

JERZY ŁABAJ*, JAN BOTOR*, REMIGIUSZ SOSNOWSKI*

KINETIK DER ZINKVERDAMPFUNG AUS Zn-Ag-Pb LEGIERUNGEN BEI UNTERDRUCK

KINETYKA PAROWANIA CYNKU ZE STOPÓW Zn-Ag-Pb W WARUNKACH OBNIŻONEGO CIŚNIENIA

Przegląd literaturowy stosowanych na świecie technologii do przerobu stopów Zn-Ag-Pb wskazuje, że najefektywniejszą technologią jest metoda destylacji próżniowej, oparta na zjawiskach parowania lotnych składników z kąpeli metalicznej.

W procesie odparowania składników z ciekłych stopów, w warunkach obniżonego ciśnienia, podstawowe znaczenie odgrywiają zjawiska transportu masy. Badania procesu parowania w próżni wykazują, że jego szybkość może być zwiększona nie tylko przez obniżenie ciśnienia czy wzrost temperatury procesu, lecz także przez zmianę warunków hydrodynamicznych w układzie. Można także przypuszczać, że w zależności od rodzaju stopu kontrola kinetyczna omawianego procesu jest znacznie zróżnicowana. Wykazanie, który z tych czynników najistotniej wpływa na kinetykę procesu parowania, wymaga określenia etapu kontrolującego proces, a także określenia wpływu tych czynników na zmianę jego kontroli.

W ramach pracy przeprowadzono badania próżniowego oddestylowania cynku ze stopów Zn-Ag-Pb w zakresie ciśnień od 1 do 1000 Pa i temperatur od 823 do 898 K. Badania przeprowadzono dla stopu o składzie chemicznym: 50,0% Ag, 35,0% Pb i 15,0% Zn.

Podstawowym urządzeniem wykorzystywanym w badaniach był agregat próżniowy składający się z głowicy roboczej, pieca indukcyjnego PIS 01 TR i układu pomp próżniowych SP2000 PA. Po każdym doświadczeniu określano wielkość ubytku masy próbki oraz analizowano skład chemiczny stopu oznaczając zawartość: cynku, srebra i ołowiu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) z zastosowaniem spektrometru firmy Perkin-Elmer model 603.

Na podstawie analizy uzyskanych wartości podstawowych parametrów kinetycznych: gęstości strumienia masy oraz współczynnika przenikania masy dla zakresu ciśnień od 10 do 20 Pa obserwuje się silną zależność tych wielkości od ciśnienia panującego w układzie pomiarowym. Oznacza to, że w tym zakresie ciśnień następuje zmiana kontroli procesu i opory w fazie gazowej nakładają się na opory w fazie ciekłej. Można więc przyjąć, że w obszarze ciśnień od 10 do 20 Pa mamy do czynienia z mieszaną kontrolą procesu. W zakresie ciśnień powyżej 20 Pa można natomiast przyjąć, że proces zachodzi w obszarze dyfuzyjnym i jest kontrolowany oporami w fazie gazowej.

* KATEDRA METALURGII, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, 40-019 KATOWICE, UL. KRASIŃSKIEGO 8

Szybkość procesu odcynkowania stopów Zn-Ag-Pb wzrasta silniej w miarę obniżania ciśnienia niż przy wzroście temperatury. W zakresie ciśnień poniżej 10 Pa, wartości pozornej energii aktywacji procesu zbliżone są do wartości energii aktywacji dyfuzji cynku w ciekłym srebrze. Stanowi to potwierdzenie faktu, że w tym zakresie ciśnień proces destylacji cynku kontrolowany jest głównie transportem masy w fazie ciekłej.

Die Literaturübersicht über die Verarbeitung der Zn-Ag-Pb Legierungen zeigt, dass die Vakuumentfernungsmethoden, die auf der Komponentenverflüchtung beruhen, sehr ergiebig sind. Im Prozess der Vakuumkomponentenverflüchtung aus flüssigen Legierungen, spielen die Effekte des Massentransportes die Hauptrolle. Die Untersuchungen der Vakuumverflüchtung zeigen, dass die Geschwindigkeit nicht nur durch die Drucksenkung oder die Temperaturerhöhung stattfinden kann, sondern auch durch die Änderung der hydrodynamischen Bedingungen in dem System. Man kann auch annehmen, dass die Kontrolle des Prozesses von der Art der Legierung abhängig ist. Feststellung, welcher der Faktoren hauptsächlich Einfluss auf die Kinetik der Verflüchtung hat, fordert die Bestimmung der Etappe, die den Prozess kontrolliert sowie den Einfluss der Faktoren auf die Änderung der Kontrolle bildet.

In Rahmen der Arbeit wurden Untersuchungen der Zinkvakuumdestillation aus einer Ag-Zn-Pb Legierung im Bereich 1 bis 1000 Pa und 823–898 K durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung der Legierung war: 50% Ag, 35% Pb und 15% Zn.

Als Apparatur diente ein Induktionsvakuumaggregat, das aus einen „Arbeitskopf“, Induktionsofen PIS01TR und Vakuumpumpen SP2000 PA zusammengestellt war. Nach jeder Untersuchung wurde der Massenverlust der Probe sowie die chemische Zusammensetzung (Zn, Ag und Pb) analysiert. Die chemische Analyse war mit Anwendung des Spektrometers der Firma Perkin-Elmer, Model 603 durchgeführt.

