

DOI: 10.15593/2224-9877/2017.4.04

УДК 661.852 : 669.643 : 66.048.1–982

А.А. Королев, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев

АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия

КИНЕТИКА ИСПАРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ Sb–Pb–Sn-СПЛАВА ПРИ ВАКУУМНОЙ ПЕРЕГОНКЕ

Объектом исследования являются Sb–Pb–Sn-сплавы следующего состава, моль %: 70–12,5 Sb; 15–5 Pb; 15–75 Sn, образующиеся при плавке медеэлектролитного шлама, для получения товарных концентратов сурьмы, свинца и олова. Цель работы – определение скорости испарения металлов из Sb–Pb–Sn-сплавов различного состава в зависимости от температуры и давления, а также выявление лимитирующей стадии процесса. При проведении исследования были использованы различные методы и подходы: расчет коэффициентов активности компонентов Sb–Pb–Sn-сплава выполнен с помощью объемной модели молекулярного взаимодействия Molecular Interaction Volume Model (MIVM); скорость испарения компонентов сплава определена по уравнению Герца–Кнудсена–Ленгмюра; кажущаяся энергия активации рассчитана по уравнению Аррениуса. Новизной исследования является расчет коэффициентов активности с использованием модели MIVM.

Определена кинетика испарения металлов из Sb–Pb–Sn-сплава в интервале температур 823–1473 К и давления 1,33–133 Па, описываемая уравнением первого порядка. Коэффициенты общего массопереноса свинца, сурьмы, олова (k_{Me} , $m \cdot s^{-1}$) при испарении из сплава Sb–Pb–Sn (0,125–0,125–0,75) составляют $(2,849–13,826) \cdot 10^{-7}$, $(0,949–4,833) \cdot 10^{-7}$, $(0,532–2,777) \cdot 10^{-9}$ при $T = 823 \dots 1073$ К, $P = 13,3$ Па соответственно. Рассчитана кажущаяся энергия активации испарения металлов из Sb–Pb–Sn-расплава $E = 46,39 \dots 48,56$ кДж/моль, которая значительно ниже, чем для чистых металлов: $E = 150 \dots 169$ кДж/моль. Показано, что количественный перенос свинца и сурьмы в газовой фазе не ограничивает скорость при вакуумной перегонке. Испарение металлов из Sb–Pb–Sn-сплава совместно контролируется массопереносом, главным образом в жидкой фазе, а также через поверхностный слой на границе раздела фаз жидкость–газ в исследованных условиях эксперимента. Параметры кинетики испарения компонентов Sb–Pb–Sn-сплавов обеспечивают необходимой информацией для проектирования технологического оборудования промышленного производства вакуумной металлургии, а также для прогнозирования температуры и давления процесса с целью получения Sb-, Pb- и Sn-содержащих продуктов заданного состава.

Ключевые слова: сурьма, свинец, олово, сплав, разделение, кинетика, вакуумная перегонка, энергия активации, коэффициент массопереноса, коэффициент активности.

A.A. Korolev, S.A. Krayukhin, G.I. Maltsev

JSC “Uralelectromed”, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation

KINETICS OF EVAPORATION OF METALS FROM Sb-Pb-Sn ALLOY IN VACUUM DISTILLATION

Objects of research are Sb-Pb-Sn alloys composition, mol %: 70-12,5 Sb; Pb 15-5; 15-75 Sn formed by melting electrolytic copper sludge, with commercial production – concentrates of antimony, lead and tin. The aim of the work: determination of evaporation rates of the metals from the Sb-Pb-Sn alloys of different composition depending on temperature and pressure and identify the limiting stage of

