. 5.43. Variation of overall mass transport coefficient k_{Sb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure for vacuum refining liquid copper blister (T = 1473 K)



Rys. 5.44. Zmiana współczynnika przenikania masy k_{Sb} i współczynników β_c i k_e w zależności od ciśnienia w układzie pomiarowym uzyskana w rafinacji próżniowej miedzi blister (1523 K)

Fig. 5.44. Variation of overall mass transport coefficient k_{Sb}, mass transport coefficient in liquid phase β_c and evaporation rate coefficient k_e vs pressure for vacuum refining liquid copper blister (T = 1523 K)

Przy obniżeniu ciśnienia w układzie od 1333 do 8 Pa udział oporu wnikania masy w fazie ciekłej rośnie maksymalnie do 23% w temperaturze 1423 K i do 28% w temperaturze 1523 K. Oznacza to, że badany proces w odróżnieniu od procesu eliminacji ołowiu z ciekłej miedzi blister i stopów Cu–Pb, w całym analizowanym zakresie temperatur i ciśnień, nie jest determinowany procesem transportu masy w fazie ciekłej.

W omawianym procesie usuwania antymonu nie istnieje możliwość oszacowania oporu wnikania masy w fazie gazowej w taki sposób, jak w przypadku ołowiu. Wynika to z braku możliwości określenia stałej szybkości reakcji chemicznych przebiegających na powierzchni międzyfazowej.

Jak wiadomo, opór wnikania w fazie gazowej zależny jest jedynie od warunków hydrodynamicznych panujących w układzie i od dyfuzyjności par metalu i jego związków w tej fazie. Uznano, iż skoro badania usuwania ołowiu z miedzi blister realizowano w takich warunkach, jak omawiane badania usuwania antymonu z tego materiału, to wartości oporu β'_g są, tak w przypadku ołowiu jak i antymonu, tego samego rzędu. Wiąże się to z faktem, że wartości dyfuzyjności w fazie gazowej tych dwóch metali są zbliżone ($2 \div 3 \cdot 10^{-4}$ m^2s^{-1}) [35].

Opór wnikania masy antymonu w fazie gazowej przyjmuje, w zakresie ciśnień od 8 do 27 Pa, wartości od 3000 do 4500 $m^{-1}s$. Oznacza to, że w tym zakresie ciśnień opór ten stanowi jedynie 6÷8% całkowitego oporu procesu. Sumaryczny opór wnikania masy stanowi poniżej 30% całkowitego oporu procesu. Można więc stwierdzić, iż dla tego zakresu ciśnień proces odparowania antymonu z miedzi ma kontrolę kinetyczną.

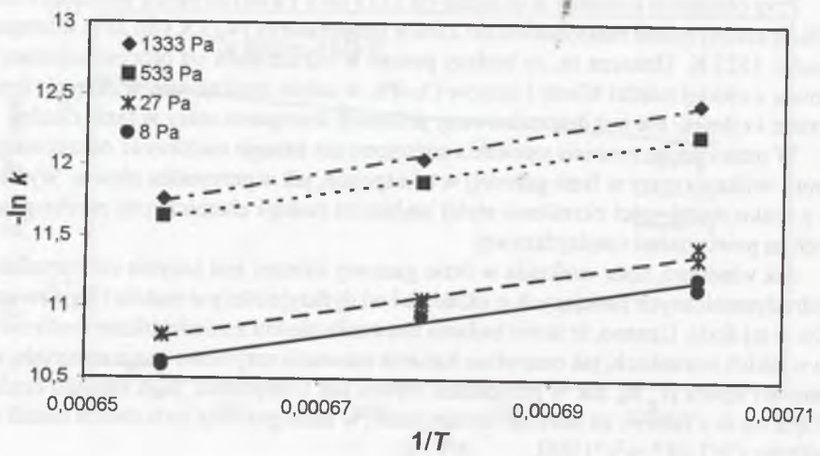
Na podstawie analizy wyników badań usuwania ołowiu z miedzi blister wynika, że podwyższenie ciśnienia w układzie od 8 do 1333 Pa powoduje nawet 27–krotny wzrost wartości oporu transportu masy w fazie gazowej w temperaturze 1423 K i 15–krotny w temperaturze 1523 K. Analogicznie więc w przypadku procesu usunięcia antymonu wartość tego oporu rośnie do 125 000 $m^{-1}s$ w temperaturze 1423 K 50 000 $m^{-1}s$ w temperaturze 1523 K. Stanowi to, w przypadku ciśnienia 1333 Pa, dla temperatury 1423 K – 25% całkowitego oporu procesu, a w temperaturze 1523 K – 5%. Jednocześnie sumaryczny opór transportu masy nie przekracza 30% całkowitego oporu procesu. Oznacza to, iż w całym analizowanym zakresie temperatur i ciśnień, proces odparowania antymonu z miedzi blister determinowany jest szybkością reakcji chemicznych przebiegających na powierzchni międzyfazowej.

Na rysunku 5.45 przedstawiono zależność doświadczalnych współczynników przenikania masy od temperatury.

Wyznaczona na podstawie wartości doświadczalnych współczynników przenikania masy energia aktywacji badanego procesu przyjmuje wartości powyżej 100 $kJ \cdot mol^{-1}$ i znacznie przewyższa wartości energii aktywacji dyfuzji antymonu w ciekłej miedzi, która kształtuje się na poziomie 30 $kJ \cdot mol^{-1}$. Tę ostatnią wyznaczono opierając się na wartościach współczynników dyfuzji (tab. 4.1).

Z danych zawartych w tabeli 5.10 wynika, iż obniżanie ciśnienia w układzie nie powoduje znacznych zmian energii aktywacji badanego procesu i może stanowić potwierdzenie faktu, że w analizowanym zakresie ciśnień nie następuje zmiana kontroli procesu.

Analiza wyników doświadczeń w tej serii badawczej wykazała, iż wzrost wartości stosunku powierzchni kąpieli metalicznej do jej objętości powoduje obniżenie szybkości odparowania antymonu z miedzi blister. Obrazują to dane zestawione w tabeli 5.11.



Rys. 5.45. Zależność współczynnika przenikania masy antymonu od temperatury uzyskana w procesie destylacji próżniowej miedzi blister

Fig. 5.45. Variation of overall mass transport coefficient k_{Sb} vs. temperature for vacuums refining liquid copper blister

Tabela 5.10

Energia aktywacji procesu przenikania masy antymonu (seria badawcza Cu blister)

Lp.	Ciśnienie w układzie, Pa	E, kJ·mol^{-1}	E_D, kJ·mol^{-1}	Zakres temperatur, K
1	1333	123	30	1423÷1523
2	533	104	30	
4	27	107	30	
5	8	103	30	

Tabela 5.11

Wartości współczynników przenikania masy k_{Sb} uzyskane w badaniach parowania ołowiu z miedzi blister prowadzonych przy różnych stosunkach F/V

Lp.	Parametry doświadczeń		F/V=12,34÷12.56	F/V=8,68÷8,9
	T, K	p, Pa	$k_{Sb}\cdot10^6$, m·s^{-1}	$k_{Sb}\cdot10^6$, m·s^{-1}
1	1473	133	13,9	17,3
2	1473	8	15,5	23,7
3	1523	133	16,9	21,7
4	1523	8	20,4	31,5

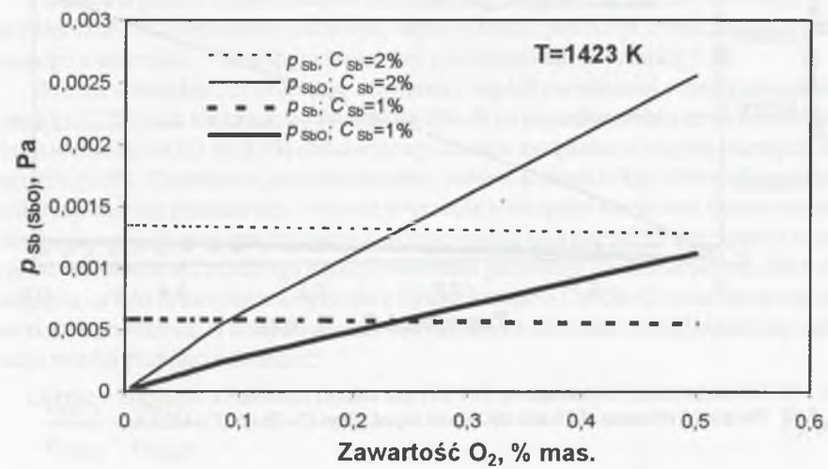
5.6. Wpływ tlenu rozpuszczonego w ciekłej miedzi na eliminację z niej antymonu

Podobnie jak w rozdziale 5.4, w celu dokonania pełnej oceny wpływu tlenu zawartego w ciekłej miedzi na proces eliminacji z niej antymonu przeprowadzono badania rafinacji próżniowej stopów Cu–Sb–O, zawierających do 2% mas. antymonu i do 0,5% mas. tlenu. Doświadczenia prowadzono w temperaturach 1473 i 1523 K i przy ciśnieniach 8 i 133 Pa. Jednocześnie dokonano analizy termodynamicznej układu trójskładnikowego Cu–Sb–O ze szczególnym uwzględnieniem określenia składu równowagowego fazy gazowej nad ciekłymi roztworami. Zastosowaną metodę i wyniki obliczeń omówiono szczegółowo w załączniku.

Analiza wyników termodynamicznych pozwala stwierdzić, że wzrost zawartości tlenu w ciekłym stopie znacznie zwiększa wartość parcjalnej prężności tlenku SbO, przy praktycznie nieznacznej zmianie prężności Sb. Przy zawartości tlenu w ciekłym stopie powyżej 0,1%, prężność SbO przyjmuje wartości większe od prężności antymonu. Oznacza to, iż proces usuwania antymonu jest wtedy realizowany głównie na skutek powstawania lotnego tlenku SbO zgodnie reakcją chemiczną:

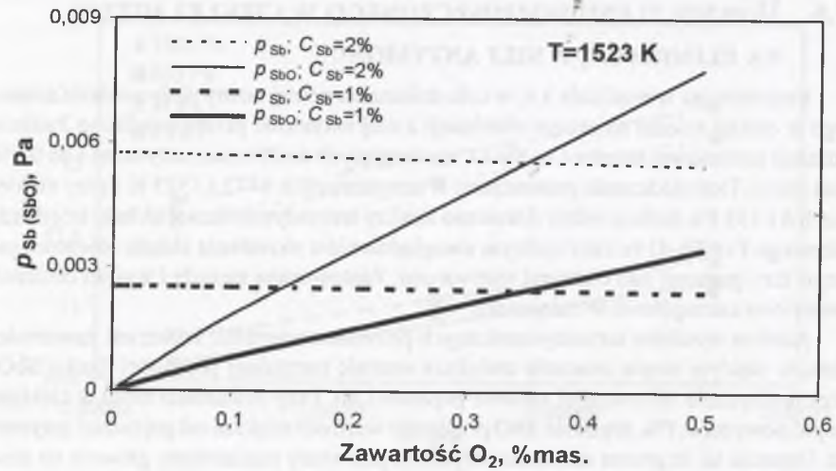
$$Sb_{(l)} + 0{,}5O_2 \Rightarrow SbO_{(g)} \tag{5.9}$$

W analizowanym zakresie temperatur od 1373 do 1523 K i zawartości tlenu w miedzi do 0,5%, prężności cząstkowe tlenu rosną znacznie i osiągają wartości od $7\cdot10^{-5}$ do 2 Pa, przy jednoczesnej zmianie prężności miedzi od $7\cdot10^{-2}$ do 1,2 Pa. Przykładowe zmiany prężności parcjalnych Sb i SbO nad ciekłymi stopami Cu–Sb–O obrazują wykresy przedstawione na rysunkach 5.46÷5.49.

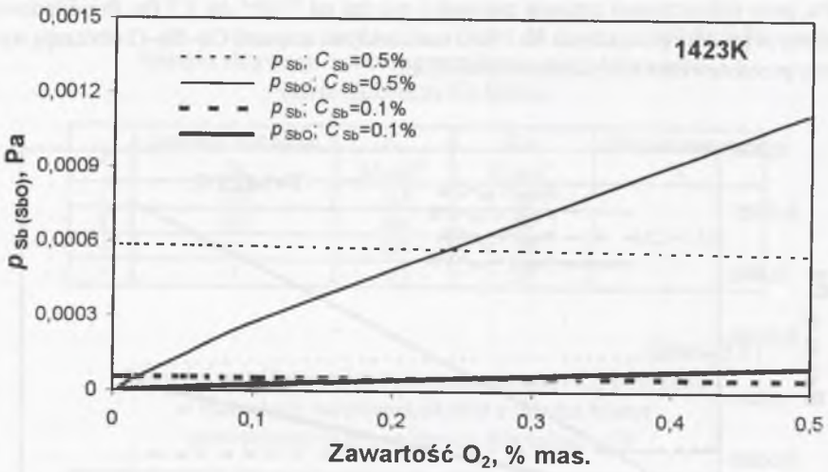


Rys. 5.46. Zmiana prężności równowagowej Sb i SbO nad ciekłym roztworem Cu–Sb–O (T = 1423 K)

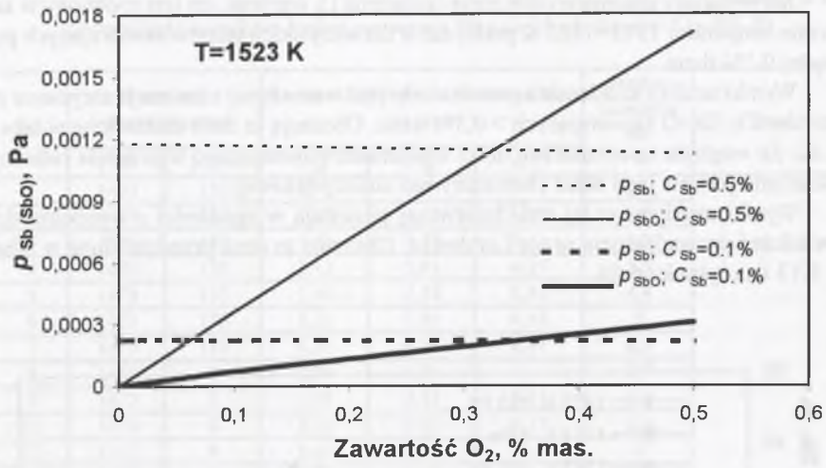
Fig. 5.46. The partial pressures of Sb and SbO above liquid alloys Cu–Sb–O (T = 1423 K)



Rys. 5.47. Zmiana prężności równowagowej Sb i SbO nad ciekłym roztworem Cu–Sb–O (T = 1523 K)
Fig. 5.47. The partial pressures of Sb and SbO above liquid alloys Cu–Sb–O (T = 1523 K)



Rys. 5.48. Zmiana prężności równowagowej Sb i SbO nad ciekłym roztworem Cu–Sb–O (T = 1423 K)
Fig. 5.48. The partial pressures of Sb and SbO above liquid alloys Cu–Sb–O (T = 1423 K)



Rys. 5.49. Zmiana prężności równowagowej Sb i SbO nad ciekłym roztworem Cu–Sb–O (T = 1523 K)
Fig. 5.49. The partial pressures of Sb and SbO above liquid alloys Cu–Sb–O (T = 1523 K)

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń równowagowego składu fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu–Sb–O można stwierdzić, iż z termodynamicznego punktu widzenia zwiększenie zawartości tlenu w ciekłej miedzi stwarza możliwości dla wzrostu stopnia odparowania z niej antymonu.

Analiza wyników badań własnych usuwania antymonu ze stopów Cu–Sb–O (tab. F.1) potwierdziła, iż zwiększenie zawartości tlenu w stopie powoduje zwiększenie stopnia usunięcia antymonu. Obrazują to także dane przedstawione na rysunku 5.50.

Można stwierdzić, że usunięcie antymonu z kąpieli metalicznej o małej zawartości tlenu (< 0,2%) jest nieznaczne i wynosi do 5%. W przypadku zwiększenia zawartości tlenu w miedzi od 0,3 do 0,5% obserwujemy znaczne zwiększenie stopnia usunięcia Sb nawet do 35%. Oznacza to, że podwyższona zawartość tlenu w kąpieli metalicznej nie tylko nie hamuje procesu (np. poprzez tworzenie blokującej warstewki tlenku czy też obniżenie napięcia powierzchniowego), lecz powoduje jego intensyfikację poprzez stworzenie warunków do przebiegu reakcji tworzenia gazowego tlenku antymonu SbO. Ze względu na fakt iż usunięcie antymonu z ciekłych stopów Cu–Sb–O może odbywać się na skutek powstawania lotnych tlenków antymonu, za warunek termodynamiczny rafinacji miedzi przyjęto zależność:

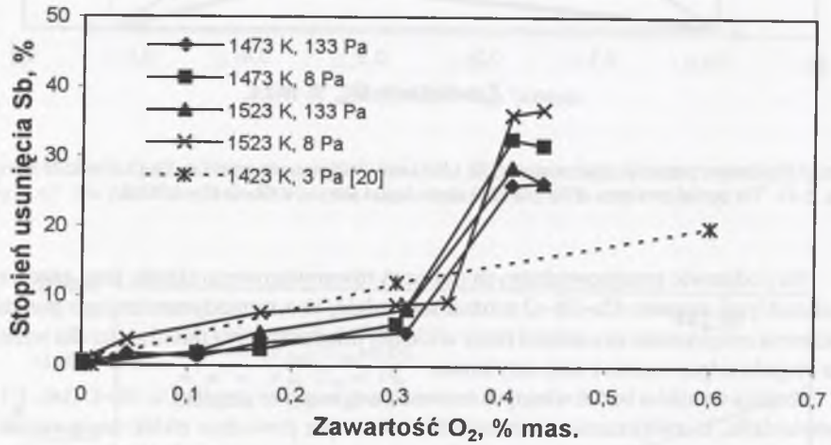
$$\frac{n_{Sb(l)}}{n_{Cu(l)}} < \frac{n_{Sb(g)}}{n_{Cu(g)}} \tag{5.10}$$

gdzie: n – liczba moli odpowiedniego składnika w układzie.

Jak wykazały dokonane obliczenia (załącznik I), warunek ten jest spełniony w zakresie temperatur 1373÷1523 K praktycznie dla wszystkich stopów zawierających powyżej 0,1% tlenu.

Wyniki analizy kondensatu potwierdziły fakt wzmożonej eliminacji antymonu ze stopów Cu–Sb–O zawierających > 0,3% tlenu. Obrazują to dane zestawione w tabeli 5.12. Ze względu na nieznaczne ilości kondensatu powstającego w procesie rafinacji określono jedynie jego skład chemiczny bez analizy fazowej.

Wyniki uzyskane w tej serii badawczej pozostają w zgodności z wynikami doświadczeń prowadzonymi przez Lombecka. Obrazują to dane przedstawione w tabeli 5.13 i na rysunku 5.50.