Auf der Basis der Untersuchungen der kinetischen Parameter dh. der Massenstromdichte und des Massendurchdringungskoeffizienten kann man feststellen, dass im Bereich von 10 bis 20 Pa, diese Parameter sehr deutlich von dem Druck abhängig sind. Das bedeutet, dass in dem Druckbereich ändert sich die Kontrolle des Prozesses und der Widerstand in der Gasphase summiert sich mit dem Widerstand in der flüssigen Phase. Man kann also annehmen, dass im Bereich 10 bis 20 Pa tretet eine gemischte Kontrolle auf. Oberhalb von 20 Pa verläuft der Prozess im Diffusionsbereich und ist durch den Widerstand in der Gasphase kontrolliert.

Die Geschwindigkeit der Zinkentfernung wächst schneller bei der Drucksenkung als bei der Temperaturerhöhung. Im Druckbereich unterhalb 10 Pa, Wert der Aktivierungsenergie ist nah den Werten der Aktivierungsenergie der Zinkdiffusion im flüssigen Silber. Das bestätigt, dass im diesem Druckbereich die Zinkverflüchtung hauptsächlich durch den Massentransport in der flüssigen Phase kontrolliert wird.

1. Einleitung

Rohes Blei, das in metallurgischen Prozessen erzeugt wird, enthält andere Metalle sowie Verunreinigungen. Das fordert den Prozess der Raffination. Zu Metallen die in dem rohen Blei auftreten gehören hauptsächlich: Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Platinmetalle und andere. Das Raffinationsverfahren wird durch Anwendung von 2 Methoden eingesetzt [1]:

- die Elektrolytische (20% der Bleiproduktion)
- die Pyrometallurgische (80% der Bleiproduktion)

Die bei der Raffination entstehenden Zwischenprodukte enthalten eine Reihe von Edelmetallen, die auf verschiedene Weise verarbeitet werden. Bei der pyrometallurgischen Methode der Bleiraffination, auf der Silberentfernungsstufe mit Zink (Parkes Methode), entsteht ein Silberschaum, der eine Mischung von Blei mit intermetallischen — Zink, Silber und Gold-Verbindungen darstellt. Dieser Schaum wird weiter auf dem Wege der:

- Seigerung dh. Bleientfernung mit gleichzeitiger Silberanreicherung der Legierung
- Destillation — Zinkentfernung aus der Legierung
- Kupellation (Oxidation) — Blei und Kupferentfernung (Dore-Metall)

verarbeitet.

Die Literaturübersicht über die Verarbeitung der Zn-Ag-Pb Legierungen zeigt, dass die Vakuumentfernungsmethoden, die auf der Komponentenverflüchtung beruhen, sehr ergiebig sind. Im Prozess der Vakuumkomponentenverflüchtung aus flüssigen Legierungen, spielen die Effekte des Massentransportes die Hauptrolle. Die Untersuchungen der Vakuumverflüchtung zeigen, dass die Geschwindigkeit nicht nur durch die Drucksenkung oder die Temperaturerhöhung stattfinden kann, sondern auch durch die Änderung der hydrodynamischen Bedingungen in dem System. Man kann auch annehmen, dass die Kontrolle des Prozesses von der Art der Legierung abhängig ist. Feststellung, welcher der Faktoren hauptsächlich Einfluss auf die Kinetik der Verflüchtung hat, fordert die Bestimmung der Etappe, die den Prozess kontrolliert sowie den Einfluss der Faktoren auf die Änderung der Kontrolle bildet.

In Verbindung mit dem, wurden in der vorgestellten Arbeit Untersuchungen beschrieben, die die Analyse der Kinetik der Vakuumentzinkung der Zn-Ag-Pb Legierung aufklären können.

2. Methodik der Untersuchungen

2.1. Untersuchungsmateriale

Zu den Untersuchungen der Vakuumzinkdestillation wurden Zn Ag Pb Legierungen benutzt. Analyse der Legierung ist in der Tabelle 1 vorgestellt.

TABELLE 1

Chemische Zusammensetzung der
Zn-Ag-Pb Legierung

| Gew. % | | |
|--------|------|------|
| Zn | Ag | Pb |
| 15,0 | 50,0 | 35,0 |

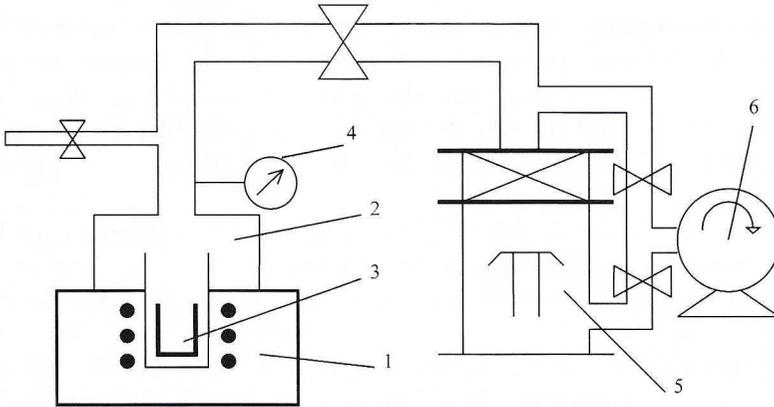


Abb. 1. Schema der Apparatur 1 — Induktionsofen, 2 — „Arbeitskopf“, 3 — Graphittiegel, 4 — Druckmessung, 5 — Diffusionspumpe, 6 — Rotationspumpe

2.2. Apparatur

Als Apparatur diente ein Induktionsvakuomaggregat, das aus einem „Arbeitskopf“, Induktionsofen PIS01TR und Vakuumpumpen SP2000 PA zusammengestellt war. Das Schema der Apparatur zeigt Abb.1. Der Ofen, mit einer 4kW Leistung und Frequenz 12kHz, gab die Möglichkeit, Untersuchungen bis zu 1473 K durchzuführen.