the process. Methods and approaches: calculation of the activity coefficients of components of Sb-Pb-Sn alloy was performed using three-dimensional model of molecular interaction molecular interaction volume model (MIVM). The rate of evaporation of the alloy components determined by the equation of Hertz-Knudsen-Langmuir. The apparent activation energy calculated by Arrhenius equation. Novelty: calculation of activity coefficients using the model MIVM. Main results: determined the kinetics of evaporation of metals from Sb-Pb-Sn alloy in the temperature range 823-1473 K and a pressure of 1.33–133 Pa, as described by the equation of the first order. The total mass transfer coefficients of lead, antimony, tin (K_{Me} , $m \cdot s^{-1}$) evaporation of Sb-Pb-Sn (0.125-0.125-0.75) of the alloy is $(2.849-13.826) \cdot 10^{-7}$, $(0.949-4.833) \cdot 10^{-7}$, $(0.532-2.777) \cdot 10^{-9}$ when $T = 823-1073$ K, $P = 13.3$ Pa, respectively. The calculated apparent activation energy of evaporation of the metals from the Sb-Pb-Sn alloy: $E = 46.39-48.56$ kJ/mol, which is much lower than for pure metals: $E = 150-169$ kJ/mol. It is shown that quantitative transport of lead and antimony in the gas phase does not limit the speed in vacuum distillation. The evaporation of the metals from the Sb-Pb-Sn alloy jointly controlled by mass transfer, mainly in the liquid phase, as well as through the surface layer at the phase interface liquid–gas in the studied experimental conditions. Practical relevance: the parameters of the kinetics of evaporation of the components of the Sb-Pb-Sn alloys provide the necessary information for the design of technological equipment of industrial production, vacuum metallurgy, as well as to predict the temperature and pressure of the process to receive Sb-, Pb- and Sn-containing products of a given composition.

Keywords: antimony, lead, tin, alloy, separation, kinetics, vacuum distillation, activation energy, mass transfer coefficient, activity coefficient.

Введение

Вакуумная перегонка считается одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов. Она имеет ряд преимуществ, таких как относительно низкое потребление энергии, короткий производственный цикл, высокая рентабельность, отсутствие подлежащих утилизации отходов, по сравнению с традиционными методами, например пирометаллургической переработкой и электролизом [1–4]. Возможности разделения черновых металлов путем расчета точки кипения и давления пара чистых компонентов-примесей и коэффициента разделения полиметаллических сплавов при различных экспериментальных условиях были изучены ранее [5–8]. Результаты исследования показали содержание сурьмы и свинца менее 0,01 % в рафинированном олове при вакуумной перегонке. В предыдущих работах были получены диаграмма равновесного состава газ–жидкость и диаграмма равновесных фаз газ–жидкость [9–11].

В настоящее время большинство исследований сконцентрировано на термодинамике разделения полиметаллических сплавов вакуумной перегонкой, поскольку позволяет определить возможность, направление и ограничение протекания металлургических реакций [12]. При изучении кинетики испарения металлов можно выявить эффективные условия процесса, такие как температура, степень вакуума и продолжительность перегонки, необходимые при проектировании

процесса разделения компонентов сплавов. Целью работы являлось определение скорости испарения металлов из Sb–Pb–Sn-сплавов различного состава в зависимости от температуры и давления, а также выявление лимитирующей стадии процесса.

Методика исследований

Испарение металла из жидкой в газовую фазу при низком давлении включает в себя следующие стадии: массоперенос в жидкой фазе (а); испарение в поверхностный слой на границе раздела фаз жидкость–газ (б); массоперенос в газовой фазе (в) [1]. Уравнение скорости испарения в процессе перегонки [13]

$$\frac{dc(t)}{dt} = -\frac{S}{V} k_{\text{Me}} c(t)^n, \quad (1)$$

$$V = m/\rho, \quad (2)$$

$$\rho = \left(\frac{w_{\text{Sb}}}{\rho_{\text{Sb}}} + \frac{w_{\text{Pb}}}{\rho_{\text{Pb}}} + \frac{w_{\text{Sn}}}{\rho_{\text{Sn}}} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где c – концентрация испаряющегося элемента в расплаве в момент времени t ; k_{Me} – константа скорости испарения; S и V – площадь поверхности и объем расплава соответственно. Значение V можно вычислить через плотность ρ и массу m сплава по уравнению (2); w_{Sb} , w_{Pb} и w_{Sn} – массные доли Sb, Pb и Sn в жидкой фазе; n – порядок реакции. Разные порядки реакции для металлов соответствуют различным формам расчетных уравнений. Существует три способа для определения порядка реакции: метод интегриации, метод половинного изменения и графический метод. Графический метод обычно используется для проверки порядка реакции.

Если мы используем массовую долю для определения концентрации испаряющегося элемента в кинетическом уравнении (1), скорость испарения металла можно записать следующим образом:

$$-\frac{dw(t)}{dt} = \frac{S}{V} k_{\text{Me}} \left(\frac{\rho}{100M_{\text{Me}}} \right)^{n-1} w(t)^n, \quad (4)$$

где M_{Me} – молекулярная масса металла.