Rys. 5.50. Wpływ zawartości tlenu w ciekłej miedzi na stopień usunięcia z niej antymonu w procesie rafinacji próżniowej

Fig. 5.50. The effects of oxygen in liquid copper on elimination antimony in vacuum refining process

Tabela 5.12

Skład chemiczny kondensatu uzyskanego w trakcie prób realizowanych w serii badawczej Cu–Sb–O

Lp.	Parametry doświadczeń		Zawartość początkowa w stopie, % mas.		Skład chemiczny kondensatu, % mas.	
	T, K	p, Pa	Sb	O	Cu	Sb
1	1523	8	1,08	0,48	32	61
2	1523	8	1,06	0,043	79	7

Tabela 5.13

Zestawienie wyników badań usuwania Sb z ciekłych stopów Cu–Sb–O

Lp.	Parametry doświadczalne		Zawartość antymonu i tlenu w miedzi, % mas.			Stopień usunięcia Sb, %	Uwagi
	T, K	p, Pa	C_{Sb}^{0}	C_{Sb}^{k}	C_{O}^{0}		
1	1473	133	0,95	0,95	-	-	Wyniki własne
2	1473	133	1,06	1,04	0,043	1,8	
3	1473	133	1,55	1,53	0,11	1,3	
4	1473	133	2,11	2,03	0,17	3,3	
5	1473	133	2,46	2,34	0,31	4,8	
6	1473	133	1,12	1,03	0,46	8	
7	1473	133	1,06	0,97	0,41	8,5	
8	1473	8	1,35	1,34	-	0,7	
9	1473	8	1,55	1,52	0,11	1,9	
10	1473	8	2,11	2,06	0,17	2,4	
11	1473	8	2,49	2,34	0,3	6	
12	1473	8	1,09	0,97	0,39	11	
13	1473	8	1,63	1,45	0,44	11	
14	1523	133	0,91	0,91	-	-	
15	1523	133	2,75	2,69	0,11	2,1	
16	1523	133	2,46	2,34	0,17	4,8	
17	1523	133	2,46	2,26	0,31	8,1	
18	1523	133	1,15	0,99	0,41	14,1	
19	1523	8	1,39	1,38	-	0,7	
20	1523	8	1,06	1,02	0,043	3,8	
21	1523	8	2,75	2,54	0,17	7,6	
22	1523	8	2,49	2,27	0,3	8,8	
23	1523	8	2,46	2,24	0,31	8,9	
24	1523	8	2,49	2,26	0,35	9,2	
25	1523	8	0,63	0,52	0,48	17,4	
26	1523	8	1,08	0,88	0,52	18,5	
27	1423	3	0,29	0,31	0,01	-	Lombeck [19]
28	1423	3	0,31	0,31	0,015	1,1	
29	1423	3	0,25	0,22	0,3	12	
30	1423	3	0,25	0,2	0,6	20	

6. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań procesu rafinacji próżniowej stopów miedzi, a także przeprowadzonej analizy termodynamicznej można stwierdzić, że:

1. Proces usuwania ołowiu ze stopów Cu–Pb i miedzi blister w analizowanym zakresie temperatur i ciśnienia ma kontrolę dyfuzyjną. Przy ciśnieniach powyżej 80 Pa badany proces determinowany jest transportem masy w fazie gazowej. Opór wnikania masy w tej fazie stanowi powyżej 70% całkowitego oporu procesu. W zakresie ciśnień od 80 do 10 Pa obserwujemy znaczny wzrost wartości współczynnika przenikania masy wraz z obniżaniem ciśnienia. Oznacza to, że w tym zakresie ciśnień następuje zmiana kontroli procesu, a opory transportu masy w fazie gazowej nakładają się na opory w fazie ciekłej. Potwierdzeniem tego jest zmiana wartości energii aktywacji procesu obserwowana dla tego zakresu ciśnień. Dalsze obniżenie ciśnienia w sposób wyraźny zmniejsza udział oporu wnikania masy w fazie gazowej, przy wzroście oporu wnikania w fazie ciekłej. W tym zakresie ciśnień wartości energii aktywacji procesu zbliżone są do energii aktywacji dyfuzji ołowiu w ciekłej miedzi. W całym zakresie stosowanych temperatur i ciśnień sumaryczny opór wnikania masy stanowi powyżej 80% całkowitego oporu badanego procesu. Przeprowadzone badania własne i analiza wyników literaturowych wykazały znaczny wpływ wysokości wolnej przestrzeni tygla nad kąpielą na szybkość badanego procesu. Nawet dla ciśnień niskich (poniżej 40 Pa) zmiana tego parametru charakteryzującego geometrię fazy gazowej w sposób znaczący wpływa na opór wnikania masy w fazie gazowej i może powodować zmianę etapu determinującego badany proces.

2. Analiza równowagowego składu fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu–Pb–O (do 2% mas. ołowiu i 0,5% mas. tlenu) wykazała, iż z termodynamicznego punktu widzenia zwiększenie zawartości tlenu w ciekłej miedzi stwarza możliwości intensyfikacji procesu usunięcia z niej ołowiu. Wzrost zawartości tlenu w ciekłym stopie powoduje znaczne zwiększenie wartości prężności cząstkowej tlenku PbO, przy praktycznie nieznacznej zmianie prężności ołowiu. Przy zawartości tlenu na poziomie 0,5% prężność PbO przyjmuje wartości zbliżone do prężności parcjalnych ołowiu. Oznacza to, że proces usunięcia ołowiu może być realizowany w tym przypadku nie tylko poprzez odparowanie ołowiu metalicznego, ale także na drodze przebiegu reakcji chemicznej tworzenia gazowego tlenku PbO.

   Analiza wyników własnych badań nie wykazała jednakże wpływu zawartości tlenu w ciekłej miedzi na stopień usunięcia z niej ołowiu. Można więc stwierdzić, iż proces odparowania ołowiu ze stopów Cu–Pb–O w analizowanym zakresie stężenia tlenu w miedzi, podobnie jak proces parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb, ma kontrolę dyfuzyjną.

3. W całym zakresie badawczym nie stwierdzono znaczącego usunięcia antymonu z ciekłych stopów Cu–Sb. Wyniki te są w pełni uzasadnione, gdyż dla analizowanych stopów (do 2% mas. Sb) prężność równowagowa antymonu w zakresie temperatur 1373÷1523 K jest znacznie mniejsza od prężności równowagowej miedzi.

4. Proces usuwania antymonu z miedzi blister w analizowanym zakresie temperatur i ciśnień determinowany jest szybkością reakcji chemicznych przebiegających na powierzchni międzyfazowej. Przy obniżeniu ciśnienia w układzie od 1333 do 8 Pa sumaryczny opór transportu masy nie przekracza 30% całkowitego oporu procesu. Obniżanie ciśnienia w układzie nie powoduje zmian wartości energii aktywacji procesu, co potwierdza, iż w analizowanym zakresie temperaturowo–ciśnieniowym nie następuje zmiana etapu determinującego badany proces.

5. Analiza równowagowego składu fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu–Sb–O (do 2% mas. Sb i 0,5% mas. tlenu) wykazała, iż z termodynamicznego punktu widzenia zwiększenie zawartości tlenu w ciekłej miedzi stwarza możliwość intensyfikacji procesu usunięcia z niej antymonu. Wiąże się to z faktem, iż wzrost zawartości tlenu w ciekłym stopie powoduje zwiększenie wartości prężności cząstkowej tlenku SbO przy praktycznie nieznacznej zmianie prężności antymonu. Przy zawartości tlenu na poziomie 0,5%, prężność SbO przyjmuje wartości większe od prężności antymonu. Oznacza to, że proces usunięcia antymonu może być realizowany wskutek przebiegu reakcji chemicznej tworzenia gazowego tlenku SbO. Analiza wyników badań własnych potwierdziła, że wzrost zawartości tlenu w ciekłej miedzi powoduje zwiększenie stopnia usunięcia z niej antymonu. W przypadku zwiększenia zawartości tlenu w miedzi od 0,3% do 0,5% mas. zaobserwowano zwiększenie stopnia usunięcia antymonu do 35%. Wyniki te potwierdzone zostały przeprowadzonymi analizami składu chemicznego kondensatu. Z kinetycznego punktu widzenia można stwierdzić, iż tlen zawarty w miedzi nie hamuje procesu usunięcia antymonu poprzez możliwość przebiegu niekorzystnych zjawisk powierzchniowych, lecz powoduje jego intensyfikację przez stworzenie warunków do przebiegu reakcji powstawania gazowego tlenku SbO.

ZAŁĄCZNIKI

A. Zestawienie wyników badań kinetyki parowania ołowiu ze stopów Cu–Pb

W tabeli A.1 zestawiono wyniki analiz chemicznych próbek metalu pobranych w trakcie procesów rafinacji próżniowej prowadzonych w ramach serii badawczej CuPb. Analizy te obejmowały określenie zawartości ołowiu w ciekłej kąpieli metalicznej.

Tabela A.1

Zestawienie wyników zmian stężenia ołowiu uzyskanych w procesie rafinacji próżniowej stopów Cu–Pb

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie ołowiu w miedzi, % mas.					
		$C_{0,Pb}$	$C_{600,Pb}$	$C_{900,Pb}$	$C_{1200,Pb}$	$C_{1500,Pb}$	$C_{1800,Pb}$
1	CuPb-1373-1333-0.36	0,361	0,348	0,345	0,338	0,334	0,332
2	CuPb-1373-1333-1.19	1,190	1,359	1,331	1,306	1,297	1,289
3	CuPb-1373-1333-0.34	0,342	0,332	0,327	0,321	0,318	0,317
4	CuPb-1373-1333-1.11	1,111	1,071	1,062	1,057	1,031	1,025
5	CuPb-1373-1333-1.51	1,514	1,475	1,440	1,424	1,410	1,402
6	CuPb-1373-533-0.32	0,326	0,300	0,280	0,270	0,260	0,240
7	CuPb-1373-533-0.56	0,560	0,510	0,500	0,460	0,450	0,440
8	CuPb-1373-533-1.12	1,120	1,080	1,020	0,920	0,900	0,850
9	CuPb-1373-133-0.40	0,401	0,364	0,341	0,321	0,290	0,271
10	CuPb-1373-133-0.58	0,583	0,520	0,465	0,456	0,432	0,401
11	CuPb-1373-133-0.28	0,282	0,250	0,230	0,211	0,202	0,195
12	CuPb-1373-80-0.41	0,419	0,360	0,310	0,280	0,240	0,210
13	CuPb-1373-80-0.59	0,591	0,520	0,470	0,390	0,340	0,310
14	CuPb-1373-80-1.14	1,140	1,010	0,870	0,780	0,710	0,600
15	CuPb-1373-27-0.33	0,331	0,250	0,190	0,140	0,120	0,100
16	CuPb-1373-27-0.63	0,632	0,510	0,430	0,390	0,270	0,220
17	CuPb-1373-27-1.23	1,230	1,010	0,890	0,620	0,580	0,410
18	CuPb-1373-8-0.024	0,024	0,019	0,013	0,010	0,009	0,008
19	CuPb-1373-8-0.085	0,085	0,059	0,045	0,037	0,028	0,027
20	CuPb-1423-1333-0.90	0,900	0,860	0,850	0,810	0,790	0,760
21	CuPb-1423-1333-1.21	1,211	1,158	1,110	1,093	1,049	1,033
22	CuPb-1423-533-0.41	0,412	0,370	0,350	0,320	0,310	0,280
23	CuPb-1423-533-0.59	0,590	0,540	0,510	0,490	0,430	0,410
24	CuPb-1423-533-1.36	1,364	1,260	1,190	1,090	1,040	0,940
25	CuPb-1423-133-1.19	1,192	0,951	0,850	0,690	0,630	0,590
26	CuPb-1423-133-0.40	0,401	0,330	0,275	0,230	0,210	0,200
27	CuPb-1423-80-0.36	0,360	0,300	0,220	0,200	0,170	0,140
28	CuPb-1423-80-0.73	0,733	0,590	0,500	0,410	0,350	0,290
29	CuPb-1423-80-1.12	1,124	0,870	0,690	0,640	0,490	0,470

cd. tabeli A.1

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie ołowiu w miedzi, % mas.					
		$C_{0,Pb}$	$C_{600,Pb}$	$C_{900,Pb}$	$C_{1200,Pb}$	$C_{1500,Pb}$	$C_{1800,Pb}$
30	CuPb-1423-27-0.28	0,285	0,200	0,160	0,130	0,090	0,080
31	CuPb-1423-27-0.63	0,631	0,420	0,300	0,260	0,220	0,200
32	CuPb-1423-27-1.43	1,432	1,010	0,870	0,540	0,470	0,450
33	CuPb-1423-8-0.063	0,063	0,041	0,033	0,024	0,019	0,017
34	CuPb-1423-8-0.49	0,490	0,330	0,200	0,180	0,140	0,110
35	CuPb-1423-8-0.103	0,103	0,070	0,050	0,045	0,029	0,028
36	CuPb-1473-1333-0.038	0,038	0,035	0,033	0,032	0,029	0,028
37	CuPb-1473-1333-1.45	1,452	1,310	1,280	1,190	1,120	1,050
38	CuPb-1473-1333-1.95	1,955	1,720	1,690	1,610	1,450	1,430
39	CuPb-1473-533-0.37	0,377	0,330	0,300	0,280	0,270	0,230
40	CuPb-1473-533-0.63	0,631	0,600	0,550	0,480	0,440	0,400
41	CuPb-1473-533-0.81	0,810	0,720	0,680	0,570	0,550	0,510
42	CuPb-1473-133-0.52	0,522	0,410	0,350	0,310	0,250	0,200
43	CuPb-1473-133-0.79	0,793	0,600	0,460	0,420	0,370	0,330
44	CuPb-1473-133-0.49	0,491	0,390	0,330	0,240	0,210	0,200
45	CuPb-1473-133-0.086	0,086	0,059	0,051	0,039	0,035	0,031
46	CuPb-1473-133-1.24	1,245	0,940	0,810	0,670	0,590	0,550
47	CuPb-1473-80-0.43	0,434	0,300	0,270	0,190	0,140	0,130
48	CuPb-1473-80-1.01	1,011	0,710	0,510	0,490	0,360	0,280
49	CuPb-1473-80-1.46	1,460	1,110	0,840	0,650	0,590	0,400
50	CuPb-1473-27-0.62	0,623	0,400	0,290	0,240	0,180	0,110
51	CuPb-1473-27-0.98	0,983	0,650	0,430	0,400	0,250	0,210
52	CuPb-1473-27-1.56	1,562	0,920	0,690	0,660	0,420	0,330
53	CuPb-1473-8-0.022	0,022	0,010	0,008	0,007	0,005	0,004
54	CuPb-1473-8-0.19	0,190	0,110	0,069	0,048	0,039	0,036
55	CuPb-1473-8-0.013	0,013	0,007	0,005	0,004	0,003	0,003
56	CuPb-1473-8-1.19	1,190	0,780	0,480	0,390	0,290	0,270
57	CuPb-1473-8-0.98	0,981	0,590	0,370	0,340	0,210	0,190
58	CuPb-1523-1333-0.78	0,782	0,720	0,690	0,650	0,590	0,580
59	CuPb-1523-1333-1.27	1,272	1,170	1,090	1,050	0,990	0,970
60	CuPb-1523-533-0.16	0,161	0,150	0,130	0,120	0,110	0,103
61	CuPb-1523-533-0.43	0,430	0,350	0,340	0,310	0,300	0,270
62	CuPb-1523-533-0.76	0,760	0,710	0,650	0,590	0,520	0,460
63	CuPb-1523-133-1.12	1,123	0,820	0,750	0,580	0,480	0,430
64	CuPb-1523-133-0.56	0,565	0,410	0,385	0,310	0,220	0,200
65	CuPb-1523-80-0.51	0,512	0,310	0,260	0,200	0,170	0,110
66	CuPb-1523-80-0.93	0,936	0,650	0,510	0,350	0,250	0,210
67	CuPb-1523-80-1.78	1,784	1,120	0,870	0,650	0,540	0,350
68	CuPb-1523-27-0.19	0,191	0,100	0,080	0,070	0,040	0,030
69	CuPb-1523-27-0.29	0,290	0,200	0,130	0,100	0,050	0,040
70	CuPb-1523-27-0.76	0,760	0,480	0,390	0,210	0,190	0,120
71	CuPb-1523-8-0.98	0,983	0,650	0,370	0,270	0,140	0,130
72	CuPb-1523-8-1.13	1,133	0,710	0,450	0,250	0,180	0,140
73	CuPb-1523-8-1.58	1,585	1,010	0,650	0,410	0,240	0,210
74	CuPb-1523-8-0.43	0,430	0,220	0,160	0,130	0,070	0,060
75	CuPb-1523-8-0.28	0,281	0,190	0,110	0,070	0,040	0,030
76	CuPb-1523-8-0.11	0,113	0,060	0,037	0,025	0,021	0,016

$C_{0,Pb}$ – stężenie początkowe ołowiu, C_{600}, C_{900}, ..., – stężenie ołowiu w kąpieli metalicznej odpowiednio po czasie: 600, 900, 1200, 1500 i 1800 s.

B. Zestawienie wyników badań kinetyki odparowania antymonu ze stopów Cu–Sb

W tabeli B.1 zestawiono wyniki analiz chemicznych próbek metalu pobranych w trakcie procesów rafinacji próżniowej prowadzonych w ramach serii badawczej CuSb. Ze względu na zaobserwowaną nieznaczną zmianę zawartości antymonu w miedzi, we wszystkich doświadczeniach tej serii w tabeli zestawiono jedynie początkowe i końcowe stężenia antymonu w ciekłej kąpieli metalicznej i dodatkowo stopień jego usunięcia.

Tabela B.1

Zestawienie wyników zmian stężenia antymonu uzyskanych w procesie rafinacji próżniowej stopów Cu–Sb

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie początkowe Sb, % mas.	Stężenie końcowe Sb, % mas.	Stopień usunięcia Sb, %
1	CuSb-1423-1333-0.96	0,96	0,95	1,1
2	CuSb-1423-1333-1.11	1,11	1,08	2,7
3	CuSb-1423-133-0.17	0,17	0,18	-
4	CuSb-1423-133-1.80	1,80	1,78	1,1
5	CuSb-1423-80-0.56	0,56	0,55	1,8
6	CuSb-1423-80-0.73	0,73	0,74	-
7	CuSb-1423-8-0.64	0,64	0,62	3,1
8	CuSb-1423-8-0.79	0,79	0,78	1,3
9	CuSb-1473-1333-0.31	0,31	0,30	3,2
10	CuSb-1473-1333-0.94	0,94	0,93	1,1
11	CuSb-1473-133-0.95	0,95	0,95	-
12	CuSb-1473-133-0.31	0,31	0,31	-
13	CuSb-1473-80-0.17	0,17	0,17	-
14	CuSb-1473-80-0.25	0,25	0,24	4,0
15	CuSb-1473-8-0.76	0,76	0,74	2,6
16	CuSb-1473-8-1.35	1,35	1,35	-
17	CuSb-1523-1333-0.19	0,19	0,17	-
18	CuSb-1523-1333-1.14	1,14	1,13	0,9
19	CuSb-1523-133-0.27	0,27	0,26	3,7
20	CuSb-1523-133-0.96	0,96	0,92	-
21	CuSb-1523-80-0.25	0,25	0,24	4,0
22	CuSb-1523-80-0.48	0,48	0,46	4,1
23	CuSb-1523-8-1.39	1,39	1,38	0,7
24	CuSb-1523-8-0.25	0,25	0,24	4,0

C. Zestawienie wyników badań kinetyki odparowania ołowiu z miedzi blister

W tabelach C.1 i C.2 zestawiono wyniki analiz chemicznych próbek metalu pobranych w trakcie procesów rafinacji próżniowej prowadzonych w ramach serii badawczej Cu_{bl}. Analizy te obejmowały jedynie określenie zawartości ołowiu w ciekłej kąpieli metalicznej.