Das Pumpensystem bildeten: eine Öldiffusionspumpe PDO und eine Rotationspumpe, die eine Drucksenkung bis 1 Pa ermöglichen. Zwischen dem Pumpensystem und dem Arbeitskopf befanden sich Vakuumarmaturenelemente. Den Druck hat man mit einer thermoelektronischen Sonde (Typ BG25) gemessen.

2.3. Messungsprinzip

Eine Probe der Legierung in einem Graphittiegel (ϕ 20 mm) wurde in den Arbeitskopf eingeführt. Nach der Schließung, der Entgasung, Einführung des Helium und Aufheizung zu bestimmter Temperatur wurde der Druck gesenkt. Den konstanten Druck im Arbeitskopf erzeugte die kontinuierlich arbeitende Rotationspumpe. Die Temperatur wurde mit zwei Thermoelemente Pt-PtRh10 im Arbeitskopf und über dem Metallspiegel gemessen. Nach jeder Probe wurden Helium in den Arbeitskopf eingeführt, das System wurde gekühlt und das Metall analysiert.

2.4. Bereich der Untersuchungen und Parameter

Die Untersuchungen der Vakuumdestillation wurden im Temperaturbereich 823–898 K und Druckbereich 1000±1 Pa durchgeführt. Die Parameter wurden in der Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

Beispiele der Untersuchungsparameters der Vakuumdestillation der Zn-Ag-Pb Legierungen

| Nr. | Bezeichnung der Untersuchung | Druck, Pa | Temperatur, K | Zeitdauer, s | Masse der Probe, g | Primäres Volumen, cm ³ | Verdampfungs-oberfläche, cm ² |
|-----|------------------------------|--------------|------------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | S-1000-823-300 | 1000 | 823 | 300 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 2 | S-1000-823-600 | 1000 | 823 | 600 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 3 | S-1000-823-900 | 1000 | 823 | 900 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 4 | S-1000-823-1200 | 1000 | 823 | 1200 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 5 | S-50-823-300 | 50 | 823 | 300 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 6 | S-50-823-600 | 50 | 823 | 600 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 7 | S-50-823-900 | 50 | 823 | 900 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 8 | S-50-823-1200 | 50 | 823 | 1200 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 9 | S-20-823-300 | 20 | 823 | 300 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 10 | S-20-823-600 | 20 | 823 | 600 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 11 | S-20-823-900 | 20 | 823 | 900 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 12 | S-20-823-1200 | 20 | 823 | 1200 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 13 | S-5-823-300 | 5 | 823 | 300 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 14 | S-5-823-600 | 5 | 823 | 600 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 15 | S-5-823-900 | 5 | 823 | 900 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 16 | S-5-823-1200 | 5 | 823 | 1200 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 17 | S-1-823-300 | 1 | 823 | 300 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 18 | S-1-823-600 | 1 | 823 | 600 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 19 | S-1-823-900 | 1 | 823 | 900 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |
| 20 | S-1-823-1200 | 1 | 823 | 1200 | 70,0 | 7,75 | 3,14 |

Um das Volumen des flüssigen Metalls zu berechnen, hat man angenommen, dass es die Summe der einzelnen Volumen der Komponente ist. Als Verdampfungsoberfläche wurde die „Tiegeloberfläche“ angenommen. Man muss aber hier andeuten, dass die wirkliche Oberfläche durch die Stoffbewegungen grösser sein kann — so diente die Tiegeloberfläche als „Ersatzoberfläche“. Das Zink, Silber und Blei-Volumen wurde folgend berechnet:

$$V_{Me}^T = \frac{m_{Me}}{\rho_{Me}^T}, \quad (1)$$

wo: V_{Me}^T — Metallvolumen bei Temperatur T, cm^3 ,

m_{Me} — Metallmasse, g,

ρ_{Me} — Metaldichte bei Temperatur T, g cm^{-3}

Dichte für Zink und Blei, hat man für den untersuchten Temperaturbereich aus der Gleichung [2] berechnet:

$$\rho_{Zn} = 6,59 - 9,7 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 692) \quad (2)$$

$$\rho_{Pb} = 10,676 - 12,887 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 600) \quad (3)$$

Dichte für Silber wurde als Dichte des Metalls im flüssigen Zustand, bei Schmelztemperatur angenommen. Dieser Wert beträgt $9,5 \text{ g cm}^{-3}$ [3].

2.5. Änderung der chemischen Zusammensetzung der Legierung

Die Ergebnisse der Zinkkonzentrationsänderung im Prozess der Vakuumdestillation wurden über die logarithmische Funktion korreliert:

$$\log \frac{C_i^k}{C_i^0} = A \cdot t, \quad (4)$$

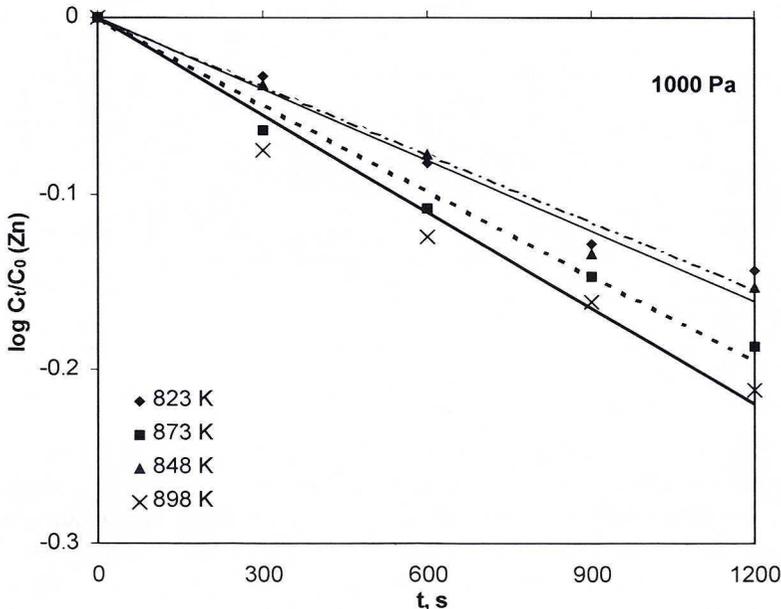


Abb. 2. Zn-Konzentrationsänderung in der Zn-Ag-Pb Legierung bei $p = 1000 \text{ Pa}$