Для реакций первого порядка ($n = 1$) справедливо равенство

$$\ln W_{(t)} = \ln W_{(0)} - k_{\text{Me}} \left(\frac{S}{V} t \right). \quad (5)$$

В данном исследовании из трех стадий испарения процессом (в) можно пренебречь при рабочем давлении в системе ($p \leq 13,3$ Па), которое ниже критического давления для легковозгоняемых сурьмы (273,7 Па) и свинца (27,5 Па) [14], поэтому общая скорость реакции не лимитируется массопереносом в газовой фазе. В результате лимитирующая стадия связана с двумя другими стадиями, обладающими сопротивлением: массопереносом в жидком металле и через поверхностный слой на границе раздела фаз. В соответствии с принципами массопереноса, который мы обсуждали выше, константа скорости испарения металла может быть выражена как

$$k_{\text{Me}} = \left(\frac{1}{k_{\text{Me}}^L} + \frac{1}{k_{\text{Me}}^V} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где k_{Me}^L и k_{Me}^V – коэффициенты массопереноса металла ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$) в жидкой и газовой фазах соответственно.

Скорость испарения компонентов сплава представлена формулой, производной от выражения для испарения чистого жидкого металла в идеальном вакууме (уравнение Герца–Кнудсена–Ленгмюра) [15]:

$$k_{\text{Me}}^V = \frac{\alpha \gamma_{\text{Me}} x_{\text{Me}} P_{\text{Me}}^*}{\sqrt{2\pi R T M_{\text{Me}}}}, \quad (7)$$

где α – коэффициент поверхностного испарения ($\alpha = 1$ для жидких металлов); γ_{Me} – коэффициент активности металла; M_{Me} – атомный вес металла; P_{Me}^* – давление насыщенного пара чистого металла [16].

Если определена константа скорости испарения k_{Me} , можно оценить кажущуюся энергию активации по уравнению Аррениуса [15]:

$$\ln k_{\text{Me}} = -\frac{E_{\text{Me}}}{RT} + C, \quad (8)$$

где E_{Me} – кажущаяся энергия активации испарения металла; R – газовая постоянная; C – константа, которая не зависит от температуры T .

Образцы сплавов Sb–Pb–Sn для эксперимента массой 50–100 г каждый были подготовлены с использованием чистых сурьмы, свинца

и олова (99,99 мас. %). Навески исходных металлов были проплавлены в индукционной печи в атмосфере аргона высокой чистоты для получения сплавов состава, мол. %: 70–12,5 Sb; 15–5 Pb; 15–75 Sn.

Лабораторные эксперименты по дистилляции компонентов сплавов проводились в вертикальной вакуумной печи [8]. Степень вакуума в печи на время эксперимента составляла 1,33–133 Па, температура 823–1073 К. Состав образцов возгонов и остатков определяли из предварительно полученных растворов атомно-абсорбционным методом на установке GBC 933AB Plus. В экспериментах использовали образцы сплавов цилиндрической формы. Сначала образец помещали в цилиндрический тигель ($h = 40$ мм, $d = 40$ мм) из тонкодисперсных зерен графита высокой плотности. Затем тигель переносили в вакуумную печь и нагревали, контролируя температуру. Для предотвращения испарения металлов на стадии плавления образца процесс осуществляли в атмосфере аргона при нормальном давлении. Разряжение в рабочей камере производили паромасляным диффузионным насосом при достижении необходимой температуры – этот момент считали началом вакуумной перегонки ($t = 0$). Затем поддерживали в камере давление и температуру в течение заданного времени эксперимента. По окончании опыта выключали обогреватель, аргон заполнял камеру, давление в которой нормализовалось. Металлы, перешедшие в возгоны, конденсировались на холодной пластине, подключенной к циркуляционной водной системе. При температуре 40 °С возгоны и остаток вынимали из печи и взвешивали.