Tabela C.1

Zestawienie wyników zmian stężenia ołowiu uzyskanych w procesie rafinacji próżniowej miedzi blister (F/V = 12,34÷12,56)

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie ołowiu w miedzi, % mas					
		$C_{0,Pb}$	$C_{600,Pb}$	$C_{900,Pb}$	$C_{1200,Pb}$	$C_{1500,Pb}$	$C_{1800,Pb}$
1	$Cu_{bl\,I}$-1423-1333	0,240	0,233	0,230	0,220	0,210	0,205
2	$Cu_{bl\,I}$-1423-533	0,240	0,210	0,205	0,200	0,180	0,170
3	$Cu_{bl\,I}$-1423-133	0,240	0,210	0,200	0,180	0,150	0,140
4	$Cu_{bl\,I}$-1423-80	0,240	0,190	0,150	0,125	0,120	0,100
5	$Cu_{bl\,I}$-1423-27	0,240	0,170	0,110	0,100	0,070	0,060
6	$Cu_{bl\,I}$-1423-8	0,240	0,160	0,140	0,090	0,060	0,040
7	$Cu_{bl\,I}$-1473-1333	0,240	0,233	0,220	0,210	0,205	0,200
8	$Cu_{bl\,I}$-1473-533	0,240	0,210	0,200	0,170	0,160	0,140
9	$Cu_{bl\,I}$-1473-133	0,240	0,210	0,180	0,165	0,140	0,130
10	$Cu_{bl\,I}$-1473-80	0,240	0,170	0,150	0,120	0,090	0,080
11	$Cu_{bl\,I}$-1473-27	0,240	0,160	0,100	0,090	0,060	0,050
12	$Cu_{bl\,I}$-1473-8	0,240	0,140	0,110	0,100	0,060	0,040
13	$Cu_{bl\,I}$-1523-1333	0,240	0,220	0,215	0,195	0,185	0,170
14	$Cu_{bl\,I}$-1523-533	0,240	0,210	0,180	0,170	0,150	0,130
15	$Cu_{bl\,I}$-1523-133	0,240	0,140	0,120	0,100	0,070	0,050
16	$Cu_{bl\,I}$-1523-80	0,240	0,180	0,110	0,100	0,060	0,040
17	$Cu_{bl\,I}$-1523-27	0,240	0,170	0,110	0,080	0,060	0,038
18	$Cu_{bl\,I}$-1523-8	0,240	0,160	0,110	0,070	0,050	0,040
19	$Cu_{bl\,II}$-1423-1333	0,330	0,320	0,310	0,305	0,290	0,280
20	$Cu_{bl\,II}$-1423-533	0,330	0,300	0,290	0,270	0,250	0,230
21	$Cu_{bl\,II}$-1423-133	0,330	0,290	0,260	0,250	0,230	0,220
22	$Cu_{bl\,II}$-1423-80	0,330	0,250	0,210	0,180	0,150	0,110
23	$Cu_{bl\,II}$-1423-27	0,330	0,250	0,190	0,120	0,100	0,070
24	$Cu_{bl\,II}$-1423-8	0,330	0,200	0,160	0,100	0,080	0,070
25	$Cu_{bl\,II}$-1473-1333	0,330	0,320	0,300	0,285	0,280	0,260
26	$Cu_{bl\,II}$-1473-533	0,330	0,300	0,270	0,240	0,220	0,200
27	$Cu_{bl\,II}$-1473-133	0,330	0,270	0,250	0,210	0,205	0,170
28	$Cu_{bl\,II}$-1473-80	0,330	0,240	0,190	0,160	0,120	0,100
29	$Cu_{bl\,II}$-1473-27	0,330	0,240	0,170	0,100	0,090	0,060
30	$Cu_{bl\,II}$-1473-8	0,330	0,160	0,140	0,110	0,090	0,060

cd. tabeli C.1

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie ołowiu w miedzi, % mas.					
		$C_{0,Pb}$	$C_{600,Pb}$	$C_{900,Pb}$	$C_{1200,Pb}$	$C_{1500,Pb}$	$C_{1800,Pb}$
31	$Cu_{bl\,II}$-1523-1333	0,330	0,310	0,290	0,270	0,260	0,230
32	$Cu_{bl\,II}$-1523-533	0,330	0,290	0,250	0,220	0,200	0,190
33	$Cu_{bl\,II}$-1523-133	0,330	0,200	0,170	0,150	0,110	0,090
34	$Cu_{bl\,II}$-1523-80	0,330	0,230	0,160	0,110	0,090	0,070
35	$Cu_{bl\,II}$-1523-27	0,330	0,210	0,150	0,110	0,080	0,050
36	$Cu_{bl\,II}$-1523-8	0,330	0,160	0,130	0,100	0,080	0,050

$C_{0,Pb}$ – stężenie początkowe ołowiu w miedzi blister, C_{600}, C_{900}, ..., – stężenie ołowiu w kąpieli metalicznej odpowiednio po czasie: 600, 900, 1200, 1500 i 1800 s.

Tabela C.2

Zestawienie wyników zmian stężenia ołowiu uzyskanych w procesie rafinacji próżniowej miedzi blister (F/V = 8,68÷8,90)

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie ołowiu w miedzi, % mas.			
		$C_{0,Pb}$	$C_{900,Pb}$	$C_{1500,Pb}$	$C_{1800,Pb}$
1	$Cu_{bl\,I}$-1473-133	0,24	0,20	0,17	0,15
2	$Cu_{bl\,I}$-1473-8	0,24	0,15	0,10	0,07
3	$Cu_{bl\,I}$-1523-133	0,24	0,15	0,10	0,06
4	$Cu_{bl\,I}$-1523-8	0,24	0,14	0,09	0,05

D. Zestawienie wyników badań kinetyki odparowania antymonu z miedzi blister

W tabeli D.1 i D.2 zestawiono wyniki analiz chemicznych próbek metalu pobranych w trakcie procesów rafinacji próżniowej prowadzonych w ramach serii badawczej Cu_{bl}. Analizy te obejmowały określenie zawartości antymonu w ciekłej kąpieli metalicznej.

Tabela D.1

Zestawienie wyników zmian stężenia antymonu uzyskanych w procesie rafinacji próżniowej miedzi blister (F/V = 12,34÷12,56)

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie antymonu w miedzi, % mas.					
		$C_{0,Sb}$	$C_{600,Sb}$	$C_{900,Sb}$	$C_{1200,Sb}$	$C_{1500,Sb}$	$C_{1800,Sb}$
1	$Cu_{bl\,I}$-1423-1333	0,020	0,0198	0,0195	0,0194	0,0192	0,0191
2	$Cu_{bl\,I}$-1423-533	0,020	0,0191	0,0189	0,0182	0,0181	0,0175
3	$Cu_{bl\,I}$-1423-133	0,020	0,0181	0,0176	0,0173	0,0159	0,0149
4	$Cu_{bl\,I}$-1423-80	0,020	0,0179	0,0177	0,0172	0,0157	0,0148
5	$Cu_{bl\,I}$-1423-27	0,020	0,0184	0,0170	0,0167	0,0154	0,0149
6	$Cu_{bl\,I}$-1423-8	0,020	0,0179	0,0171	0,0168	0,0151	0,0145
7	$Cu_{bl\,I}$-1473-1333	0,020	0,0196	0,0192	0,0189	0,0185	0,0181
8	$Cu_{bl\,I}$-1473-533	0,020	0,0190	0,0188	0,0174	0,0168	0,0163
9	$Cu_{bl\,I}$-1473-133	0,020	0,0180	0,0171	0,0169	0,0152	0,0148
10	$Cu_{bl\,I}$-1473-80	0,020	0,0186	0,0171	0,0159	0,0151	0,0141
11	$Cu_{bl\,I}$-1473-27	0,020	0,0172	0,0166	0,0152	0,0149	0,0138
12	$Cu_{bl\,I}$-1473-8	0,020	0,0175	0,0168	0,0151	0,0147	0,0135
13	$Cu_{bl\,I}$-1523-1333	0,020	0,0195	0,0189	0,0188	0,0183	0,0180
14	$Cu_{bl\,I}$-1523-533	0,020	0,0182	0,0177	0,0175	0,0167	0,0163
15	$Cu_{bl\,I}$-1523-133	0,020	0,0176	0,0171	0,0155	0,0149	0,0143
16	$Cu_{bl\,I}$-1523-80	0,020	0,0180	0,0167	0,0153	0,0147	0,0141
17	$Cu_{bl\,I}$-1523-27	0,020	0,0171	0,0158	0,0147	0,0144	0,0129
18	$Cu_{bl\,I}$-1523-8	0,020	0,0170	0,0157	0,0148	0,0143	0,0128
19	$Cu_{bl\,II}$-1423-1333	0,019	0,0187	0,0185	0,0183	0,0180	0,0178
20	$Cu_{bl\,II}$-1423-533	0,019	0,0184	0,0180	0,0176	0,0171	0,0168
21	$Cu_{bl\,II}$-1423-133	0,019	0,0180	0,0170	0,0160	0,0155	0,0150
22	$Cu_{bl\,II}$-1423-80	0,019	0,0175	0,0162	0,0160	0,0152	0,0141
23	$Cu_{bl\,II}$-1423-27	0,019	0,0174	0,0171	0,0155	0,0150	0,0138
24	$Cu_{bl\,II}$-1423-8	0,019	0,0175	0,0170	0,0155	0,0150	0,0135
25	$Cu_{bl\,II}$-1473-1333	0,019	0,0186	0,0182	0,0180	0,0175	0,0170
26	$Cu_{bl\,II}$-1473-533	0,019	0,0181	0,0175	0,0166	0,0163	0,0161
27	$Cu_{bl\,II}$-1473-133	0,019	0,0174	0,0165	0,0160	0,0155	0,0140
28	$Cu_{bl\,II}$-1473-80	0,019	0,0174	0,0165	0,0155	0,0147	0,0133
29	$Cu_{bl\,II}$-1473-27	0,019	0,0175	0,0159	0,0151	0,0134	0,0130
30	$Cu_{bl\,II}$-1473-8	0,019	0,0175	0,0155	0,0150	0,0135	0,0130

cd. tabeli D.1

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie antymonu w miedzi, % mas.					
		$C_{0,Sb}$	$C_{600,Sb}$	$C_{900,Sb}$	$C_{1200,Sb}$	$C_{1500,Sb}$	$C_{1800,Sb}$
31	$Cu_{bl\,II}$-1523-1333	0,019	0,0186	0,0181	0,0179	0,0172	0,0168
32	$Cu_{bl\,II}$-1523-533	0,019	0,0181	0,0171	0,0166	0,0157	0,0149
33	$Cu_{bl\,II}$-1523-133	0,019	0,0165	0,0155	0,0150	0,0145	0,0140
34	$Cu_{bl\,II}$-1523-80	0,019	0,0169	0,0159	0,0154	0,0136	0,0128
35	$Cu_{bl\,II}$-1523-27	0,019	0,0166	0,0159	0,0141	0,0131	0,0124
36	$Cu_{bl\,II}$-1523-8	0,019	0,0165	0,0160	0,0140	0,0125	0,0120

$C_{0,Sb}$ – stężenie początkowe antymonu w miedzi blister, C_{600}, C_{900}, ..., – stężenie antymonu w kąpieli metalicznej odpowiednio po czasie: 600, 900, 1200, 1500 i 1800 s.

Tabela D.2

Zestawienie wyników zamian stężenia antymonu uzyskanych w procesie rafinacji próżniowej miedzi blister (F/V = 8,68÷8,90)

Lp.	Symbol doświadczenia	Stężenie antymonu w miedzi, % mas.			
		$C_{0,Sb}$	$C_{900,Sb}$	$C_{1500,Sb}$	$C_{1800,Sb}$
1	Cu_{bl}-1473-133	0,02	0,018	0,016	0,015
2	Cu_{bl}-1473-8	0,02	0,018	0,015	0,013
3	Cu_{bl}-1523-133	0,02	0,017	0,015	0,014
4	Cu_{bl}-1523-8	0,02	0,016	0,013	0,012

E. Zestawienie wyników badań wpływu tlenu na szybkość usuwania ołowiu z ciekłych stopów Cu–Pb–O

W tabeli E.1 zestawiono wyniki analiz chemicznych próbek metalu pobranych w trakcie procesu rafinacji próżniowej prowadzonego w serii badawczej CuPbO.

Tabela E.1

Wyniki zmian stężenia ołowiu i tlenu w ciekłej miedzi uzyskane w procesie rafinacji próżniowej stopów Cu–Pb–O

Lp.	Symbol doświadczenia	Zawartość w stopie, % mas.				Stopień usunięcia Pb, %
		C_{Pb}^{0}	C_{Pb}^{k}	C_{O}^{0}	C_{O}^{k}	
1	CuPbO-1473-133-0.79	0,79	0,33	-	-	58,2
2	CuPbO-1473-133-0.96-0.079	0,96	0,33	0,079	0,065	65,6
3	CuPbO-1473-133-0.53-0.088	0,53	0,21	0,088	0,086	60,6
4	CuPbO-1473-133-0.67-0.19	0,67	0,23	0,190	0,170	65,6
5	CuPbO-1473-8-0.98	0,98	0,19	-	-	80,6
6	CuPbO-1473-8-0.53-0.088	0,53	0,10	0,088	0,082	81,1
7	CuPbO-1473-8-0.64-0.11	0,64	0,13	0,110	0,100	79,9
8	CuPbO-1473-8-0.67-0.19	0,67	0,15	0,190	0,170	77,6
9	CuPbO-1523-133-0.56	0,56	0,20	-	-	64,3
10	CuPbO-1523-133-0.33-0.086	0,33	0,10	0,086	0,082	69,7
11	CuPbO-1523-133-0.50-0.19	0,50	0,16	0,190	0,170	68,0
12	CuPbO-1523-8-0.65-0.41	0,65	0,12	0,410	0,320	81,5
13	CuPbO-1523-8-1.04-0.43	1,04	0,17	0,430	0,310	83,6

F. Zestawienie wyników badań wpływu tlenu na szybkość usuwania antymonu z ciekłych stopów Cu–Sb–O

W tabeli F.1 zestawiono wyniki analiz chemicznych próbek metalu pobranych w trakcie procesu rafinacji próżniowej prowadzonego w serii badawczej CuSbO.

Tabela F.1

Wyniki zmian stężenia antymonu i tlenu w ciekłej miedzi uzyskane w procesie rafinacji próżniowej stopów Cu–Sb–O

Lp.	Symbol doświadczenia	Zawartość w stopie, % mas.				Stopień usunięcia Sb, %
		C_{Sb}^{0}	C_{Sb}^{k}	C_{O}^{0}	C_{O}^{k}	
1	CuSbO-1473-133-0.95	0,95	0,95	-	-	-
2	CuSbO-1473-133-1.06-0.043	1,06	1,04	0,043	0,043	1,8
3	CuSbO-1473-133-1.55-0.11	1,55	1,53	0,110	0,110	1,3
4	CuSbO-1473-133-2.11-0.17	2,11	2,03	0,170	0,140	3,3
5	CuSbO-1473-133-2.46-0.31	2,46	2,34	0,310	0,310	4,8
6	CuSbO-1473-133-1.12-0.46	1,12	1,03	0,460	0,410	8,0
7	CuSbO-1473-133-1.06-0.41	1,06	0,97	0,410	0,390	8,5
8	CuSbO-1473-8-1.35	1,35	1,34	-	-	0,7
9	CuSbO-1473-8-1.55-0.11	1,55	1,52	0,110	0,110	1,9
10	CuSbO-1473-8-2.11-0.17	2,11	2,06	0,170	0,140	2,4
11	CuSbO-1473-8-2.49-0.3	2,49	2,34	0,300	0,290	6,0
12	CuSbO-1473-8-1.09-0.39	1,09	0,97	0,390	0,370	11,0
13	CuSbO-1473-8-1.63-0.44	1,63	1,45	0,440	0,420	11,0
14	CuSbO-1523-133-0.91	0,91	0,91	-	-	-
15	CuSbO-1523-133-2.75-0.11	2,75	2,69	0,110	0,100	2,1
16	CuSbO-1523-133-2.46-0.17	2,46	2,34	0,170	0,150	4,8
17	CuSbO-1523-133-2.46-0.31	2,46	2,26	0,310	0,270	8,1
18	CuSbO-1523-133-1.15-0.41	1,15	0,99	0,410	0,400	14,1
19	CuSbO-1523-8-1.39	1,39	1,38	-	-	0,7
20	CuSbO-1523-8-1.06-0.043	1,06	1,02	0,043	0,040	3,8
21	CuSbO-1523-8-2.75-0.17	2,75	2,54	0,170	0,140	7,6
22	CuSbO-1523-8-2.49-0.3	2,49	2,27	0,300	0,270	8,8
23	CuSbO-1523-8-2.46-0.31	2,46	2,24	0,310	0,270	8,9
24	CuSbO-1523-8-2.49-0.35	2,49	2,26	0,350	0,260	9,2
25	CuSbO-1523-8-0.63-0.48	0,63	0,52	0,480	0,410	17,4
26	CuSbO-1523-8-1.08-0.52	1,08	0,88	0,520	0,430	18,5

G. Analiza termodynamiczna wpływu tlenu na skład i prężność składników fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu–Pb–O i Cu–Sb–O

Warunkiem równowagi termodynamicznej w układzie zamkniętym w warunkach izotermiczno–izobarycznych jest minimalizowanie się wartości entalpii swobodnej układu. Analiza takiego układu wielofazowego wymaga spełnienia następujących warunków:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad \text{(równość temperatur)} \tag{G.1}$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} \quad \text{(równość ciśnień)} \tag{G.2}$$

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} \quad \text{(równość potencjałów chemicznych składników} \tag{G.3}$$

w poszczególnych fazach układu)

$$\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} \tag{G.4}$$

gdzie: 1, 2, ... – poszczególne składniki układu,
α, β, ... – poszczególne fazy układu.