wo: C_i^0 — Anfangskonzentration des Komponente „i“ in der Legierung, Gew.%,
 C_i^t — Endkonzentration des Komponente „i“ in der Legierung, Gew.%,
 t — Zeitdauer, s
 A — Konstante, s^{-1}

Auf den Abb. 2–4 wurden Beispiele der Zn-Konzentrationsänderung in der Legierung in bezug auf die Zeitdauer der Vakuumdestillation vorgestellt.

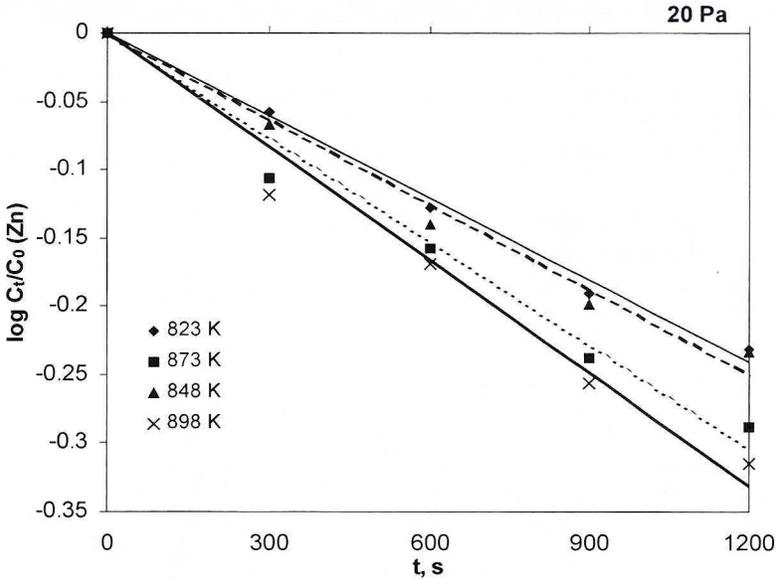


Abb. 3. Zn — Konzentrationsänderung in der Zn-Ag-Pb Legierung bei $p = 20$ Pa

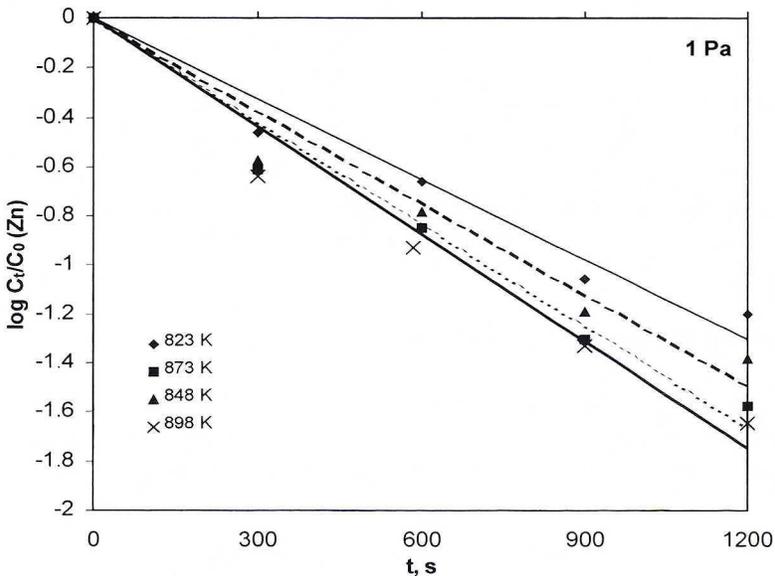


Abb. 4. Zn — Konzentrationsänderung in der Zn-Ag-Pb Legierung bei $p = 1$ Pa

3. Analyse der Ergebnisse

3.1. Massenstromdichte von Zink

Größe, die den untersuchten Verdampfungsprozess beschreibt ist unter anderen die Massenstromdichte. Sie wird folgend berechnet [4, 5]:

$$\dot{q}_i = \frac{1}{F} \cdot \frac{dC}{dt}, \quad (5)$$

wo: F — Verdampfungsfläche, cm^2 ,

C — Masse des aus der Legierung dampfenden Komponentes, g,

t — Zeitdauer, s.

Die Abb.5 zeigen die Änderung der Zn-Massenstromdichte in bezug auf den Druck und die Temperatur des Prozesses.