Для проверки адекватности расчетных значений содержания компонентов сплавов в жидкой и газовой фазах сравнили их с экспериментальными данными. Для этого были вычислены показания среднего относительного отклонения (S_i) и среднего квадратичного отклонения (S_i^*):

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}}{x(y)_{i,exp}} \right| \cdot 100 \%, \quad (9)$$

$$S_i^* = \pm \left[\sum_{i=1}^n [x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}]^2 \right]^{0,5}, \quad (10)$$

где $x(y)_{i,exp}$ и $x(y)_{i,cal}$ – экспериментальные и расчетные значения содержания компонента i в жидкой (x) и газовой (y) фазах соответственно; n – количество экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение

Зависимость $\ln w(t)$ от $(S/V)t$ (табл. 1) описывается линейными функциями (рис. 1). Процесс испарения металлов из Sb–Pb–Sn-сплава при данных условиях эксперимента соответствует реакции первого порядка. Линейные зависимости, полученные при использовании метода наименьших квадратов, представлены в табл. 2. Константа испарения металлов k_{Me} определяется из наклона линейной зависимости $\ln w(t)$ от $(S/V)t$. Этот показатель также можно рассматривать как коэффициент общего массопереноса. Значения кажущейся константы скорости первого порядка при возгонке металлов из расплава зависят от температуры, давления и химического состава сплава.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные параметры возгонки сплава Sb–Pb–Sn (0,125–0,125–0,75) при давлении 13,3 Па

T, K	t, c	Масса сплава, г	$V \cdot 10^{-7}, m^3$	$w(t), \% Sb/Pb/\Delta w(t) \cdot 10^{-3} Sn$	$(S/V)t \cdot 10^5, c/m$	$\ln w(t) Sb/Pb/Sn$
823	0	80,0	105,88	12,50/12,50/75,00	0	-2,079/-2,079/-0,2877
	1200	78,83	102,79	11,42/12,13/0,126	3,055	-2,169/-2,109/-0,2879
	2400	77,75	99,97	10,44/11,77/0,252	6,167	-2,260/-2,140/-0,2880
	3600	76,74	97,39	9,54/11,42/0,378	9,33	-2,350/-2,170/-0,2882
	4800	75,81	95,05	8,72/11,09/0,504	12,544	-2,440 -2,199/-0,2884
	6000	74,93	92,88	7,97/10,76/0,630	15,796	-2,529/-2,229/-0,2885
973	1200	77,03	98,15	9,83/11,49/0,36	3,10	-2,319/-2,164/-2,2882
	2400	74,58	92,04	7,73/10,57/0,72	6,34	-2,56/-2,247/-2,2886
	3600	72,55	87,17	6,08/9,72/1,08	9,68	-2,80/-2,331/-2,2891
	4800	70,86	83,24	4,79/8,93/1,44	13,11	-3,039/-2,416/-2,2896
	6000	69,43	80,01	3,76/8,21/1,80	16,61	-3,281/-2,500/-2,2901
1073	1200	74,59	92,05	7,73/10,57/0,72	3,17	-2,559/-2,247/-2,2886
	2400	70,86	83,24	4,79/8,93/1,44	6,55	-3,039/-2,416/-2,2896
	3600	68,24	77,39	2,96/7,55/2,16	10,07	-3,520/-2,584/-2,2906
	4800	66,34	73,36	1,83/6,38/2,88	13,68	-4,001/-2,752/-2,2915
	6000	64,94	70,51	1,13/5,40/3,60	17,32	-4,483/-2,919/-2,2925