Do obliczenia prężności par i–tego składnika roztworu metalicznego można wykorzystać równość potencjałów chemicznych:

$$\mu_i^{l} = \mu_i^{g} \tag{G.5}$$

Wiedząc, że:

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(l)}^{0} + RT \ln a_i \tag{G.6}$$

i

$$\mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^{0} + RT \ln p_i \tag{G.7}$$

gdzie: – standardowy potencjał chemiczny czystego składnika „i" w fazie ciekłej,
$\mu_{i(g)}^{0}$ – standardowy potencjał chemiczny składnika „i" w fazie gazowej,
a_i – aktywność składnika „i" w roztworze,
p_i – prężność równowagowa składnika „i" nad roztworem.

otrzymujemy z zależności (G.5):

$$\mu_{i(l)}^{0} + RT \ln a_i = \mu_{i(g)}^{0} + RT \ln p_i \tag{G.8}$$

co po przekształceniu daje równość:

$$\mu_{i(g)}^{0} - \mu_{i(l)}^{0} = -RT \ln \frac{p_i}{a_i} \tag{G.9}$$

W przypadku czystego składnika i ($a_i = 1$) otrzymujemy zależność:

$$\mu^0_{i(g)} - \mu^0_{i(l)} = -RT \ln p^0_i \qquad (G.10)$$

co w połączeniu z zależnością (G.9) daje równość:

$$p_i = a \cdot p^0_i \qquad (G.11)$$

Przedstawiona zależność posłużyła, w omawianej analizie termodynamicznej, do obliczeń prężności równowagowej wszystkich monomerów fazy gazowej, przy czym prężności równowagowe nad czystą kąpielą p^0_i obliczano z danych dotyczących standardowej entalpii swobodnej parowania poszczególnych składników układu.

Przy obliczaniu prężności równowagowej pozostałych składników fazy gazowej tj. dimerów, tetramerów oraz składników tlenkowych wzięto pod uwagę przebieg następujących reakcji chemicznych:

$$x\mathrm{Me}_{(g)} + \frac{y}{2}\mathrm{O}_{2(g)} = \mathrm{Me}_x\mathrm{O}_{y(g)} \qquad (G.12)$$

i

$$z\mathrm{Me}_{(g)} = \mathrm{Me}_{z(g)} \qquad (G.13)$$

gdzie: x, y, z – współczynniki stechiometryczne.
W tym przypadku warunki równowagi mają postać:

$$x\mu_{\mathrm{Me}(g)} + \frac{y}{2}\mu_{\mathrm{O}_2(g)} = \mu_{\mathrm{Me}_x\mathrm{O}_y(g)} \qquad (G.14)$$

i

$$z\mu_{\mathrm{Me}(g)} = \mu_{\mathrm{Me}_z(g)} \qquad (G.15)$$

które po przekształceniu odpowiednio możemy zapisać jako:

$$x\left(\mu^0_{\mathrm{Me}(g)} + RT \ln p_{\mathrm{Me}}\right) + \frac{y}{2}\left(\mu^0_{\mathrm{O}_2(g)} + RT \ln p_{\mathrm{O}_2}\right) = \mu^0_{\mathrm{Me}_x\mathrm{O}_y(g)} + RT \ln p_{\mathrm{Me}_x\mathrm{O}_y} \qquad (G.16)$$

i

$$z\left(\mu^0_{\mathrm{Me}(g)} + RT \ln p_{\mathrm{Me}}\right) = \mu^0_{\mathrm{Me}_z(g)} + RT \ln p_{\mathrm{Me}_z} \qquad (G.17)$$

Wiedząc, że dla reakcji (G.12):

$$\Delta\left(G^0\right)_r = \mu^0_{\mathrm{Me}_x\mathrm{O}_y(g)} - x\mu^0_{\mathrm{Me}(g)} - \frac{y}{2}\mu^0_{\mathrm{O}_2(g)} \qquad (G.18)$$

i dla reakcji (G.13)

$$\Delta\left(G^0\right)_r = \mu^0_{\mathrm{Me}_z(g)} - z\mu^0_{\mathrm{Me}(g)} \qquad (G.19)$$

otrzymujemy odpowiednio:

$$\Delta\left(G^0\right)_r = -RT \ln \frac{p_{\mathrm{Me}_x\mathrm{O}_y}}{p^x_{\mathrm{Me}} \cdot p^{\frac{y}{2}}_{\mathrm{O}_2}} \quad \text{dla reakcji (G.12)} \qquad (G.20)$$

$$\Delta\left(G^0\right)_r = -RT \ln \frac{p_{\mathrm{Me}_z}}{p^z_{\mathrm{Me}}} \quad \text{dla reakcji (G.13)} \qquad (G.21)$$

Znając więc zmiany entalpii swobodnej reakcji utleniania i reakcji tworzenia dimerów lub tetramerów, a także prężność par tlenu i pozostałych monomerów gazowych, można obliczyć z zależności (G.20) i (G.21) prężność par gazowych składników tlenkowych i prężność par dimerów i tetramerów gazowych analizowanego układu.

Realizacja opisu termodynamiki fazy gazowej w układach Cu–Pb–O i Cu–Sb–O wymagała dysponowania danymi dotyczącymi rodzaju cząsteczek w niej występujących, jak również danymi o wartościach stałych równowagi reakcji ich tworzenia, a także opisem termodynamiki składników w fazach skondensowanych wymienionych układów.

W przypadku miedzi w fazie gazowej jedynymi rejestrowanymi w ilościach istotnych dla przedstawionej analizy są cząsteczki monomeru $\mathrm{Cu}_{(g)}$. Dane odnoszące się do parowania ołowiu mówią także, że w fazie gazowej mamy do czynienia z monomerem ołowiu [57]. W przypadku obecności w układzie tlenu w fazie gazowej rejestrujemy obecność cząsteczek $\mathrm{PbO}_{(g)}$. Dla stopów zawierających antymon w większości przypadków stwierdzono obecność w fazie gazowej cząsteczek $\mathrm{Sb}_{(g)}$, $\mathrm{Sb}_{2(g)}$ i $\mathrm{Sb}_{4(g)}$. Jedynie w pracy Sullivana i in. [68] znajdujemy sugestię, iż w fazie gazowej antymonu istnieje pewna liczba cząsteczek $\mathrm{Sb}_{3(g)}$. Dodatkowo w przypadku obecności w układzie tlenu mamy do czynienia w fazie gazowej z istnieniem w fazie gazowej cząsteczek $\mathrm{SbO}_{(g)}$ oraz $\mathrm{Sb_4O_{6(g)}}$.

Przystępując do obliczania cząstkowych prężności par składników fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu–Sb–O i Cu–Pb–O należy uwzględnić przebiegające w poszczególnych układach przemiany reakcje chemiczne.

$$\mathrm{O}_{(l)} \Leftrightarrow 0{,}5\mathrm{O}_{2(g)} \qquad (G.22)$$

$$\mathrm{Cu}_{(l)} \Leftrightarrow \mathrm{Cu}_{(g)} \qquad (G.23)$$

$$\mathrm{Pb}_{(l)} \Leftrightarrow \mathrm{Pb}_{(g)} \qquad (G.24)$$

$$\mathrm{Sb}_{(l)} \Leftrightarrow \mathrm{Sb}_{(g)} \qquad (G.25)$$

$$\mathrm{Pb}_{(l)} + 0{,}5O_{2(g)} \Leftrightarrow \mathrm{PbO}_{(g)} \qquad (G.26)$$

$$2\mathrm{Sb}_{(g)} \Leftrightarrow \mathrm{Sb}_{2(g)} \qquad (G.27)$$

$$2\mathrm{Sb}_{2(g)} \Leftrightarrow \mathrm{Sb}_{4(g)} \qquad (G.28)$$

$$Sb_{(l)} + 0{,}5O_{2(g)} \Leftrightarrow SbO_{(g)} \tag{G.29}$$

$$4Sb_{(l)} + 3O_{2(g)} \Leftrightarrow Sb_4O_{6(g)} \tag{G.30}$$

W tym miejscu zauważyć należy, iż pominięto w obliczeniach cząsteczkę $Sb_{3(g)}$. Zostało to spowodowane faktem braku wiarygodnych danych termodynamicznych dotyczących tej cząsteczki, jak również wątpliwościami co do jej występowania w ilościach istotnych z punktu widzenia przedstawionych tutaj prac obliczeniowych.

Podstawowymi wykorzystywanymi do obliczeń związkami są zależności opisujące procesy rozpuszczania tlenu w kąpieli metalicznej (G.22), parowania (G.23) do (G.25) oraz reakcje przebiegające z udziałem fazy gazowej (G.26) do (G.30). Mają one postać:

$$p_i = p_i^0 \cdot a_i = p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot x_i = \left[\exp\left(-\frac{\Delta_p G_i^0(T)}{RT}\right)\right] \cdot \gamma_i \cdot X_i \tag{G.31}$$

oraz

$$K_j = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_i^0(T)}{RT}\right) \tag{G.32}$$

gdzie: p_i i p_i^0 – prężności odpowiednio *i*–tego składnika nad roztworem oraz nad czystą kąpielą,
γ_i – współczynnik aktywności składnika „*i*" w ciekły stopie,
X_i – ułamek molowy składnika „*i*" w stopie,
R – stała gazowa,
T – temperatura bezwzględna,
K_j – stałą równowagi *j*–tej reakcji przebiegającej z udziałem składników fazy gazowej,
$\Delta_p G_i^0(T)$ i $\Delta_r G_i^0(T)$ – standardowa entalpia swobodna odpowiednio procesów parowania, rozpuszczania tlenu i rekcji chemicznych przebiegających z udziałem fazy gazowej.

W przypadku reakcji (G.23)÷(G.25) i (G.27)÷(G.28) do opisu zmiany ich standardowych entalpii swobodnych skorzystano z zależności:

$$\Delta_p G_i^0(T) = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T \cdot \ln(T) \tag{G.33}$$

W przypadku reakcji rozpuszczania tlenu w ciekłej miedzi skorzystano z zależności [69]:

$$\Delta_p G_i^0(T) = -20140 + 1{,}22 \cdot T, \quad \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1} \tag{G.34}$$

Przy wyprowadzaniu tej zależności przyjęto jako standard 1% atomowy roztwór tlenu w miedzi, spełniający prawo Henryego.

Parametry równania (G.33) dla każdej z wyżej wymienionych reakcji zestawiono w tabeli G.1.

Tabela G.1

Parametry równania (G.33) opisującego standardowe entalpie swobodne reakcji parowania: miedzi, ołowiu i antymonu oraz reakcji z udziałem cząsteczek fazy gazowej antymonu

Reakcja	Parametry równania (G.33)			
	A_p	B_p	C_p	Źródło
$Cu_{(l)} \Leftrightarrow Cu_{(g)}$	314255	-111,9755	-	[58]
$Pb_{(l)} \Leftrightarrow Pb_{(g)}$	190150,62	-136,9791	5,67833	[70]
$Sb_{(l)} \Leftrightarrow Sb_{(g)}$	220847	-118,3471	1,9674	[71]
$2Sb_{(g)} \Leftrightarrow Sb_{2(g)}$	-266596	132,8784	-0,0566	[71]
$2Sb_{2(g)} \Leftrightarrow Sb_{4(g)}$	-254573	368,0597	-36,4257	[71]

Do obliczenia prężności składników tlenkowych posłużono się danymi dotyczącymi standardowych entalpii swobodnych poszczególnych składników układu opisywanych zależnością:

$$G_k^0 = A_k + B_k \cdot T + C_k \cdot T \cdot \ln(T) + D_k \cdot T^2 + E_k \cdot T^3 + F_k \cdot T^{-1} \tag{G.35}$$

Jej parametry zestawiono w tabeli G.2.

Tabela G.2

Parametry równania (G.35) opisującego standardowe entalpie swobodne składników biorących udział w reakcjach tworzenia gazowych tlenków ołowiu i antymonu

Składnik	Parametry równania (G.35)						Źródło
	A_k	B_k	C_k	$D_k \cdot 10^3$	$E_k \cdot 10^6$	$F_k \cdot 10^{-5}$	
$Pb_{(l)}$*	9010	45,0875	-18,9641	-2,8829	0,0981	26,9676	[72]
$Sb_{(l)}$**	8175	147,4589	-31,38	-	-	-	[72]
$O_{2(g)}$	-9686	-2,2067	-29,9775	-2,0934	-	0,8347	[73]
$PbO_{(g)}$	57021	2,4044	-35,8809	-0,5024	-	1,6538	[73]
$SbO_{(g)}$	91462	2,4951	-35,4622	-1,7585	-	2,0725	[73]
$Sb_4O_{6(g)}$***	-1300460	1115,8564	-233,5826247	-1,4235	-	23,9694	[73]

* 1200 K < T < 2100 K
** 903 K < T < 2000 K
*** T > 500 K

Do opisu współczynników aktywności ołowiu i antymonu w ciekłych stopach z miedzią skorzystano z zależności dla roztworu Cu–Pb–O:

$$\ln \gamma_{Cu} = -0{,}5 \cdot (\varepsilon_{Pb}^{Pb} \cdot X_{Pb}^2 + \varepsilon_O^O \cdot X_O^2 + 2 \cdot \varepsilon_{Pb}^O \cdot X_{Pb} \cdot X_O) \tag{G.36}$$

i

$$\ln \gamma_{Pb} = \ln \gamma_{Pb}^{\infty} + \varepsilon_{Pb}^{Pb} \cdot X_{Pb} + \varepsilon_{Pb}^O \cdot X_O \tag{G.37}$$

oraz dla roztworu Cu–Sb–O

$$\ln \gamma_{Cu} = -0{,}5 \cdot (\varepsilon_{Sb}^{Sb} \cdot X_{Sb}^2 + \varepsilon_{O}^{O} \cdot X_{O}^2 + 2 \cdot \varepsilon_{Sb}^{O} \cdot X_{Sb} \cdot X_{O}) \tag{G.38}$$

i

$$\ln \gamma_{Sb} = \ln \gamma_{Sb}^{\infty} + \varepsilon_{Sb}^{Sb} \cdot X_{Sb} + \varepsilon_{Sb}^{O} \cdot X_{O} \tag{G.39}$$

Jednocześnie przyjęto, że

$$\varepsilon_{Pb}^{O} = \varepsilon_{O}^{Pb} \tag{G.40}$$

oraz

$$\varepsilon_{Sb}^{O} = \varepsilon_{O}^{Sb} \tag{G.41}$$

Dane niezbędne do obliczenia współczynnika aktywności tlenu zaczerpnięto z pracy Kojo i in. [74]. Ich źródłem są prace Taskinena i Hytonena [75÷77]. Wykorzystane w obliczeniach zależności przyjmują następującą postać:

$$\ln \gamma_{O}^{\infty} = 4{,}529 - \frac{8961{,}5}{T} \tag{G.42}$$

$$\varepsilon_{O}^{O} = 16{,}18 - \frac{35550}{T} \tag{G.43}$$

$$\varepsilon_{O}^{Sb} = 6{,}36 - \frac{12310}{T} \tag{G.44}$$

$$\varepsilon_{O}^{Pb} = 16{,}95 - \frac{35360}{T} \tag{G.45}$$

Do obliczenia współczynników aktywności miedzi, ołowiu i antymonu w analizowanych roztworach wykorzystano dodatkowo następujące zależności:

$$\ln \gamma_{Pb}^{\infty} = 1{,}5972 + \frac{541{,}02}{T} \tag{G.46}$$

$$\ln \gamma_{Sb}^{\infty} = -\frac{5024{,}96}{T} - 6{,}5538 + 0{,}3287 \cdot \ln T \tag{G.47}$$

$$\varepsilon_{Pb}^{Pb} = -29{,}5405 + \frac{36405{,}55}{T} \tag{G.48}$$

$$\varepsilon_{Sb}^{Sb} = \frac{26713{,}56}{T} + 36{,}6752 - 4{,}1128 \cdot \ln T \tag{G.49}$$

Źródłem tych zależności jest praca Zajączkowskiego [70] oraz dane niepublikowane tego samego autora [71].

Wyniki przeprowadzonych obliczeń prężności par składników fazy gazowej nad ciekłymi roztworami Cu–Pb–O i Cu–Sb–O zestawiono w tabelach G.3 do G.10.

Ze względu na brak w literaturze w pełni zadowalającego opisu fazy ciekłej układu Cu–Sb, wartości prężności $Sb_{(g)}$ mogą być wyższe o ok. 75% od tych, które wynikają z powyżej zaprezentowanych równań [71], co przełoży się również na prężności $Sb_{2(g)}$ i $Sb_{4(g)}$ powiększając je odpowiednio ok. 1,75 i 10-krotnie.

Tabela G.3

Wyniki obliczeń cząstkowych prężności składników fazy gazowej układu Cu–Pb–O (2% mas. Pb)

Lp.	Temperatura, K	Zawartość tlenu w stopie, % mas.	Prężność par składników fazy gazowej, Pa			
			$p(O_2)$	$p(Cu)$	$p(Pb)$	$p(PbO)$
1	1373	0,0	-	0,079	27,177	-
2		0,1	0,021	0,079	26,155	10,626
3		0,2	0,085	0,078	25,177	20,397
4		0,3	0,191	0,078	24,241	29,370
5		0,4	0,337	0,078	23,345	37,599
6		0,5	0,524	0,077	22,486	45,137
7	1423	0,0	-	0,207	46,692	-
8		0,1	0,036	0,207	45,101	15,605
9		0,2	0,143	0,206	43,572	30,061
10		0,3	0,321	0,205	42,104	43,442
11		0,4	0,567	0,204	40,693	55,815
12		0,5	0,880	0,204	39,337	67,244
13	1473	0,0	-	0,511	77,264	-
14		0,1	0,059	0,509	74,885	22,312
15		0,2	0,233	0,507	72,593	43,129
16		0,3	0,520	0,505	70,383	62,536
17		0,4	0,919	0,503	68,252	80,616
18		0,5	1,428	0,502	66,197	97,446
19	1523	0,0	-	1,186	123,600	-
20		0,1	0,092	1,181	120,176	31,144
21		0,2	0,366	1,177	116,866	60,390
22		0,3	0,818	1,173	113,665	87,841
23		0,4	1,445	1,169	110,569	113,591
24		0,5	2,244	1,165	107,574	137,733

Tabela G.4

Wyniki obliczeń cząstkowych prężności składników fazy gazowej układu Cu–Pb–O (1% mas. Pb)

Lp.	Temperatura, K	Zawartość tlenu w stopie, % mas.	Prężność par składników fazy gazowej, Pa			
			$p(O_2)$	p(Cu)	p(Pb)	p(PbO)
1	1373	0,0	-	0,079	13,622	-
2		0,1	0,021	0,079	13,113	5,291
3		0,2	0,084	0,078	12,626	10,158
4		0,3	0,188	0,078	12,159	14,630
5		0,4	0,333	0,078	11,712	18,734
6		0,5	0,517	0,078	11,284	22,495
7	1423	0,0	-	0,208	23,472	-
8		0,1	0,036	0,207	22,677	7,792
9		0,2	0,141	0,206	21,913	15,013
10		0,3	0,316	0,206	21,179	21,701
11		0,4	0,559	0,205	20,473	27,887
12		0,5	0,868	0,204	19,794	33,604
13	1473	0,0	-	0,512	38,946	-
14		0,1	0,058	0,510	37,754	11,171
15		0,2	0,229	0,508	36,604	21,596
16		0,3	0,513	0,507	35,496	31,320
17		0,4	0,907	0,505	34,427	40,383
18		0,5	1,408	0,503	33,396	48,823
19	1523	0,0	-	1,190	62,461	-
20		0,1	0,091	1,185	60,740	15,631
21		0,2	0,361	1,181	59,075	30,315
22		0,3	0,806	1,176	57,465	44,102
23		0,4	1,425	1,172	55,908	57,040
24		0,5	2,214	1,168	54,401	69,173