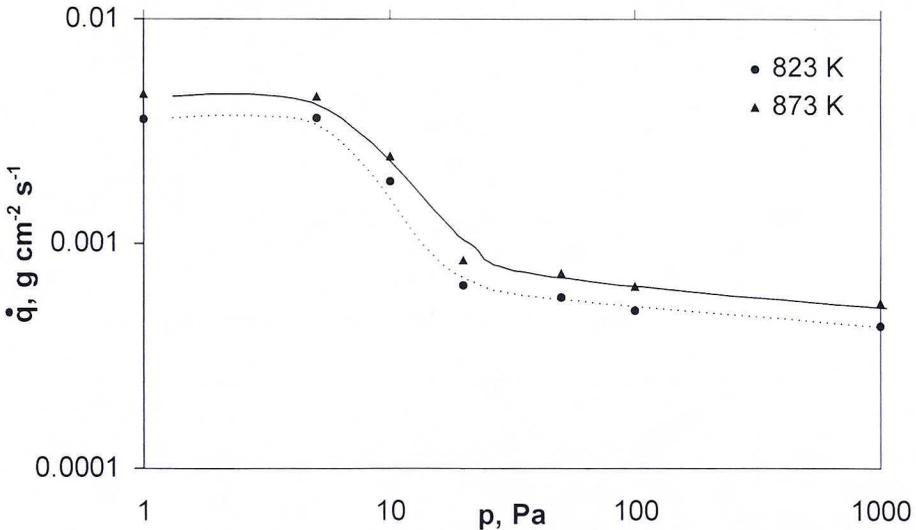


Abb. 5. Zn-Massenstromdichte im Prozess der Vakuumdestillation der Zn-Ag-Pb Legierung in bezug auf den Druck und die Temperatur

3.2. Massendurchdringungskoeffizient

Die Geschwindigkeit der Metallverdampfung aus einer Legierung kann als chemische Reaktion der ersten Stufe angenommen werden. Deswegen, kann der Massendurchdringungskoeffizient des Verdampften Komponentes folgend beschreiben werden [6]:

$$2,303 \log \frac{C_i^t}{C_i^0} = -k \cdot \frac{F}{V} \cdot (t - t_0), \quad (6)$$

wo: k — Massendurchdringungskoeffizient des Verdampfungsprozesses, cm s^{-1} ,
 C_i^0, C_i^t — Konzentration des aus der flüssigen Legierung verdampften Komponente
am Anfang und nach Zeitdauer t , Gew. %,
 F — Oberfläche des flüssigen Metalls, cm^2 ,
 V — Volumen des flüssigen Metalls, cm^3 .

3.2.1. Zinkmassendurchdringungskoeffizient

Die Abb. 6 zeigt den Massendurchdringungskoeffizient im Prozess der Vakuumdestillation der Zn-Ag-Pb Legierung, der aus der Gleichung (6) als Funktion des Druckes und der Temperatur berechnet wurde.

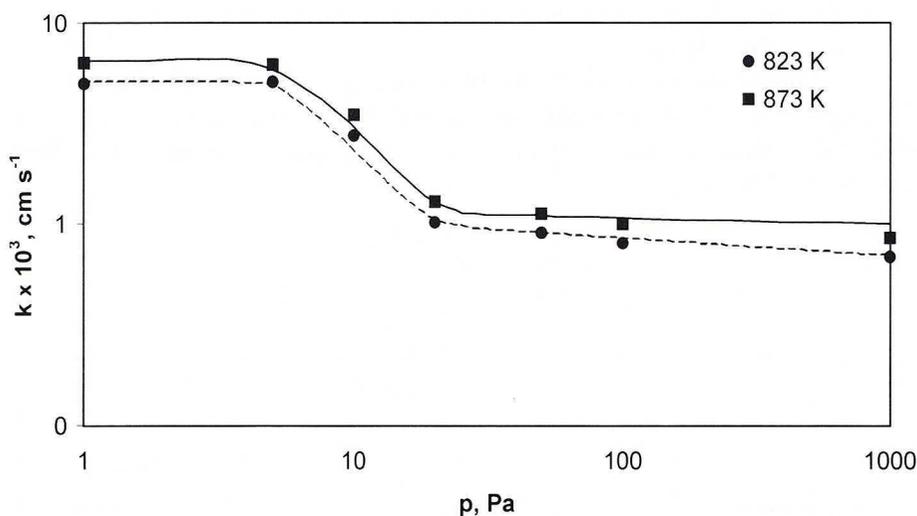


Abb. 6. Zinkmassendurchdringungskoeffizient im Prozess der Verdampfung aus der Zn-Ag-Pb Legierung (50% Ag, 35% Pb, 15% Zn) als Druck und Temperatur Funktion

3.2.2. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante des Verdampfungsprozesses

Für die Ermittlung der maximalen Massentransportgeschwindigkeit aus einer Zwischenphasenoberfläche in die Gasphase, hat man die Langmuir-Knudsen-Hertz-Gleichung benutzt [7]:

$$\dot{n} = \frac{\alpha \cdot p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot M_A}{\rho_A \sqrt{2\pi \cdot RT \cdot M_i}} \cdot C_i, \quad (7)$$

wo: α — Verdampfungskoeffizient,
 M_A — Mollmasse des Hauptkomponentes der Legierung, g Mol^{-1} ,

- ρ_A — Dichte des Hauptkomponentes der Legierung, g cm^{-3} ,
 M_i — Mollmasse des Verdampfenden Komponentes, g Mol^{-1}
 C_i — Konzentration des „i“ Komponentes, der aus dem Volumen der flüssigen Phase verdampft, Mol cm^{-3} .

3.2.3. Ermittlung des Masseneindringungskoeffizienten in der flüssigen Phase

Man benutzte die Machlin — Gleichung zur Ermittlung des Masseneindringungskoeffizienten in der flüssigen Phase, die induktiv gemischt wird [8]:

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

wo: V_m — Geschwindigkeit der Metallströmung an der Oberfläche, cm s^{-1} ,
 r_m — Radius des Metallbades, cm .