Tabela G.5

Wyniki obliczeń cząstkowych prężności składników fazy gazowej układu Cu–Pb–O (0,5% mas. Pb)

Lp.	Temperatura, K	Zawartość tlenu w stopie, % mas.	Prężność par składników fazy gazowej, Pa			
			$p(O_2)$	p(Cu)	p(Pb)	p(PbO)
1	1373	0,0	-	0,079	6,819	-
2		0,1	0,021	0,079	6,565	2,640
3		0,2	0,084	0,079	6,322	5,068
4		0,3	0,187	0,078	6,089	7,301
5		0,4	0,330	0,078	5,866	9,350
6		0,5	0,513	0,078	5,652	11,229
7	1423	0,0	-	0,208	11,767	-
8		0,1	0,035	0,207	11,370	3,893
9		0,2	0,140	0,207	10,988	7,502
10		0,3	0,314	0,206	10,621	10,845
11		0,4	0,555	0,205	10,268	13,938
12		0,5	0,862	0,205	9,928	16,797
13	1473	0,0	-	0,513	19,551	-
14		0,1	0,057	0,511	18,954	5,589
15		0,2	0,228	0,509	18,379	10,806
16		0,3	0,510	0,507	17,824	15,673
17		0,4	0,901	0,506	17,288	20,210
18		0,5	1,399	0,504	16,772	24,435
19	1523	0,0	-	1,191	31,395	-
20		0,1	0,090	1,187	30,532	7,830
21		0,2	0,358	1,182	29,697	15,187
22		0,3	0,801	1,178	28,890	22,095
23		0,4	1,415	1,174	28,109	28,579
24		0,5	2,198	1,170	27,353	34,661

Tabela G.6

Wyniki obliczeń cząstkowych prężności składników fazy gazowej układu Cu–Pb–O (0,1% mas. Pb)

Lp.	Temperatura, K	Zawartość tlenu w stopie, % mas.	Prężność par składników fazy gazowej, Pa			
			$p(O_2)$	$p(Cu)$	$p(Pb)$	$p(PbO)$
1	1373	0,0	-	0.079	1.365	-
2		0,1	0.021	0.079	1.314	0.527
3		0,2	0.083	0.079	1.266	1.012
4		0,3	0.186	0.078	1.219	1.458
5		0,4	0.329	0.078	1.175	1.867
6		0,5	0.510	0.078	1.132	2.243
7	1423	0,0	-	0.209	2.358	-
8		0,1	0.035	0.208	2.279	0.778
9		0,2	0.140	0.207	2.202	1.500
10		0,3	0.312	0.206	2.129	2.168
11		0,4	0.552	0.205	2.058	2.787
12		0,5	0.858	0.205	1.991	3.359
13	1473	0,0	-	0.514	3.923	-
14		0,1	0.057	0.512	3.803	1.118
15		0,2	0.227	0.510	3.688	2.162
16		0,3	0.507	0.508	3.577	3.136
17		0,4	0.896	0.506	3.470	4.045
18		0,5	1.391	0.504	3.366	4.891
19	1523	0,0	-	1.193	6.305	-
20		0,1	0.090	1.188	6.132	1.568
21		0,2	0.356	1.184	5.965	3.042
22		0,3	0.796	1.179	5.803	4.426
23		0,4	1.408	1.175	5.646	5.725
24		0,5	2.186	1.171	5.495	6.944

Tabela G.7

Wyniki obliczeń cząstkowych prężności składników fazy gazowej układu Cu–Sb–O (2% mas. Sb)

Lp.	Temp., K	Zawartość tlenu w stopie, % mas.	Prężność par składników fazy gazowej, Pa						
			$p(O_2)$	$p(Cu)$	$p(Sb)$	$p(Sb_2)$	$p(Sb_4)$	$p(SbO)$	$p(Sb_4O_6)$
1	1373	0,0	-	$7{,}83\cdot10^{-02}$	$6{,}06\cdot10^{-04}$	$6{,}06\cdot10^{-09}$	$5{,}82\cdot10^{-18}$	-	-
2		0,1	$2{,}13\cdot10^{-02}$	$7{,}80\cdot10^{-02}$	$5{,}98\cdot10^{-04}$	$5{,}89\cdot10^{-09}$	$5{,}50\cdot10^{-18}$	$3{,}11\cdot10^{-04}$	$2{,}47\cdot10^{-10}$
3		0,2	$8{,}46\cdot10^{-02}$	$7{,}78\cdot10^{-02}$	$5{,}89\cdot10^{-04}$	$5{,}72\cdot10^{-09}$	$5{,}19\cdot10^{-18}$	$6{,}11\cdot10^{-04}$	$1{,}46\cdot10^{-08}$
4		0,3	$1{,}89\cdot10^{-01}$	$7{,}75\cdot10^{-02}$	$5{,}81\cdot10^{-04}$	$5{,}56\cdot10^{-09}$	$4{,}91\cdot10^{-18}$	$9{,}00\cdot10^{-04}$	$1{,}55\cdot10^{-07}$
5		0,4	$3{,}34\cdot10^{-01}$	$7{,}72\cdot10^{-02}$	$5{,}73\cdot10^{-04}$	$5{,}41\cdot10^{-09}$	$4{,}64\cdot10^{-18}$	$1{,}18\cdot10^{-03}$	$8{,}08\cdot10^{-07}$
6		0,5	$5{,}19\cdot10^{-01}$	$7{,}70\cdot10^{-02}$	$5{,}65\cdot10^{-04}$	$5{,}26\cdot10^{-09}$	$4{,}39\cdot10^{-18}$	$1{,}45\cdot10^{-03}$	$2{,}86\cdot10^{-06}$
7	1423	0,0	-	$2{,}06\cdot10^{-01}$	$1{,}35\cdot10^{-03}$	$1{,}33\cdot10^{-08}$	$1{,}50\cdot10^{-17}$	-	-
8		0,1	$3{,}58\cdot10^{-02}$	$2{,}05\cdot10^{-01}$	$1{,}34\cdot10^{-03}$	$1{,}29\cdot10^{-08}$	$1{,}42\cdot10^{-17}$	$5{,}78\cdot10^{-04}$	$3{,}74\cdot10^{-11}$
9		0,2	$1{,}42\cdot10^{-01}$	$2{,}05\cdot10^{-01}$	$1{,}32\cdot10^{-03}$	$1{,}26\cdot10^{-08}$	$1{,}35\cdot10^{-17}$	$1{,}14\cdot10^{-03}$	$2{,}23\cdot10^{-09}$
10		0,3	$3{,}18\cdot10^{-01}$	$2{,}04\cdot10^{-01}$	$1{,}30\cdot10^{-03}$	$1{,}23\cdot10^{-08}$	$1{,}28\cdot10^{-17}$	$1{,}68\cdot10^{-03}$	$2{,}37\cdot10^{-08}$
11		0,4	$5{,}62\cdot10^{-01}$	$2{,}03\cdot10^{-01}$	$1{,}29\cdot10^{-03}$	$1{,}20\cdot10^{-08}$	$1{,}22\cdot10^{-17}$	$2{,}21\cdot10^{-03}$	$1{,}24\cdot10^{-07}$
12		0,5	$8{,}73\cdot10^{-01}$	$2{,}02\cdot10^{-01}$	$1{,}27\cdot10^{-03}$	$1{,}17\cdot10^{-08}$	$1{,}16\cdot10^{-17}$	$2{,}72\cdot10^{-03}$	$4{,}43\cdot10^{-07}$
13	1473	0,0	-	$5{,}08\cdot10^{-01}$	$2{,}86\cdot10^{-03}$	$2{,}76\cdot10^{-08}$	$3{,}63\cdot10^{-17}$	-	-
14		0,1	$5{,}80\cdot10^{-02}$	$5{,}06\cdot10^{-01}$	$2{,}83\cdot10^{-03}$	$2{,}70\cdot10^{-08}$	$3{,}46\cdot10^{-17}$	$1{,}03\cdot10^{-03}$	$6{,}44\cdot10^{-12}$
15		0,2	$2{,}31\cdot10^{-01}$	$5{,}04\cdot10^{-01}$	$2{,}79\cdot10^{-03}$	$2{,}64\cdot10^{-08}$	$3{,}30\cdot10^{-17}$	$2{,}03\cdot10^{-03}$	$3{,}87\cdot10^{-10}$
16		0,3	$5{,}16\cdot10^{-01}$	$5{,}02\cdot10^{-01}$	$2{,}76\cdot10^{-03}$	$2{,}58\cdot10^{-08}$	$3{,}15\cdot10^{-17}$	$3{,}01\cdot10^{-03}$	$4{,}13\cdot10^{-09}$
17		0,4	$9{,}12\cdot10^{-01}$	$5{,}00\cdot10^{-01}$	$2{,}73\cdot10^{-03}$	$2{,}52\cdot10^{-08}$	$3{,}01\cdot10^{-17}$	$3{,}95\cdot10^{-03}$	$2{,}18\cdot10^{-08}$
18		0,5	$1{,}42\cdot10^{+00}$	$4{,}99\cdot10^{-01}$	$2{,}70\cdot10^{-03}$	$2{,}46\cdot10^{-08}$	$2{,}87\cdot10^{-17}$	$4{,}87\cdot10^{-03}$	$7{,}78\cdot10^{-08}$
19	1523	0,0	-	$1{,}18\cdot10^{+00}$	$5{,}75\cdot10^{-03}$	$5{,}48\cdot10^{-08}$	$8{,}33\cdot10^{-17}$	-	-
20		0,1	$9{,}11\cdot10^{-02}$	$1{,}17\cdot10^{+00}$	$5{,}69\cdot10^{-03}$	$5{,}36\cdot10^{-08}$	$7{,}99\cdot10^{-17}$	$1{,}77\cdot10^{-03}$	$1{,}25\cdot10^{-12}$
21		0,2	$3{,}62\cdot10^{-01}$	$1{,}17\cdot10^{+00}$	$5{,}63\cdot10^{-03}$	$5{,}25\cdot10^{-08}$	$7{,}66\cdot10^{-17}$	$3{,}49\cdot10^{-03}$	$7{,}52\cdot10^{-11}$
22		0,3	$8{,}11\cdot10^{-01}$	$1{,}17\cdot10^{+00}$	$5{,}57\cdot10^{-03}$	$5{,}14\cdot10^{-08}$	$7{,}34\cdot10^{-17}$	$5{,}17\cdot10^{-03}$	$8{,}07\cdot10^{-10}$
23		0,4	$1{,}43\cdot10^{+00}$	$1{,}16\cdot10^{+00}$	$5{,}52\cdot10^{-03}$	$5{,}03\cdot10^{-08}$	$7{,}04\cdot10^{-17}$	$6{,}80\cdot10^{-03}$	$4{,}27\cdot10^{-09}$
24		0,5	$2{,}23\cdot10^{+00}$	$1{,}16\cdot10^{+00}$	$5{,}46\cdot10^{-03}$	$4{,}93\cdot10^{-08}$	$6{,}75\cdot10^{-17}$	$8{,}38\cdot10^{-03}$	$1{,}53\cdot10^{-08}$

Tabela G.8

Wyniki obliczeń cząstkowych prężności składników fazy gazowej układu Cu–Sb–O (1% mas. Sb)

Lp.	Temp., K	Zawartość tlenu w stopie, % mas.	Prężność par składników fazy gazowej, Pa						
			$p(O_2)$	$p(Cu)$	$p(Sb)$	$p(Sb_2)$	$p(Sb_4)$	$p(SbO)$	$p(Sb_4O_6)$
1	1373	0,0	-	$7{,}88\cdot10^{-02}$	$2{,}62\cdot10^{-04}$	$1{,}13\cdot10^{-05}$	$2{,}04\cdot10^{-15}$	-	-
2		0,1	$2{,}11\cdot10^{-02}$	$7{,}85\cdot10^{-02}$	$2{,}59\cdot10^{-04}$	$1{,}10\cdot10^{-05}$	$1{,}93\cdot10^{-15}$	$1{,}34\cdot10^{-04}$	$8{,}41\cdot10^{-12}$
3		0,2	$8{,}38\cdot10^{-02}$	$7{,}83\cdot10^{-02}$	$2{,}55\cdot10^{-04}$	$1{,}07\cdot10^{-05}$	$1{,}83\cdot10^{-15}$	$2{,}63\cdot10^{-04}$	$5{,}00\cdot10^{-10}$
4		0,3	$1{,}87\cdot10^{-01}$	$7{,}80\cdot10^{-02}$	$2{,}52\cdot10^{-04}$	$1{,}04\cdot10^{-05}$	$1{,}73\cdot10^{-19}$	$3{,}88\cdot10^{-04}$	$5{,}30\cdot10^{-09}$
5		0,4	$3{,}31\cdot10^{-01}$	$7{,}77\cdot10^{-02}$	$2{,}48\cdot10^{-04}$	$1{,}02\cdot10^{-09}$	$1{,}64\cdot10^{-19}$	$5{,}09\cdot10^{-04}$	$2{,}77\cdot10^{-08}$
6		0,5	$5{,}14\cdot10^{-01}$	$7{,}75\cdot10^{-02}$	$2{,}45\cdot10^{-04}$	$9{,}89\cdot10^{-10}$	$1{,}55\cdot10^{-19}$	$6{,}26\cdot10^{-04}$	$9{,}85\cdot10^{-08}$
7	1423	0,0	-	$2{,}07\cdot10^{-01}$	$5{,}88\cdot10^{-04}$	$2{,}51\cdot10^{-09}$	$5{,}33\cdot10^{-19}$	-	-
8		0,1	$3{,}54\cdot10^{-02}$	$2{,}07\cdot10^{-01}$	$5{,}81\cdot10^{-04}$	$2{,}45\cdot10^{-09}$	$5{,}07\cdot10^{-19}$	$2{,}50\cdot10^{-04}$	$1{,}30\cdot10^{-12}$
9		0,2	$1{,}41\cdot10^{-01}$	$2{,}06\cdot10^{-01}$	$5{,}73\cdot10^{-04}$	$2{,}39\cdot10^{-09}$	$4{,}83\cdot10^{-19}$	$4{,}93\cdot10^{-04}$	$7{,}76\cdot10^{-11}$
10		0,3	$3{,}15\cdot10^{-01}$	$2{,}05\cdot10^{-01}$	$5{,}66\cdot10^{-04}$	$2{,}33\cdot10^{-09}$	$4{,}59\cdot10^{-19}$	$7{,}28\cdot10^{-04}$	$8{,}26\cdot10^{-10}$
11		0,4	$5{,}57\cdot10^{-01}$	$2{,}04\cdot10^{-01}$	$5{,}59\cdot10^{-04}$	$2{,}27\cdot10^{-09}$	$4{,}37\cdot10^{-19}$	$9{,}56\cdot10^{-04}$	$4{,}34\cdot10^{-09}$
12		0,5	$8{,}65\cdot10^{-01}$	$2{,}04\cdot10^{-01}$	$5{,}53\cdot10^{-04}$	$2{,}22\cdot10^{-09}$	$4{,}16\cdot10^{-19}$	$1{,}18\cdot10^{-03}$	$1{,}55\cdot10^{-08}$
13	1473	0,0	-	$5{,}11\cdot10^{-01}$	$1{,}25\cdot10^{-03}$	$5{,}26\cdot10^{-09}$	$1{,}31\cdot10^{-18}$	-	-
14		0,1	$5{,}74\cdot10^{-02}$	$5{,}09\cdot10^{-01}$	$1{,}23\cdot10^{-03}$	$5{,}14\cdot10^{-09}$	$1{,}26\cdot10^{-18}$	$4{,}48\cdot10^{-04}$	$2{,}27\cdot10^{-13}$
15		0,2	$2{,}28\cdot10^{-01}$	$5{,}07\cdot10^{-01}$	$1{,}22\cdot10^{-03}$	$5{,}03\cdot10^{-09}$	$1{,}20\cdot10^{-18}$	$8{,}84\cdot10^{-04}$	$1{,}37\cdot10^{-11}$
16		0,3	$5{,}11\cdot10^{-01}$	$5{,}05\cdot10^{-01}$	$1{,}21\cdot10^{-03}$	$4{,}92\cdot10^{-09}$	$1{,}15\cdot10^{-18}$	$1{,}31\cdot10^{-03}$	$1{,}46\cdot10^{-10}$
17		0,4	$9{,}03\cdot10^{-01}$	$5{,}04\cdot10^{-01}$	$1{,}19\cdot10^{-03}$	$4{,}81\cdot10^{-09}$	$1{,}10\cdot10^{-18}$	$1{,}72\cdot10^{-03}$	$7{,}72\cdot10^{-10}$
18		0,5	$1{,}40\cdot10^{+00}$	$5{,}02\cdot10^{-01}$	$1{,}18\cdot10^{-03}$	$4{,}70\cdot10^{-09}$	$1{,}05\cdot10^{-18}$	$2{,}12\cdot10^{-03}$	$2{,}77\cdot10^{-09}$
19	1523	0,0	-	$1{,}19\cdot10^{+00}$	$2{,}52\cdot10^{-03}$	$1{,}05\cdot10^{-08}$	$3{,}07\cdot10^{-18}$	-	-
20		0,1	$9{,}03\cdot10^{-02}$	$1{,}18\cdot10^{+00}$	$2{,}50\cdot10^{-03}$	$1{,}03\cdot10^{-08}$	$2{,}95\cdot10^{-18}$	$7{,}72\cdot10^{-04}$	$4{,}47\cdot10^{-14}$
21		0,2	$3{,}59\cdot10^{-01}$	$1{,}18\cdot10^{+00}$	$2{,}47\cdot10^{-03}$	$1{,}01\cdot10^{-08}$	$2{,}83\cdot10^{-18}$	$1{,}52\cdot10^{-03}$	$2{,}70\cdot10^{-12}$
22		0,3	$8{,}03\cdot10^{-01}$	$1{,}17\cdot10^{+00}$	$2{,}45\cdot10^{-03}$	$9{,}89\cdot10^{-09}$	$2{,}72\cdot10^{-18}$	$2{,}26\cdot10^{-03}$	$2{,}90\cdot10^{-11}$
23		0,4	$1{,}42\cdot10^{+00}$	$1{,}17\cdot10^{+00}$	$2{,}42\cdot10^{-03}$	$9{,}69\cdot10^{-09}$	$2{,}61\cdot10^{-18}$	$2{,}97\cdot10^{-03}$	$1{,}54\cdot10^{-10}$
24		0,5	$2{,}20\cdot10^{+00}$	$1{,}16\cdot10^{+00}$	$2{,}40\cdot10^{-03}$	$9{,}50\cdot10^{-09}$	$2{,}51\cdot10^{-18}$	$3{,}66\cdot10^{-03}$	$5{,}54\cdot10^{-10}$

Tabela G.9

Wyniki obliczeń cząstkowych prężności składników fazy gazowej układu Cu–Sb–O (0,5% mas. Sb)