Da die Vakuumdestillation der Zn-Ag-Pb Legierung beim Druck unter 10 Pa verlief und da der Wert des Massendurchdringungskoeffizienten vom Druck unabhängig ist, wurde der Masseneindringungskoeffizient in der flüssigen Phase aus folgender Gleichung berechnet [7]:

$$\left(\frac{1}{\beta_c} + \frac{1}{k_e} \right)^{-1} = k. \quad (9)$$

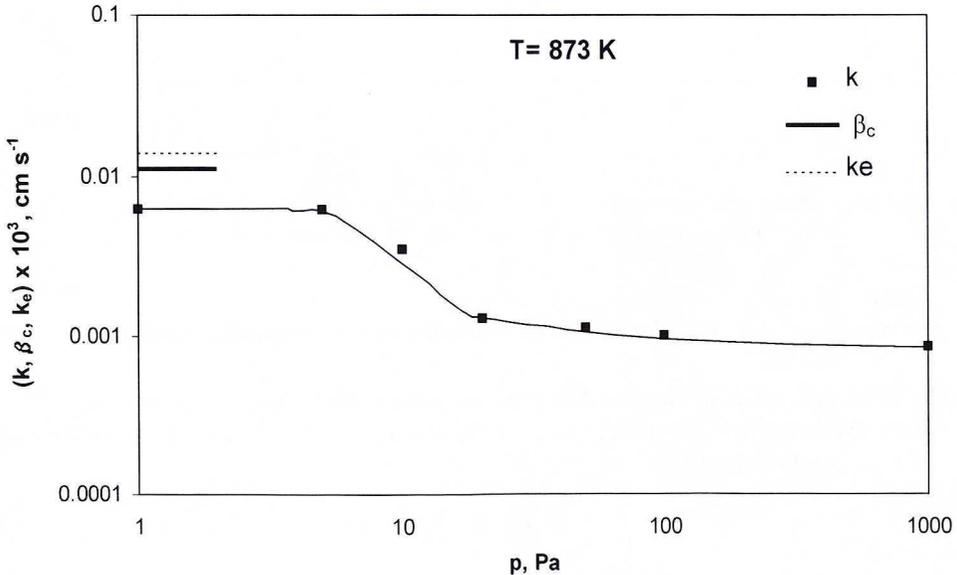


Abb. 7. Zinkmassendurchdringungskoeffizient k und Koeffiziente β_c und k_e im Prozess der Verdampfung aus Zn-Ag-Pb Legierung (50% Ag, 35% Pb, 15% Zn) als Funktion des Druckes bei Temperatur 873 K

3.3. Aktivierungsenergie des Prozesses der Vakuumdestillation

Für die Berechnung der Aktivierungsenergie wurde folgende Formel benutzt [9]:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (10)$$

wo: E — Aktivierungsenergie, J Mol^{-1} ,
 R — Gaskonstante — $8,314 \text{ J Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,
 T — Temperatur, K .

Es wurde angenommen, dass den untersuchten Prozess der Massentransport in der flüssigen Phase determiniert. Deswegen, hat man die Aktivierungsenergie der Zinkdiffusion im Silber zur Vergleichung der Aktivierungsenergie aus folgender Formel berechnet:

$$-E_D = R \frac{d \ln \frac{D_{Ag-Zn}}{D_0}}{d\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (11)$$

wo: E_D — Aktivierungsenergie der Diffusion, J Mol^{-1} ,
 D_{Ag-Zn} — Diffusionskoeffizient im Ag-Zn System, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$,
 D_0 — Konstante, unabhängig von der Temperatur, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Die Ergebnisse der Aktivierungsenergie des Massendurchdringungsprozesses von Zink sowie die Diffusionsaktivierungsenergie des Zinks sind von des Abb. 8 ersichtlich.

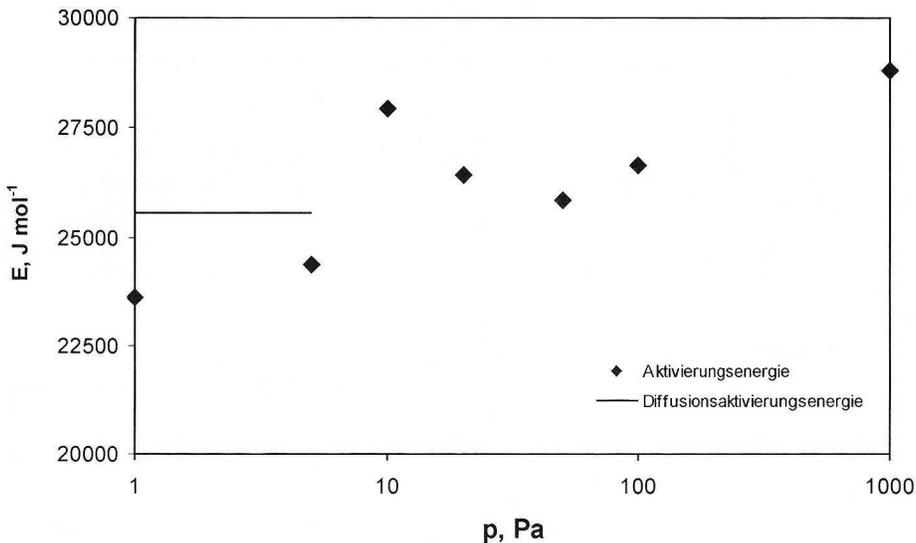


Abb. 8. Änderung der Aktivierungsenergie abhängig vom Druck

4. Diskussion der Ergebnisse

In Rahmen der Untersuchungen wurden Untersuchungen der Zinkvakuumdestillation aus einer Ag-Zn-Pb Legierung im Bereich 1 bis 1000 Pa und 823 bis 898 K durchgeführt.

Als Apparatur hat man ein Vakuomaggregat, das aus einem Arbeitskopf, Induktionsofen PIS01TR und einen Vakuumpumpensystem zusammengestellt war, angewendet. Nach jedem Versuch war der Massenverlust sowie die chemische Zusammensetzung (Zn, Ag und Pb) analysiert. Die chemische Analyse wurde mit Anwendung des Spektrometers der Firma Perkin-Elmer, Model 603 durchgeführt.

Auf der Basis der Untersuchungen stellte man fest, dass der Zinkentfernungsgrad bei der Drucksenkung von 1000 Pa auf 1 Pa und der Temperaturerhöhung von 823 auf 898 K — der Zinkentfernungsgrad von 10% auf 99% steigt. Der Zinkentfernung entspricht auch die Senkung des Bleigehaltes von 2 auf 10% und Silber von 1 auf 5%.

Im ganzen Bereich der Untersuchungen, kann der Verdampfungsprozess als eine chemische Reaktion der ersten Reihe anerkannt werden. Das bestätigt die lineare Abhängigkeit der Zinkkonzentrationsänderung in flüssiger Legierung ($\log C_t/C_0$) von der Zeitdauer des Prozesses. Der Korrelationskoeffizient war höher als 0,9.

Die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzungsänderung haben zur Ermittlung der kinetischen Parameter des Prozesses dh. der Massenstromdichte und Massendurchdringungskoeffizient gedient.

Die auf der Basis der Untersuchungen berechnete Massenstromdichte des Zinks \dot{q} , schwänkte zwischen $0,4 \cdot 10^{-3}$ und $18 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Werte der Zinkmassenstromdichte, vorgestellt in der Publikation [4], sind in guter bereinstimmung mit den erzielten Werten dieser Arbeit (Abb. 9).

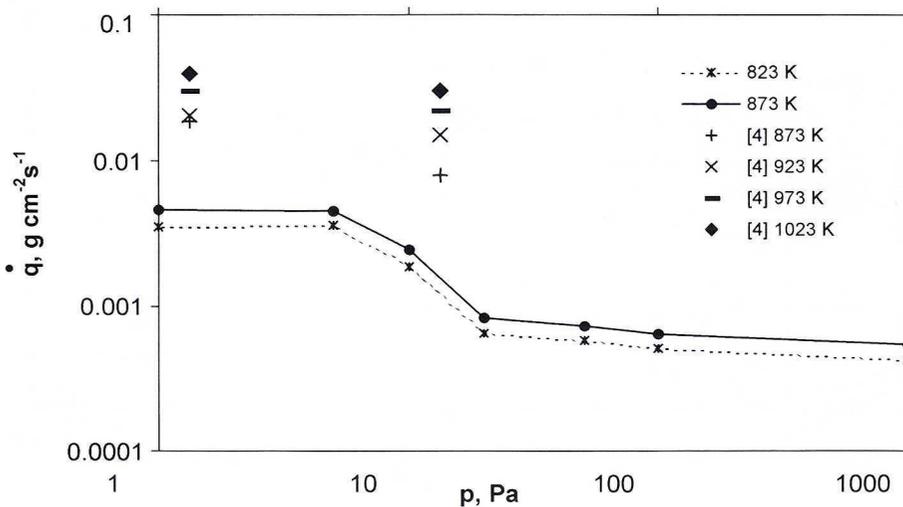


Abb. 9. Zinkmassenstromdichte in Druckabhängigkeit

Analyse experimentaler Ergebnisse des Zn-Massendurchdringungskoeffizientes „ k “ haben einen bedeutenden Einfluss des Druckes auf den Prozess gezeigt. Es wurde festgestellt, dass der Wert dieses Koeffizienten für den Druckbereich unter 10 Pa konstant ist. Für den Bereich von 10 bis 20 Pa erhöht sich der Wert deutlich. Oberhalb von 20 Pa sind die Änderungen weniger deutlich (Abb. 6). Das beweist, dass der analysierte Prozess, bei Druck unter 10 Pa, durch den Massentransport in der flüssigen Phase oder die freie Verdampfung aus der Zwischenphasengrenze determiniert ist.

Mann kann zusätzlich andeuten, das Ward in seinen Untersuchungen ähnliche Werte der Abhängigkeit des Massendurchdringungskoeffizienten von Druck erhalten hat. Dieser Autor, hat auch drei Etappen des Druckeinflusses auf den Prozess bei den Untersuchungen der Geschwindigkeit der Manganverdampfung aus flüssigen Eisen festgestellt. Bei Drücken unter 10 Pa, ist der Massendurchdringungskoeffizient des Mangan unabhängig vom Druck und hat Werte um ca. $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ angenommen [7].

Die berechneten Werte des Zinkmassendurchdringungskoeffizienten für die Zn-Ag-Pb Legierung liegen zwieschen im $0,68 \cdot 10^{-3}$ bis $6,63 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ und sind in guter bereinstimmung mit Literaturangaben. Im Falle der Komponentenverdampfung aus flüssigen Eisen und Kupfer Legierungen nehmen sie Werte von $0,21 \cdot 10^{-3}$ bis $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ an [7, 9].

Gleichzeitig muss man anmerken, dass für die Berechnung des Zinkmassendurchdringungskoeffizienten aus der Gleichung (6) das Verhältnis der Verdampfungsoberfläche zum Volumen der Probe notwendig war. Wegen der Volumenänderung der flüssigern Probe während des Prozesses, wurde zu den Berechnungen der Mittelwert des Volumens angenommen. Deswegen, wurde für diese Volumenwerte der Standardfehler berechnet. Dieser Fehler betrug in den einzelnen Serien 4,5 bis 14,5%.