Lp.	Temp., K	Zawartość tlenu w stopie, % mas.	Prężność par składników fazy gazowej, Pa						
			$p(O_2)$	$p(Cu)$	$p(Sb)$	$p(Sb_2)$	$p(Sb_4)$	$p(SbO)$	$p(Sb_4O_6)$
1	1373	0.0	-	$7{,}91\cdot10^{-02}$	$1{,}22\cdot10^{-04}$	$2{,}46\cdot10^{-10}$	$9{,}56\cdot10^{-21}$	-	-
2		0.1	$2{,}10\cdot10^{-02}$	$7{,}88\cdot10^{-02}$	$1{,}20\cdot10^{-04}$	$2{,}39\cdot10^{-10}$	$9{,}06\cdot10^{-21}$	$6{,}21\cdot10^{-05}$	$3{,}89\cdot10^{-13}$
3		0,2	$8{,}34\cdot10^{-02}$	$7{,}85\cdot10^{-02}$	$1{,}19\cdot10^{-04}$	$2{,}33\cdot10^{-10}$	$8{,}58\cdot10^{-21}$	$1{,}22\cdot10^{-04}$	$2{,}32\cdot10^{-11}$
4		0,3	$1{,}87\cdot10^{-01}$	$7{,}82\cdot10^{-02}$	$1{,}17\cdot10^{-04}$	$2{,}26\cdot10^{-10}$	$8{,}13\cdot10^{-21}$	$1{,}80\cdot10^{-04}$	$2{,}46\cdot10^{-10}$
5		0,4	$3{,}30\cdot10^{-01}$	$7{,}79\cdot10^{-02}$	$1{,}16\cdot10^{-04}$	$2{,}21\cdot10^{-10}$	$7{,}71\cdot10^{-21}$	$2{,}37\cdot10^{-04}$	$1{,}29\cdot10^{-09}$
6		0,5	$5{,}12\cdot10^{-01}$	$7{,}77\cdot10^{-02}$	$1{,}14\cdot10^{-04}$	$2{,}15\cdot10^{-10}$	$7{,}31\cdot10^{-21}$	$2{,}91\cdot10^{-04}$	$4{,}57\cdot10^{-09}$
7	1423	0,0	-	$2{,}08\cdot10^{-01}$	$2{,}74\cdot10^{-04}$	$5{,}46\cdot10^{-10}$	$2{,}52\cdot10^{-20}$	-	-
8		0,1	$3{,}52\cdot10^{-02}$	$2{,}07\cdot10^{-01}$	$2{,}71\cdot10^{-04}$	$5{,}32\cdot10^{-10}$	$2{,}40\cdot10^{-20}$	$1{,}16\cdot10^{-04}$	$6{,}05\cdot10^{-14}$
9		0,2	$1{,}40\cdot10^{-01}$	$2{,}06\cdot10^{-01}$	$2{,}68\cdot10^{-04}$	$5{,}20\cdot10^{-10}$	$2{,}29\cdot10^{-20}$	$2{,}29\cdot10^{-04}$	$3{,}62\cdot10^{-12}$
10		0,3	$3{,}13\cdot10^{-01}$	$2{,}06\cdot10^{-01}$	$2{,}64\cdot10^{-04}$	$5{,}07\cdot10^{-10}$	$2{,}18\cdot10^{-20}$	$3{,}39\cdot10^{-04}$	$3{,}86\cdot10^{-11}$
11		0,4	$5{,}54\cdot10^{-01}$	$2{,}05\cdot10^{-01}$	$2{,}61\cdot10^{-04}$	$4{,}95\cdot10^{-10}$	$2{,}08\cdot10^{-20}$	$4{,}45\cdot10^{-04}$	$2{,}03\cdot10^{-10}$
12		0,5	$8{,}60\cdot10^{-01}$	$2{,}04\cdot10^{-01}$	$2{,}58\cdot10^{-04}$	$4{,}83\cdot10^{-10}$	$1{,}98\cdot10^{-20}$	$5{,}48\cdot10^{-04}$	$7{,}26\cdot10^{-10}$
13	1473	0,0	-	$5{,}12\cdot10^{-01}$	$5{,}83\cdot10^{-04}$	$1{,}15\cdot10^{-09}$	$6{,}27\cdot10^{-20}$	-	-
14		0,1	$5{,}72\cdot10^{-02}$	$5{,}10\cdot10^{-01}$	$5{,}77\cdot10^{-04}$	$1{,}12\cdot10^{-09}$	$6{,}00\cdot10^{-20}$	$2{,}09\cdot10^{-04}$	$1{,}07\cdot10^{-14}$
15		0,2	$2{,}27\cdot10^{-01}$	$5{,}09\cdot10^{-01}$	$5{,}70\cdot10^{-04}$	$1{,}10\cdot10^{-09}$	$5{,}74\cdot10^{-20}$	$4{,}12\cdot10^{-04}$	$6{,}44\cdot10^{-13}$
16		0,3	$5{,}08\cdot10^{-01}$	$5{,}07\cdot10^{-01}$	$5{,}64\cdot10^{-04}$	$1{,}08\cdot10^{-09}$	$5{,}49\cdot10^{-20}$	$6{,}10\cdot10^{-04}$	$6{,}89\cdot10^{-12}$
17		0,4	$8{,}99\cdot10^{-01}$	$5{,}05\cdot10^{-01}$	$5{,}58\cdot10^{-04}$	$1{,}05\cdot10^{-09}$	$5{,}25\cdot10^{-20}$	$8{,}02\cdot10^{-04}$	$3{,}64\cdot10^{-11}$
18		0,5	$1{,}40\cdot10^{+00}$	$5{,}03\cdot10^{-01}$	$5{,}52\cdot10^{-04}$	$1{,}03\cdot10^{-09}$	$5{,}03\cdot10^{-20}$	$9{,}88\cdot10^{-04}$	$1{,}31\cdot10^{-10}$
19	1523	0,0	-	$1{,}19\cdot10^{+00}$	$1{,}18\cdot10^{-03}$	$2{,}30\cdot10^{-09}$	$1{,}47\cdot10^{-19}$	-	-
20		0,1	$8{,}98\cdot10^{-02}$	$1{,}19\cdot10^{+00}$	$1{,}17\cdot10^{-03}$	$2{,}26\cdot10^{-09}$	$1{,}42\cdot10^{-19}$	$3{,}61\cdot10^{-04}$	$2{,}12\cdot10^{-15}$
21		0,2	$3{,}57\cdot10^{-01}$	$1{,}18\cdot10^{+00}$	$1{,}16\cdot10^{-03}$	$2{,}21\cdot10^{-09}$	$1{,}36\cdot10^{-19}$	$7{,}12\cdot10^{-04}$	$1{,}28\cdot10^{-13}$
22		0,3	$7{,}99\cdot10^{-01}$	$1{,}18\cdot10^{+00}$	$1{,}15\cdot10^{-03}$	$2{,}17\cdot10^{-09}$	$1{,}31\cdot10^{-19}$	$1{,}05\cdot10^{-03}$	$1{,}38\cdot10^{-12}$
23		0,4	$1{,}41\cdot10^{+00}$	$1{,}17\cdot10^{+00}$	$1{,}13\cdot10^{-03}$	$2{,}13\cdot10^{-09}$	$1{,}26\cdot10^{-19}$	$1{,}39\cdot10^{-03}$	$7{,}31\cdot10^{-12}$
24		0,5	$2{,}19\cdot10^{+00}$	$1{,}17\cdot10^{+00}$	$1{,}12\cdot10^{-03}$	$2{,}09\cdot10^{-09}$	$1{,}21\cdot10^{-19}$	$1{,}71\cdot10^{-03}$	$2{,}64\cdot10^{-11}$

Tabela G.10

Wyniki obliczeń cząstkowych prężności składników fazy gazowej układu Cu–Sb–O (0,1% mas. Sb)

Lp.	Temp., K	Zawartość tlenu w stopie, % mas.	Prężność par składników fazy gazowej, Pa						
			$p(O_2)$	$p(Cu)$	$p(Sb)$	$p(Sb_2)$	$p(Sb_4)$	$p(SbO)$	$p(Sb_4O_6)$
1	1373	0,0	-	$7{,}92\cdot10^{-02}$	$2{,}30\cdot10^{-05}$	$8{,}76\cdot10^{-12}$	$1{,}22\cdot10^{-23}$	-	-
2		0,1	$2{,}09\cdot10^{-02}$	$7{,}89\cdot10^{-02}$	$2{,}27\cdot10^{-05}$	$8{,}53\cdot10^{-12}$	$1{,}15\cdot10^{-23}$	$1{,}17\cdot10^{-05}$	$4{,}90\cdot10^{-16}$
3		0,2	$8{,}31\cdot10^{-02}$	$7{,}86\cdot10^{-02}$	$2{,}24\cdot10^{-05}$	$8{,}30\cdot10^{-12}$	$1{,}09\cdot10^{-23}$	$2{,}31\cdot10^{-05}$	$2{,}92\cdot10^{-14}$
4		0,3	$1{,}86\cdot10^{-01}$	$7{,}84\cdot10^{-02}$	$2{,}21\cdot10^{-05}$	$8{,}09\cdot10^{-12}$	$1{,}04\cdot10^{-23}$	$3{,}40\cdot10^{-05}$	$3{,}10\cdot10^{-13}$
5		0,4	$3{,}28\cdot10^{-01}$	$7{,}81\cdot10^{-02}$	$2{,}19\cdot10^{-05}$	$7{,}88\cdot10^{-12}$	$9{,}84\cdot10^{-24}$	$4{,}46\cdot10^{-05}$	$1{,}62\cdot10^{-12}$
6		0,5	$5{,}10\cdot10^{-01}$	$7{,}78\cdot10^{-02}$	$2{,}16\cdot10^{-05}$	$7{,}68\cdot10^{-12}$	$9{,}34\cdot10^{-24}$	$5{,}49\cdot10^{-05}$	$5{,}78\cdot10^{-12}$
7	1423	0,0	-	$2{,}08\cdot10^{-01}$	$5{,}19\cdot10^{-05}$	$1{,}95\cdot10^{-11}$	$3{,}23\cdot10^{-23}$	-	-
8		0,1	$3{,}51\cdot10^{-02}$	$2{,}08\cdot10^{-01}$	$5{,}12\cdot10^{-05}$	$1{,}91\cdot10^{-11}$	$3{,}08\cdot10^{-23}$	$2{,}20\cdot10^{-05}$	$7{,}67\cdot10^{-17}$
9		0,2	$1{,}40\cdot10^{-01}$	$2{,}07\cdot10^{-01}$	$5{,}06\cdot10^{-05}$	$1{,}86\cdot10^{-11}$	$2{,}94\cdot10^{-23}$	$4{,}33\cdot10^{-05}$	$4{,}60\cdot10^{-15}$
10		0,3	$3{,}12\cdot10^{-01}$	$2{,}06\cdot10^{-01}$	$5{,}00\cdot10^{-05}$	$1{,}82\cdot10^{-11}$	$2{,}80\cdot10^{-23}$	$6{,}40\cdot10^{-05}$	$4{,}91\cdot10^{-14}$
11		0,4	$5{,}52\cdot10^{-01}$	$2{,}05\cdot10^{-01}$	$4{,}94\cdot10^{-05}$	$1{,}77\cdot10^{-11}$	$2{,}67\cdot10^{-23}$	$8{,}41\cdot10^{-05}$	$2{,}58\cdot10^{-13}$
12		0,5	$8{,}57\cdot10^{-01}$	$2{,}05\cdot10^{-01}$	$4{,}89\cdot10^{-05}$	$1{,}73\cdot10^{-11}$	$2{,}54\cdot10^{-23}$	$1{,}04\cdot10^{-04}$	$9{,}23\cdot10^{-13}$
13	1473	0,0	-	$5{,}14\cdot10^{-01}$	$1{,}11\cdot10^{-04}$	$4{,}13\cdot10^{-11}$	$8{,}08\cdot10^{-23}$	-	-
14		0,1	$5{,}70\cdot10^{-02}$	$5{,}12\cdot10^{-01}$	$1{,}09\cdot10^{-04}$	$4{,}04\cdot10^{-11}$	$7{,}74\cdot10^{-23}$	$3{,}95\cdot10^{-05}$	$1{,}37\cdot10^{-17}$
15		0,2	$2{,}26\cdot10^{-01}$	$5{,}10\cdot10^{-01}$	$1{,}08\cdot10^{-04}$	$3{,}95\cdot10^{-11}$	$7{,}41\cdot10^{-23}$	$7{,}80\cdot10^{-05}$	$8{,}22\cdot10^{-16}$
16		0,3	$5{,}07\cdot10^{-01}$	$5{,}08\cdot10^{-01}$	$1{,}07\cdot10^{-04}$	$3{,}87\cdot10^{-11}$	$7{,}10\cdot10^{-23}$	$1{,}15\cdot10^{-04}$	$8{,}81\cdot10^{-15}$
17		0,4	$8{,}95\cdot10^{-01}$	$5{,}06\cdot10^{-01}$	$1{,}06\cdot10^{-04}$	$3{,}78\cdot10^{-11}$	$6{,}80\cdot10^{-23}$	$1{,}52\cdot10^{-04}$	$4{,}66\cdot10^{-14}$
18		0,5	$1{,}39\cdot10^{+00}$	$5{,}04\cdot10^{-01}$	$1{,}05\cdot10^{-04}$	$3{,}70\cdot10^{-11}$	$6{,}51\cdot10^{-23}$	$1{,}87\cdot10^{-04}$	$1{,}67\cdot10^{-13}$
19	1523	0,0	-	$1{,}19\cdot10^{+00}$	$2{,}24\cdot10^{-04}$	$8{,}30\cdot10^{-11}$	$1{,}91\cdot10^{-22}$	-	-
20		0,1	$8{,}95\cdot10^{-02}$	$1{,}19\cdot10^{+00}$	$2{,}22\cdot10^{-04}$	$8{,}14\cdot10^{-11}$	$1{,}84\cdot10^{-22}$	$6{,}83\cdot10^{-05}$	$2{,}72\cdot10^{-18}$
21		0,2	$3{,}56\cdot10^{-01}$	$1{,}18\cdot10^{+00}$	$2{,}20\cdot10^{-04}$	$7{,}98\cdot10^{-11}$	$1{,}77\cdot10^{-22}$	$1{,}35\cdot10^{-04}$	$1{,}65\cdot10^{-16}$
22		0,3	$7{,}96\cdot10^{-01}$	$1{,}18\cdot10^{+00}$	$2{,}18\cdot10^{-04}$	$7{,}83\cdot10^{-11}$	$1{,}70\cdot10^{-22}$	$2{,}00\cdot10^{-04}$	$1{,}77\cdot10^{-15}$
23		0,4	$1{,}41\cdot10^{+00}$	$1{,}17\cdot10^{+00}$	$2{,}15\cdot10^{-04}$	$7{,}68\cdot10^{-11}$	$1{,}64\cdot10^{-22}$	$2{,}63\cdot10^{-04}$	$9{,}41\cdot10^{-15}$
24		0,5	$2{,}19\cdot10^{+00}$	$1{,}17\cdot10^{+00}$	$2{,}13\cdot10^{-04}$	$7{,}53\cdot10^{-11}$	$1{,}58\cdot10^{-22}$	$3{,}25\cdot10^{-04}$	$3{,}39\cdot10^{-14}$

H. Współczynnik lotności

Według Oletta [67], wielkością określającą możliwość odparowania składnika z ciekłego stopu metalicznego, w warunkach obniżonego ciśnienia jest tzw. współczynnik lotności, zwany także współczynnikiem odparowania. Dla stopu dwuskładnikowego, w przypadku gdy mamy do czynienia z parami metalu w postaci atomowej, współczynnik lotności określa zależność:

$$\Phi_i = \left(\gamma_i \cdot \frac{p_i^0}{p_A^0}\right) \cdot \left(\frac{M_A}{M_i}\right)^{0.5} \tag{H.1}$$

gdzie: Φ_i – współczynnik lotności,
M_A – masa molowa głównego składnika stopu,
M_i – masa molowa składnika odparowującego.

W przypadku gdy metal paruje w postaci cząsteczkowej, wyrażenie na współczynnik lotności przyjmuje postać:

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{M_A}{M_i}\right) \cdot \left(\frac{p_{ij}^0}{p_A^0}\right) \cdot \gamma_i^j \cdot x_i^{(j-1)} \tag{H.2}$$

gdzie: j – liczba atomów w cząsteczce metalu w postaci gazowej.

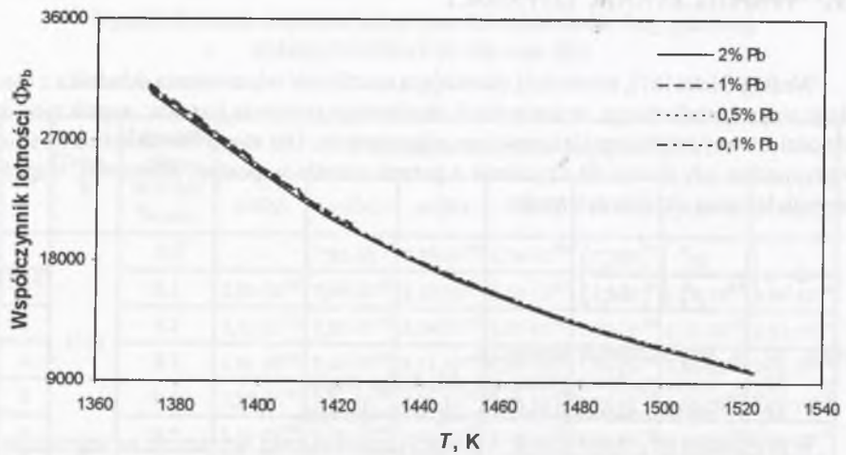
Widać wyraźnie, że dla $j = 1$ wieloatomowy współczynnik lotności przyjmuje postać opisaną równaniem (H.1). Według Oletta, proces odparowania składnika w postaci metalicznej jest możliwy, gdy spełniony jest warunek:

$$\Phi_{i(ij)} > 1 \tag{H.3}$$

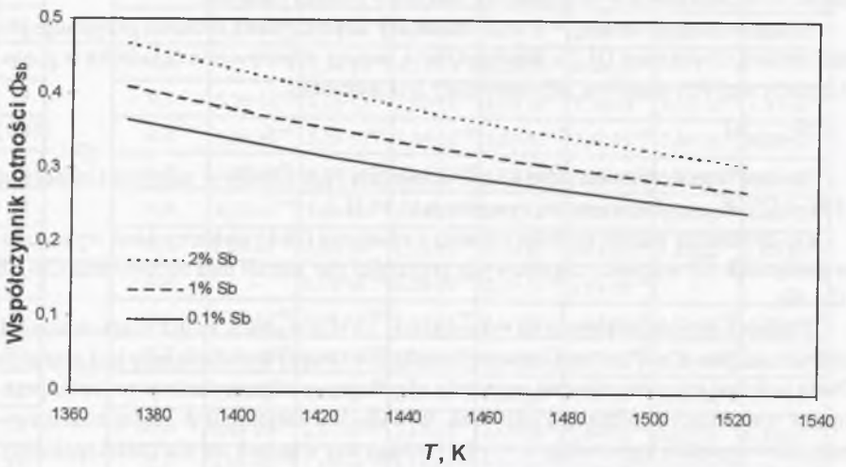
Zmianę współczynnika lotności par antymonu i par ołowiu w zakresie temperatur 1373÷1523 K przedstawiono na rysunkach H.1 i H.2.

Do obliczenia współczynnika lotności z równania (H.1) wykorzystano wyznaczone (załącznik G) wartości cząstkowych prężności par metali nad roztworami Cu–Pb i Cu–Sb.

Z danych przedstawionych na rysunkach H.1 i H.2 wynika, że dla rozcieńczonych ciekłych stopów Cu–Pb w analizowanym zakresie temperatur spełniony jest warunek Oletta wskazujący na możliwość usunięcia ołowiu przez odparowanie w procesie przetopu w warunkach obniżonego ciśnienia. W wypadku antymonu w całym analizowanym zakresie stężeń tego metalu w miedzi i temperatur warunek ten nie został spełniony.



Rys. H.1. Zmiana współczynnika lotności ołowiu dla stopu Cu–Pb w zakresie temperatur 1373÷1523 K
Fig. H.1. Variation of lead volatility coefficient for Cu–Pb alloys in the temperature range 1373÷1523 K



Rys. H.2. Zmiana współczynnika lotności antymonu dla stopu Cu–Sb w zakresie temperatur 1373÷1523 K
Fig. H.2. Variation of antimony volatility coefficient for Cu–Sb alloys in the temperature range 1373÷1523 K

I. Termodynamiczny warunek rafinacji miedzi od antymonu

Ze względu na fakt, iż usunięcie antymonu z ciekłej miedzi w procesie rafinacji próżniowej może odbywać się poprzez odparowanie lotnych tlenków antymonu, za warunek termodynamiczny rafinacji miedzi od antymonu przyjęto zależność:

$$\frac{X_{Sb(l)}}{X_{Cu(l)}} < \frac{X_{Sb(g)}}{X_{Cu(g)}} \tag{I.1}$$

gdzie: $X_{Sb(l)}, X_{Cu(l)}$ – ułamek molowy, odpowiednio: antymonu i miedzi w ciekłej kąpieli metalicznej,
$X_{Sb(g)}, X_{Cu(g)}$ – ułamek molowy, odpowiednio: antymonu i miedzi w fazie gazowej.

którą można zapisać w postaci:

$$\frac{n_{Sb(l)}}{n_{Cu(l)}} < \frac{n_{Sb(g)}}{n_{Cu(g)}} \tag{I.2}$$

gdzie: n – liczba moli odpowiedniego składnika w układzie.

Jeżeli przyjmiemy, że:

$$\sum n_{Sb(g)} = n_{Sb(g)} + 2n_{Sb(g)} + 4n_{Sb_4(g)} + n_{SbO(g)} + 4n_{Sb_4O_6(g)} \tag{I.3}$$

i wiedząc, że w analizowanych warunkach temperatury i ciśnienia:

$$p_i \approx n_i \tag{I.4}$$

otrzymujemy zależność:

$$\frac{n_{Sb(l)}}{n_{Cu(l)}} < \frac{p_{Sb(g)} + 2p_{Sb_2(g)} + 4p_{Sb_4(g)} + p_{SbO(g)} + 4p_{Sb_4O_6(g)}}{p_{Cu}} \tag{I.5}$$

co po przekształceniu daje:

$$\frac{X_{Sb(l)}}{X_{Cu(l)}} < \frac{p_{Sb(g)} + 2p_{Sb_2(g)} + 4p_{Sb_4(g)} + p_{SbO(g)} + 4p_{Sb_4O_6(g)}}{p_{Cu}} \tag{I.6}$$

W celu weryfikacji przyjętego warunku termodynamicznego rafinacji próżniowej miedzi od antymonu wykorzystano wartości cząstkowych prężności par antymonu i jego tlenków oraz wartości prężności par miedzi zestawione w tabelach G.3 do G.10.

Wyniki weryfikacji przedstawiono w tabeli I.1. W ostatniej kolumnie tej tabeli zestawiono wyniki weryfikacji warunku termodynamicznego przy założeniu większej prężności składników gazowych antymonu (patrz: załącznik G).

Tabela I.1

Wyniki weryfikacji przyjętego warunku termodynamicznego rafinacji miedzi od antymonu

Lp.	Temperatura, K	Zawartość Sb, % mas.	Zawartość tlenu, % mas.	Warunek rafinacji I	Warunek rafinacji II
1	1373	2	0,1	+	+
2		2	0,2	+	+
3		2	0,3	+	+
4		2	0,4	+	+
5		2	0,5	+	+
6	1423	2	0,1	+	+
7		2	0,2	+	+
8		2	0,3	+	+
9		2	0,4	+	+
10		2	0,5	-	+
11	1473	2	0,1	-	+
12		2	0,2	+	+
13		2	0,3	+	+
14		2	0,4	+	+
15		2	0,5	+	+
16	1523	2	0,1	-	+
17		2	0,2	-	+
18		2	0,3	+	+
19		2	0,4	+	+
20		2	0,5	+	+
21	1573	2	0,1	-	-
22		2	0,2	-	+
23		2	0,3	-	+
24		2	0,4	-	+
25		2	0,5	+	+
26	1373	1	0,1	+	+
27		1	0,2	+	+
28		1	0,3	+	+
29		1	0,4	+	+
30		1	0,5	+	+
31	1423	1	0,1	+	+
32		1	0,2	+	+
33		1	0,3	+	+
34		1	0,4	+	+
35		1	0,5	+	+
36	1473	1	0,1	-	+
37		1	0,2	+	+
38		1	0,3	+	+
39		1	0,4	+	+
40		1	0,5	+	+
41	1523	1	0,1	-	+
42		1	0,2	-	+
43		1	0,3	+	+
44		1	0,4	+	+
45		1	0,5	+	+

cd. tabeli I.1

Lp.	Temperatura, K	Zawartość Sb, % mas.	Zawartość tlenu, % mas.	Warunek rafinacji I	Warunek rafinacji II
46	1573	1	0,1	-	-
47		1	0,2	-	+
48		1	0,3	-	+
49		1	0,4	-	+
50		1	0,5	+	+
51	1373	0,5	0,1	+	+
52		0,5	0,2	+	+
53		0,5	0,3	+	+
54		0,5	0,4	+	+
55		0,5	0,5	+	+
56	1423	0,5	0,1	+	+
57		0,5	0,2	+	+
58		0,5	0,3	+	+
59		0,5	0,4	+	+
60		0,5	0,5	+	+
61	1473	0,5	0,1	-	+
62		0,5	0,2	+	+
63		0,5	0,3	+	+
64		0,5	0,4	+	+
65		0,5	0,5	+	+
66	1523	0,5	0,1	-	+
67		0,5	0,2	-	+
68		0,5	0,3	+	+
69		0,5	0,4	+	+
70		0,5	0,5	+	+
71	1573	0,5	0,1	-	-
72		0,5	0,2	-	+
73		0,5	0,3	-	+
74		0,5	0,4	-	+
75		0,5	0,5	+	+
76	1373	0,1	0,1	-	+
77		0,1	0,2	+	+
78		0,1	0,3	+	+
79		0,1	0,4	+	+
80		0,1	0,5	+	+
81	1423	0,1	0,1	-	+
82		0,1	0,2	-	+
83		0,1	0,3	+	+
84		0,1	0,4	+	+
85		0,1	0,5	+	+
86	1473	0,1	0,1	-	+
87		0,1	0,2	-	+
88		0,1	0,3	-	+
89		0,1	0,4	-	+
90		0,1	0,5	+	+

cd. tabeli I.1

Lp.	Temperatura, K	Zawartość Sb, % mas.	Zawartość tlenu, % mas.	Warunek rafinacji I	Warunek rafinacji II
91	1523	0,1	0,1	-	-
92		0,1	0,2	-	+
93		0,1	0,3	-	+
94		0,1	0,4	-	+
95		0,1	0,5	-	+
96	1573	0,1	0,1	-	-
97		0,1	0,2	-	-
98		0,1	0,3	-	-
99		0,1	0,4	-	+
100		0,1	0,5	-	+

LITERATURA

1. Ward R.: Journal of the Iron and Steel Inst. 1963, vol. 201, s. 920-923.
2. Richardson F.D.: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. Academic Press, London 1974, s. 483-493.
3. Harris R.: Metall. Trans. B, 1984, vol. 15B, s. 251-257.
4. Harris R., Davenport W.G.: Metall. Trans. B, 1982, vol. 13B, s 581-588.
5. Ohno R.: Metall. Trans. B, 1976, vol. 7B, s. 647-653.
6. Zjazew W., Tanutrow L.: Cvet. Metall., 1963, vol. 5, s. 30-34.
7. Golonka J., Łęgowski F.: Prace Instytutów Hutnictwa, 1968, vol. 20, s. 221-226.
8. Komorova L.: Hutnicke Listy, 1973, vol. 8, s. 577-582.
9. Kametani H., Yamauchi Ch.: Trans. JIM, 1972, vol. 13, s. 13-20.
10. Strelcov F., Tarnkowski E., Mołdawskij O.: Cvet. Metall., 1973, vol. 8, s. 40-43.
11. Golovko V., Isakova R.: Trans. Inst. Meta. Akad. Nauk Kazach. SSR, 1965, vol. 13, s. 32-37.
12. Kameda M., Yazawa A.: Tohoku Diagaku Senko Seiren Kenhyusho Iho, 1963, vol. 19, s. 57-68.
13. Danovitch M.: Eng. Thesis, McGill University, Montreal 1982.
14. Bryan R., Pollard D.M., Willis G.M.: Australia-Japan Extractive Metallurgy Symp., Australasian Inst. Min. Met., Parkville, Vic., 1980, s. 439-448.
15. Kim G.V., Kvyatkovskii: Trudy Altaisk Gorno-Met. Nauchn-Issled Inst., Akad. Nauk. Kaz. SSR, 1963, vol. 13, s. 86-89.
16. Ohno R.: Trans. JIM, 1977, vol. 18, s. 232-238.
17. Ozberk E., Guthrie R.: Inst. Min. Metall. Trans. C, 1985, vol. 94, s. 146-157.
18. Ozberk E., Guthrie R.: Metall. Trans. B, 1986, vol. 17B, s. 87-103.
19. Lombeck K., Kruger J., Winterhager H.: Metall, 1982, vol. 11, s. 1192-1196.
20. Blacha L., Wyciślik A., Mikuszewski T.: Krzepnięcie Metali i Stopów, PAN Katowice, 1997, nr 27, s. 37-41.
21. Blacha L. Łabaj J., Sosnowski R.: Rudy i Metale, 1997, nr 10, s. 423-426.65.
22. Blacha L., Steindor J.: Acta Metall. Slov., 1999, nr 4, s. 240-251.
23. Blacha L.: Mat. IX Międzynarodowej Konferencji „Iron and Steelmaking", Czech Republic, Malenowice 1999, s. 5-8.
24. Blacha L., Nizioł J., Sosnowski R.: Rudy i Metale, 1992, nr 8, s. 214-217.
25. Blacha L., Sikora B., Nizioł J., Sosnowski R.: Rudy i Metale, 1993, nr 8, s. 198-201.
26. Blacha L.: Mat. V. Sem. Naukowego pt.: Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej. Pol. Śl., Katowice 1997.
27. Blacha L., Siwiec G., Sikora B.: Mat. VII Międzynarodowej Konferencji „Iron and Steelmaking", Szczyrk 1997.
28. Blacha L., Botor J., Sosnowski R.: Rudy i Metale, 1999, nr 6, s. 274-280.

29. Blacha L., Sosnowski R., Wyciślik A.: Rafinacja miedzi i jej stopów w warunkach obniżonego ciśnienia. GRANT KBN, nr 7T08B 036 09 (sprawozdanie niepublikowane), 1998.
30. Blacha L., Sosnowski R., Kapias P.: Badania wpływu pierwiastków powierzchniowo aktywnych na szybkość usuwania zanieczyszczeń z ciekłej miedzi w procesie rafinacji próżniowej. GRANT KBN, nr 7T08B 004 17 (w trakcie realizacji).
31. Blacha L.: Acta Metall. Slov., 2001, nr 1.72.
32. Blacha L., Łabaj J.: Metalurgija, 2000, nr 3, s. 212.
33. Blacha L., Sosnowski R.: Hutnik, 1992, nr 8, s. 286-290.
34. Blacha L.: Rudy i Metale, 1994, nr 9, s. 239-242.
35. Blacha L., Sikora S., Sosnowski R.: Hutnik, 1992, nr 12, s. 384-387.
36. Wyciślik A., Blacha L.: Zaawansowane metody AAS do oznaczania antymonu i ołowiu w miedzi w badaniach szybkości ich parowania w procesie rafinacji próżniowej. Materiały IX Seminarium Analityków Hutnictwa, Ustroń Zawodzie 1997.
37. Blacha L., Wyciślik A.: Oznaczanie ołowiu, bizmutu i antymonu w miedzi w procesie rafinacji próżniowej metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Materiały VI Konferencji Chemii Analitycznej, Gliwice 2000, s. 389 (streszczenie).
38. Evans R., Greenwood D.: Liquid Metals. Third International Conference on Liquid Metals, Bristol and London, 1980.
39. Turkdogan E.T.: Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press London, 1980.
40. Maliński M., Szymszal J.: Współczesna statystyka w medycynie. Wyd. Śl. Akad. Med., Katowice 1999.
41. Szarawara J., Skrzypek J.: Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych. WNT, Warszawa 1980.
42. Botor J.: Biuletyn IMN Gliwice, 1979, vol. 1, s. 10-15.
43. Botor J.: Podstawy metalurgicznej inżynierii procesowej. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 1999, s. 141-148.
44. Higbie R.: Trans AICHE, 1935, vol. 31, s. 365-368.
45. Danckwerts P.: Trans. Faraday Soc., 1950, vol. 46, s. 101-103.
46. Machlin E.S., Winkler O.: Vacuum Metallurgy. Elsevier Amsterdam, 1972.
47. Bakish B., Winkler O.: Vacuum Metallurgy. Elsevier Amsterdam 1972.
48. Szekely J., Nakanishi K.: Metall. Trans. B, 1975, vol. 6B, s. 245-256.
49. Szekely J., Chang W.: Iron and Steelmaking, 1977, vol. 3, s. 196-204.
50. Szekely J., Chang W., Ryan R.E.: Metall. Trans. B, vol. 8B, s. 333-338.
51. Szekely J., Chang W., Johnson W.: Metall. Trans. B, 1977, vol. 8B, s. 514-517.
52. Tarapore E.D., Evans J.W.: Metall. Trans. B. 1976, vol. 7B, s. 343-351.
53. Tarapore E.D., Evans J.W., Langfeld J.: Metall. Trans. B, 1977, vol. 8B, s. 179-184.
54. Butrymowicz D. Manning J. Read M.: J. Phys. Chem. Rev., 1974, vol. 2, s. 643-656.
55. Foroulis Z., Smelzer W.: Metall-Slag-Gas Reactions and Processes. The Electrochemical Society Inc., New York 1975.
56. Beer S.Z.: Liquid Metals, Marcel Dekker Inc., New York 1972.
57. Hutlgren R. i inni: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. American Society for Metals, Metals Park, OH 1973.

58. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K.: Can. Met. Quart., 1984, vol. 23, s. 309-313.
59. Pohorecki R., Wroński S. Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa, 1977.
60. Hobler T.: Dyfuzyjny ruch masy i adsorbery. WNT, Warszawa, 1976.
61. Groszkowski J.: Technika wysokiej próżni. WNT, Warszawa 1978.
62. Roine A.: Metall. Trans. B, 1987, vol. 18B, s. 213-223.
63. Poirier D.R., Geiger G.H.: Transport Phenomena in Materials Processing, TMS, Warrendale 1994.
64. Hayakwa S., Choch T., Inouye M.: Trans. ISIJ, 1982, vol. 22, s. 637-644.
65. Turkdogan E.T.: Trans. of AIME, 1964, vol. 230, s. 740-749.
66. Turkdogan E.T, Grieveson P., Darken L.S.: J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, s. 1647-1654.
67. Olette M.: Phys. Chem. of Proc. Metall., 1961, vol. 8, s. 1065-1087.
68. Sullivan L.C., Prusarczyk J.E, Carlson K.D.: High Temp. Sci., 1974, vol. 4, s. 212-221.
69. Kulkarni A.D.: Metall. Trans. B, 1973, vol. 4, s. 1713-1721.
70. Zajączkowski A., Czernecki J., Botor J.: Arch. Metall., 1997, vol. 42, s. 11-23.
71. Zajączkowski A. – (informacja prywatna).
72. Dinsdale A.T.: SGTE Data for Pure Elements. NPL Teddington, Middlesex TW 11 0LW, UK 1989.
73. Roine A.: Metall. Trans. B, 1987, vol. 18B, s. 203-212.
74. Kojo I.V., Taskinen P.A.: Erzmetall, 1987, vol. 40, s. 138-144.
75. Taskinen P.: Acta Polyt. Scand., 1981, vol. 145, s. 145.
76. Taskinen A., Taskinen P.: Z. Metallkd., 1979, vol. 70, s. 594.
77. Hytonen P., Taskinen P.: Scand. J. Metall., 1979, vol. 8, s. 123.

ELIMINACJA OŁOWIU I ANTYMONU Z MIEDZI I JEJ STOPÓW W PROCESIE RAFINACJI PRÓŻNIOWEJ

STRESZCZENIE

W ostatnich latach obserwujemy znaczny wzrost zastosowań próżniowych technologii metalurgicznych, pozwalających na otrzymywanie metali i stopów o bardzo dużej czystości.

Obecnie w kraju technologia próżniowa stosowana jest do produkcji miedzi beztlenowych, stanowiących podstawowy materiał wykorzystywany w elektronice i elektrotechnice. W procesie rafinacji próżniowej miedzi podstawowego znaczenia nabiera usuwanie z niej antymonu i ołowiu. Podjęcie badań nad możliwością usuwania właśnie tych dwóch zanieczyszczeń wynikało z faktu, że należą one do grupy, która wyraźnie obniża przewodność elektryczną miedzi, a dodatkowo usunięcie ich do zawartości odpowiadających gatunkom miedzi beztlenowych jest w procesie rafinacji ogniowej i elektrolitycznej niemożliwe. Ponadto zintensyfikowanie procesu eliminacji tych zanieczyszczeń może pozwolić na wykorzystanie do produkcji miedzi o podwyższonej czystości innych materiałów wsadowych niż miedź katodowa, np. miedź odtlenioną M1R czy też miedź blister. Brak w literaturze w pełni potwierdzonych danych odnośnie do możliwości eliminacji ołowiu i antymonu z miedzi, w procesie rafinacji próżniowej, a szczególnie wpływu tlenu zawartego w kąpieli metalicznej na ten proces, spowodował podjęcie próby opisu tego zagadnienia.