Bei der Analyse des Druck — und Temperatureinflusses auf die Zinkentfernungsgeschwindigkeit aus der Zn-Ag-Pb Legierung wurde festgestellt, dass die Erhöhung der Temperatur von 823 auf 898 K und Drucksenkung von 1000 bis 1 Pa, einer Erhöhung des Zinkmassendurchdringungskoeffizienten um eine Größenreihe entspricht. Dabei, wächst die Geschwindigkeit des Prozesses schneller bei Drucksenkung als bei der Temperaturerhöhung. Die Steigerung der Temperatur im Bereich 823 bis 898 K beim Druck von 1000 Pa, verursacht die Erhöhung des Zinkmassendurchdringungskoeffizienten von $0,68 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ auf $0,94 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Beim Druck 1 Pa steigt der Zinkmassendurchdringungskoeffizient von $4,97 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ auf $6,63 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Für eine gesamt kinetische Analyse des untersuchten Prozesses wurden die Geschwindigkeiten der einzelnen Etappen abgeschätzt. Um die maximale Massentransportgeschwindigkeit von der Zwischenphasenoberfläche in die Gasphase zu erhalten, hat man die Langmuir-Knudsen-Hertz — Gleichung (7) angewendet und aus der, die Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante k_e berechnet.

Diese Werte der Konstante, in Bereich von 823 bis 898 K sind in Grenzen von $0,96 \cdot 10^{-2}$ bis $1,58 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$. In Bezug auf die Tatsache, das die Geschwindigkeit des untersuchten Prozesses für den Druck unter 10 Pa unabhängig von dem Massentransport in der Gasphase ist, hat der Masseneindringungskoeffizient in der flüssigen Phase β_c , den massgebenden Einfluss. Dieser kann aus der Gleichung (9) errechnet werden. Die

aus dieser Gleichung erhaltene Werte des Masseneindringungskoeffizienten in der flüssigen Phase, zwischen 823 und 898 K liegen zwischen $1,0 \cdot 10^{-2}$ und $1,13 \cdot 10^{-2}$ cm s⁻¹. Gleichzeitig wurde der Masseneindringungskoeffizient in der flüssigen Phase aus der Machlin-Gleichung (8) berechnet. Diese Werte liegen zwischen $3,36 \cdot 10^{-2}$ und $3,91 \cdot 10^{-2}$ cm s⁻¹.

Die auf der Basis der experimentalen Untersuchungen erreichten Werte des Massendurchdringungskoeffizienten, wurde für Druck unter 10 Pa die Aktivierungsenergie des Prozesses berechnet. Diese ist nahe den Literaturrendaten der Diffusionsaktivierungsenergie im flüssigen Ag-Zn Legierungen (Abb. 8). Für den Druck 1 Pa, beträgt die Aktivierungsenergie des Verdampfungsprozesses 23 kJ Mol⁻¹. Dagegen ist die Diffusionsaktivierungsenergie nach Angaben der Literatur — 25 kJ Mol⁻¹. So nahe Werte der Aktivierungsenergie zeigen, das die Zinkverdampfung unter Druck von 10 Pa hauptsächlich durch den Massentransport in der flüssigen Phase kontrolliert wird.

Auf Grund der Ergebnisanalyse der kinetischen Parameter: Massenstromdichte und Massendurchdringungskoeffizient, für den Druckbereich von 10 bis 20 Pa, wurde eine grosse Abhängigkeit der Parameter vom Druck festgestellt. Das bedeutet, dass im diesem Druckbereich eine Änderung der Kontrolle des Prozesses stattfindet und die Widerstände in der Gasphase und in der flüssigen Phase sich addieren. Man kann also annehmen, dass man im Druckbereich 10 bis 20 Pa mit einer gemischten Kontrolle zu tun hat. Beim Druck über 20 Pa kann man annehmen, dass der Prozess im Diffusionsbereich verläuft und durch die Widerstände der Gasphase kontrolliert wird. Wert des Massendurchdringungskoeffizienten von Zink liegt in dem Druckbereich zwischen $6 \cdot 10^{-4}$ und $10 \cdot 10^{-4}$ cm s⁻¹.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Prajsnar, P. Kapias, P. Bednarek, A. Bielecka, E. Stós, J. Zakrzewski, J. Wójtowicz, K. Anyszkiewicz, G. Benke, Stan technologii i techniki hutnictwa cynku i ołowiu na świecie. Rudy Metale **R 41**, 12 (1996).
- [2] R. Evans, D.A. Greenwood, Liquid Metals. Third Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol and London 1980.
- [3] W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie. Göttingen Vandenhoeck & Ruprecht, 1549, 1955.
- [4] E. Kammel, B. Kociok, Vacuum Refining of Silver Skims in an Induction Furnace. Trans. I.M.M. Ser. C. 1978, 88–93.
- [5] R. Kammel, H. Mirafzali, R. Ramsel, Untersuchungen zur Vakuumentzinkung von Zinn und Zinn-Blei-Legierungen. Metall **9**, 889–894 (1974).
- [6] T. Hobler, Dyfuzyjny ruch masy i absorber. WNT, Warszawa 1972.
- [7] F.D. Richardson, Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. **1, 2**, Academic Press Inc., London 1974.
- [8] E. Machlin, Trans. Metall. Soc. AIME **218**, 314 (1960).
- [9] J. Botor, Podstawy metalurgicznej inżynierii procesowej. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 1999.

REVIEWED BY: MARIAN KUCHARSKI

Received: 10 March 2002.