Jako cel naukowy prezentowanej pracy przyjęto zbadanie kinetyki usuwania ołowiu i antymonu z ciekłych stopów miedzi w procesie rafinacji próżniowej, ze szczególnym określeniem wpływu tlenu zawartego w miedzi na ten proces. Technologia rafinacji próżniowej miedzi, oparta na zjawiskach odparowania lotnych składników kąpieli metalicznej, determinowana jest głównie transportem masy, tak w fazie gazowej, jak i ciekłej. Zmiana temperatury i ciśnienia w układzie pomiarowym, a także zmiana warunków hydrodynamicznych może w znaczący sposób wpływać na kontrolę kinetyczną analizowanego procesu. Ponadto skład chemiczny stopu, a szczególnie zawartość w nim substancji powierzchniowo aktywnych także może zmieniać kontrolę procesu parowania. Stwierdzenie, który z tych czynników najistotniej wpływa na kinetykę parowania, wymaga określenia charakteru kontroli tego procesu, a także określenia wpływu tych czynników na zmianę kontroli.

W ramach pracy przeprowadzono badania rafinacji próżniowej stopów miedzi w zakresie ciśnień od 8 do 1333 Pa i temperatur 1373÷1523 K. Analizowane stopy zawierały do 2% mas. ołowiu i antymonu a także do 0,5% mas. tlenu. Badania prowadzono przy wykorzystaniu próżniowego pieca IS5/III firmy Leybold Heraeus. Uzyskane wyniki posłużyły do wyznaczenia doświadczalnego współczynnika przenikania masy k, a więc podstawowego parametru kinetycznego charakteryzującego badane procesy. Jednocześnie wyznaczono wartości współczynników wnikania masy w fazie ciekłej β_c i stałą szybkości parowania k_e. Pozwoliło to na oszacowanie oporów poszczególnych etapów cząstkowych badanego procesu. Dokonano także analizy termodynamicznej roztworów trójskładnikowych Cu–Pb–O i Cu–Sb–O ze szczególnym uwzględnieniem składu równowagowego fazy gazowej nad tymi roztworami.

Przeprowadzone badania wykazały, iż proces usuwania ołowiu ze stopów Cu–Pb i miedzi blister w analizowanym zakresie temperatur i ciśnienia ma kontrolę dyfuzyjną. Przy ciśnieniach powyżej 80 Pa badany proces determinowany jest transportem masy w fazie gazowej. W zakresie ciśnień od 80 do 10 Pa obserwuje się silną zależność współczynnika przenikania masy od ciśnienia. Oznacza to, że w tym zakresie ciśnień następuje zmiana kontroli procesu, a opory transportu masy w fazie gazowej nakładają się na opory w fazie ciekłej. Potwierdzeniem tego jest zmiana wartości energii aktywacji procesu obserwowana dla tego zakresu ciśnień. Dalsze obniżenie ciśnienia w sposób wyraźny zmniejsza udział oporu wnikania masy w fazie gazowej, przy wzroście oporu wnikania w fazie ciekłej. W tym zakresie ciśnień wartości energii aktywacji procesu zbliżone są do wartości energii aktywacji dyfuzji ołowiu w ciekłej miedzi. Przeprowadzone badania wykazały znaczny wpływ wysokości wolnej przestrzeni tygla nad kąpielą na szybkość badanego procesu. Nawet dla ciśnień niskich (poniżej 40 Pa) zmiana tego parametru charakteryzującego geometrię fazy gazowej w sposób znaczący wpływa na opór wnikania masy w fazie gazowej i może powodować zmianę etapu determinującego badany proces.

Analiza równowagowego składu fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu–Pb–O (do 2% mas. ołowiu i 0,5% mas. tlenu) pokazała że z termodynamicznego punktu widzenia zwiększenie zawartości tlenu w ciekłej miedzi stwarza możliwości intensyfikacji procesu usunięcia z niej ołowiu. Wiąże się to z faktem, iż wzrost zawartości tlenu w ciekłym stopie powoduje znaczne zwiększenie wartości prężności cząstkowej tlenku PbO, przy praktycznie nieznacznej zmianie prężności ołowiu. Oznacza to, że proces usunięcia ołowiu może być realizowany w tym przypadku nie tylko poprzez odparowanie ołowiu metalicznego, ale także tworzenie gazowego tlenku PbO. Analiza wyników własnych badań nie wykazała jednakże wpływu zawartości tlenu w ciekłej miedzi na stopień usunięcia z niej ołowiu.

W całym zakresie badawczym nie stwierdzono znaczącego usunięcia antymonu z ciekłych stopów Cu-Sb. Wyniki te są w pełni uzasadnione, gdyż dla analizowanych stopów (do 2% mas. Sb) prężność cząstkowa antymonu w zakresie temperatur 1373÷1523 K jest znacznie mniejsza od prężności równowagowej miedzi.

Proces usuwania antymonu z miedzi blister w analizowanym zakresie temperatur i ciśnień ma kontrolę kinetyczną, a więc determinowany jest szybkością reakcji chemicznych przebiegających na powierzchni międzyfazowej. Obniżanie ciśnienia w ukła-

dzie nie powoduje zmian wartości energii aktywacji procesu, co potwierdza, iż w analizowanym zakresie temperaturowo-ciśnieniowym nie następuje zmiana etapu determinującego badany proces.

Analiza równowagowego składu fazy gazowej nad ciekłymi stopami Cu–Sb–O (do 2% mas. Sb i 0,5% mas. tlenu) wykazała, iż z termodynamicznego punktu widzenia zwiększenie zawartości tlenu w ciekłej miedzi stwarza możliwość intensyfikacji procesu usunięcia z niej antymonu. Wiąże się to z faktem, iż wzrost zawartości tlenu w ciekłym stopie powoduje zwiększenie wartości prężności cząstkowej tlenku SbO, przy praktycznie nieznacznej zmianie prężności antymonu. Przy zawartości tlenu na poziomie 0,5% prężność SbO przyjmuje wartości większe od prężności antymonu. Oznacza to, że proces usunięcia antymonu może być realizowany w tym przypadku nie tylko przez odparowanie antymonu metalicznego, ale także przebieg reakcji chemicznej tworzenia gazowego tlenku SbO. Analiza wyników badań własnych potwierdziła, iż wzrost zawartości tlenu w ciekłej miedzi powoduje zwiększenie stopnia usunięcia z niej antymonu.

ELIMINATION OF LEAD AND ANTIMONY FROM COPPER AND ITS ALLOYS IN THE VACUUM REFINING PROCESS

Summary

In the recent years a significant increase in applications of metallurgical vacuum technologies, enabling to obtain metals and alloys of very high purity, has been observed.

Nowadays in Poland the vacuum technology is used to produce oxygen free copper, being the basic material in electronics and electrical engineering. In the vacuum refining process of copper elimination of antimony and lead plays a significant role. Intensification of the process of those impurities elimination may allow using other charge materials than electrolytic copper for production of copper with elevated purity.

Investigations of kinetics of elimination of lead and antimony from the liquid copper alloys in the vacuum refining process, based particularly on determining the influence of oxygen contained in the copper on that process, were assumed as the scientific purpose of the work presented. The vacuum refining technology of copper, based on phenomena of evaporation of volatile components of metal bath, is mainly determined by the mass transport, both in gaseous and liquid phase. A change in temperature and pressure, and also a change in hydrodynamic conditions can have a significant influence on the kinetic control of the analyzed process. Additionally, the chemical composition of the alloy, particularly the content of the surface-active substances in it, can also change the control of the evaporation process. In order to state which of those factors have the most significant influence on the evaporation kinetics requires determining the control character of that process, and also determining an influence of those factors on the change in control. All assumptions concerning the kinetic control of the evaporation process require conducting a series of experimental tests.

Within the framework of the work investigations of the vacuum refining of copper alloys in the range of pressures from 8 to 1333 Pa and temperatures 1373÷1523 K were performed. The alloys analyzed contained to 2% mass of lead and antimony, and also 0.5% oxygen mass. The tests were carried out in the IS5/III vacuum furnace of the Leybold Heraeus firm. The results obtained were used to determine an experimental coefficient of the k mass transfer, namely the basic kinetic parameter characterizing the processes in question. At the same time coefficient values of the mass penetration β_c in the liquid phase and the evaporation rate k_e constant were determined. It allowed evaluating resistances of particular partial stages of the process in question. A thermodynamic analysis of the Cu–Pb–O and Cu–Sb–O ternary solutions with emphasize on the equilibrium composition of the gaseous phase over those solutions.

The investigations performed showed that the process of the elimination of the lead from the Cu–Pb alloys and copper blisters in the analyzed range of temperatures and pressures was controlled by diffusion. At the pressures above 80 Pa the process in question is determined by the mass transport in the gaseous phase. In the pressure range from 80 to 10 Pa strong dependence of the mass transfer coefficient on the pressure is observed. It means that in this pressure range there is a change in the process control and resistances of the mass transport in the gaseous phase superimpose on the resistances in the liquid phase. The change in the value of process activation energy, observed for that range of pressures confirms it. Further decrease in the pressure decreases considerably the participation of the mass penetration resistance in the gaseous phase, at an increase in of the penetration resistance in the liquid phase. In that range of pressures values of the process activation energy are near the values of the activation energy of the lead diffusion in the liquid copper. The investigations performed showed a significant influence of the crucible free space height over the bath on the rate of the process in question. Even for low pressures (below 40 Pa) the change in that parameter characterizing geometry of the gaseous phase has a significant influence on the mass penetration resistance in the gaseous phase and can cause a change in the stage determining the process in question.

The analysis of the equilibrium composition of the gaseous phase over the Cu–Pb–O liquid alloys (to mass 2% lead and mass 0.5% oxygen) showed that from the thermodynamic point of view an increase in the oxygen content in the liquid copper enabled to intensify the process of the lead elimination from it. It is connected with the fact that an increase in the oxygen content in the liquid alloy causes a high increase in the value of the partial pressure of the PbO oxide, at practically very slight change in lead pressure. It means that the lead elimination process can be realized not only by the metal lead evaporation but also by the chemical reaction course of the PbO gaseous oxide formation. However, an analysis of the experimental results did not show an influence of the oxygen content in the liquid copper on the degree of elimination of lead from it.

In the whole investigation scope significant elimination of antimony from the Cu–Sb liquid alloys was not found. These results are fully justified because for the alloys analyzed (to mass 2% Sb) the partial pressure of antimony in the temperature range of 1373÷1523K is much lower than the copper equilibrium pressure.

The process of the antimony elimination from the copper blister in the analyzed temperature range and pressures has a kinetic control, thus it is determined by the rate of the chemical reactions occurring on the interfacial surface. Lowering the pressure in the system does not cause changes in the values of activation energy of the process, what confirms that in the analyzed temperature-pressure range there is no change in the stage determining the process in question.

An analysis of the equilibrium composition of the gaseous phase over the Cu–Sb–O liquid alloys (to mass 2% Sb and mass 0.5% oxygen) showed that from the thermodynamic point of view an increase in the oxygen content in the liquid copper gave possibility of the intensification of the antimony elimination from it. It is connected with the fact that an increase in the oxygen content in the liquid alloy causes an increase in the partial pressure of the SbO oxide, at practically slight change in the antimony pressure.

At the oxygen content on 0.5% level the SbO pressure has values higher than antimony pressure. It means that the antimony elimination process can be realized, in this case, not only by the metallic antimony evaporation but also by the chemical reaction course of the SbO gaseous oxide formation. An analysis of the experimental results confirmed that an increase in the oxygen content in the liquid copper caused an increase in the antimony elimination level from it.

BLEI UND ANTIMONENTFERNUNG AUS KUPFER UND KUPFERLEGIERUNGEN IM VAKUUMRAFFINATIONSPROZESS

ZUSAMMENFASSUNG

In den letzten Jahren findet eine bedeutend grosse Anwendung von Metallvakuumverfahren statt, die die Erzeugung von Metallen und Legierungen hoher Reinheit erlaubt.

Aktuell werden Vakuumverfahren bei der Erzeugung von Sauerstofffreien Kupfer eingesetzt, das als Ausgangsmaterial in der Elektronik und Elektrotechnik dient. In der Kupfervakuumraffination eine grundlegende Bedeutung hat die Entfernung von Antimon und Blei.Intensität der Verunreinigungsentfernung erlaubt eine Anwendung von anderen Einsatzmaterialen als Kathodenkupfer für die Erzeugung von Kupfer hoher Reinheit.

Als wissenschaftlicher Ziel dieser Arbeit wurde die Untersuchung der Kinetik der Blei und-Antimonentfernung aus flüssigen Kupferlegierungen im Vakuumraffinationsprozess vorgenommen mit besonderen Akzent auf den Einfluss des im Kupfer auftretenden Sauerstoff auf das Verfahren.. Das Kupfervakuumraffintionsverfahren beruht auf der Verdampfung der flüchtigen Komponente des flüssigen Metalls und ist hauptsächlich durch den Massentransport in der Gas-und in der flüssigen Phase determiniert. Die Temperatur und die Druckänderungen in dem Messsystem sowie die hydrodynamischen Bedingungen konnen bedeutend die kinetische Kontrole des Prozesses beeinflussen. Ausser dem , die chemische Zusammensetzung der Legierung ,besonders Anwesenheit oberflachenaktiver Substanzen, kann die Kontrole des Verdampfungsprozesses andern. Feststellung, welcher von diesen Faktoren den grössten Einfluss auf die Verdampfungskinetik hat, verlangt eine Bestimmung der Art der Prozesskontrole mit Faktoren die die Kontrole beeinflussen. Alle Voraussetzungen die die kinetische Kontrole des Verdampfungsprozesses betreffen, fordern genaue Untersuchungen.

In Rahmen dieser Arbeit wurden Vakuumraffinationsssuntersuchungen von Kupferlegierungen im Druckbereich 8 bis 1333 Pa und Temperturbereich 1373 bis 1523 K durchgeführt. Die untersuchten Legierungen haben bis 2% gew. Blei und Antimon sowie bis 0.5% gew. Sauerstoff enthalten. Untersuchungen wurden mit Hilfe des Vakuumsofens IS5/III der Firma Leybold Heraeus durchgeführt. Die Ergebnisse dienten der Ermittlung des experimentellen Massendurchgangsfaktor k, also den grundlegenden kinetischen Faktor, der die untersuchte Prozesse charakterisiert. Gleichzeitig wurden

die Werte der Durchdringungsfaktoren in der flüssigen Phase β_c sowie die Geschwindigkeitskonstante k_e der Verdampfung ermittelt. Das hat die Abschätzung der Widerstände in einzelnen Etappen des Prozesses erlaubt. Es wurde auch gleichzeitig die thermodynamische Analyse der Dreikomponentenlosungen Cu–Pb–O und Cu–Sb–O mit besonderer Berücksichtigung der Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase über den Lösungen durchgeführt.

Die durchgeführten Untersuchungen haben nachgewiesen ,das der Prozess der Bleientfernung aus Cu–Pb Legierungen und Blisterkupfer im analysierten Temperatur und- Druckbereich eine Diffusionskontrole beweist. Bei Druck über 80 Pa wurde der untersuchte Prozess durch den Massentransport in der Gasphase determiniert. Im Bereich von 80 bis 10 Pa kann man eine grosse Abhängigkeit des Massendurchgangsfaktors vom Druck feststellen. Das bedeutet, das in diesem Druckbereich eine Änderung der Prozesskontrole auftretet und der Widerstand des Massentransport in der Gasphase summiert sich mit dem Widerstand in der flüssigen Phase.

Bestätigung für das ist die Änderung der Aktivierungsenergie in dem Druckbereich. Eine weitere Drucksenkung führt zu einer Verkleinerung des Widerstandes der Masseneindringung in der Gasphase aber zu einer Vergrössung in der flüssigen Phase. In diesem Druckbereich Werte der Aktivierungsenergie sind nah den Werten der Aktivierungsenergie der Bleidiffusion im flüssigen Kupfer. Die Untersuchungen haben auch den Einfluss der Höhe des freien Zwischenraums im Tiegel über dem Metallbad, auf die Prozessgeschwindigkeit festgestellt. Sogar für kleinen Druck (unter 40 Pa), die Änderung des Parameters, der die Geometrie der Gasphase charakterisiert, hat auf den Widerstand der Masseneindringung in der Gasphase Einfluss und kann die Änderung der Etappe verursachen .

Die Analyse der Gleichgewichtzusammensetzung der Gasphase über den flüssigen Cu–Pb–O (bis 2% gew. Pb und 0.5% gew. O_2) Legierungen, zeigte, das aus der thermodynamischen Sicht, Steigerung der Sauerstoffkonzentration im flüssigen Kupfer eine Möglichkeit der Intensivierung der Bleientfernung schafft. Das ist mit der Tatsache verbunden, das die Sauerstoffsteigerung in der flüssigen Legierung zu einer Steigerung der PbO Partialspannung führt, bei einer geringen Änderung der Pb Partialspannung. Das heisst, das die Bleientfernung in diesem Fall nicht nur über die Verdampfung von metallischen Blei stattfinden kann, aber auch am Weg der chemischen Reaktionen, wobei gasformiges PbO gebildet wird. Die Ergebnisanalyse eigener Untersuchungen hat nicht den Einfluss der Sauerstoffanwesenheit im flüssigen Kupfer auf die Bleientfernung bestätigt.

Im ganzen Untersuchungsbereich hat man keine erheblich grosse Antimonentfernung aus flüssigen Cu–Sb Legierungen festgestellt. Das ist begründet mit dem , das für die untersuchten Legierungen (bis 2% gew. Sb), die Partialspannung des Antimon, im Temperaturbereich 1373÷1523 K viel geringer als die Gleichgewichtpartialspannung des Kupfer ist.

Die Antimonentfernung aus Blisterkupfer im analysierten Temperatur und Druckbereich charakterisiert sich mit einer kinetischen Kontrole also ist durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion an der Phasengrenzflache determiniert. Drucksenkung in diesem System führt zu keiner Änderung der Aktivierungsenergie. Das bestätigt,

das im analysierten Temperatur und Druckbereich keine Änderung der Etappe, die den Prozess determiniert auftretet.

Die Analyse der Gleichgewichtzusammensetzung der Gasphase über den flüssigen Cu–Sb–O Legierungen (bis 2% gew. Sb und 0.5% gew. O_2) ,hat gezeigt, das aus der thermodynamischen Sicht, eine Vergrössung des Sauerstoffgehalt im flüssigen Kupfer, eine Möglichkeit der Intensivierung der Antimonentfernung bittet. Verbunden ist das mit der Tatsache, das höhere Sauerstoffgehalte in flüssiger Legierung, zu einer Steigerung der SbO–Partialspannung führt, bei geringer Änderung der Sb–Partialspannung. Bei einem Sauerstoffgehalt von 0.5%, die SbO–Partialspannung hat grössere Werte als die Sb–Partialspannung. Das bedeutet, das die Sb Entfernung kann in diesem Fall nicht nur am Weg der Verdampfung des metallischen Antimon aber auch am Weg der chemischen Reaktion stattfinden, wobei gasformiges SbO entsteht. Die Ergebnisanalyse der durchgeführten Untersuchungen hat bestätigt, das höherer Sauerstoffgehalt im flüssigen Kupfer zu grösserer Antimonentfernung führt.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P. 3353/01/60

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50