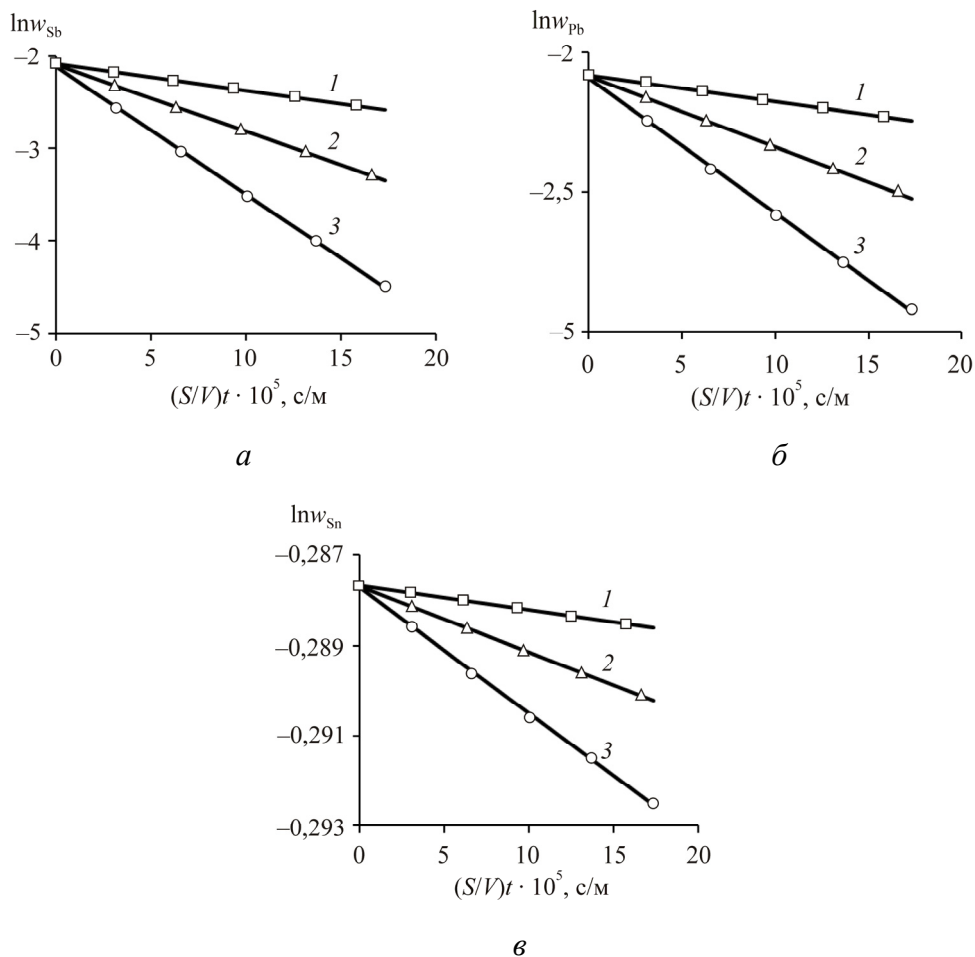


Рис. 1. Зависимость логарифма массовой доли металла $\ln w_{Me}$ от произведения глубины расплава S/V и продолжительности процесса t для сурьмы (а), свинца (б), олова (в) в сплаве Sb–Pb–Sn (0,125–0,125–0,75) при давлении 13,3 Па и температуре, К: 823 (1); 973 (2); 1073 (3)

При увеличении температуры – 823–1073 К ($P = 13,3$ Па; Sb–Pb–Sn = 12,5–12,5–75) значения k_{Me} , $m \cdot c^{-1}$, возрастают для сурьмы, свинца и олова: $(2,849 \dots 13,826) \cdot 10^{-7}$, $(0,949 \dots 4,833) \cdot 10^{-7}$, $(0,532 \dots 2,777) \cdot 10^{-9}$ соответственно.

При понижении давления – 133–1,33 Па ($T = 1073$ К; Sb–Pb–Sn = 12,5–12,5–75) значения k_{Me} , $m \cdot c^{-1}$, возрастают для сурьмы, свинца, олова: $(4,822 \dots 39,667) \cdot 10^{-7}$, $(1,864 \dots 13,243) \cdot 10^{-7}$, $(2,044 \dots 8,440) \cdot 10^{-9}$ соответственно.

Таблица 2

Кинетические уравнения возгонки Sb–Pb–Sn-сплавов
при различных параметрах

T, К	P, Па	Sb/Pb/Sn	Уравнение	R ²	±Δlnw(t)		
823	13,3	12,5/12,5/70	$\ln w_{Sb} = -2,849 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,079$	0,999	0,0012		
			$\ln w_{Pb} = -0,949 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,079$	0,998	0,0010		
			$\ln w_{Sn} = -5,318 \cdot 10^{-10}(S/V)t - 0,2877$	0,999	0,00010		
$\ln w_{Sb} = -7,221 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,092$			0,999	0,0010			
$\ln w_{Pb} = -2,561 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,082$			0,999	0,0014			
$\ln w_{Sn} = -1,442 \cdot 10^{-9}(S/V)t - 0,2877$			0,998	0,00011			
973			133	12,5/12,5/70	$\ln w_{Sb} = -13,826 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,110$	0,997	0,0011
					$\ln w_{Pb} = -4,833 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,091$	0,998	0,0012
					$\ln w_{Sn} = -2,777 \cdot 10^{-9}(S/V)t - 0,2877$	0,998	0,00013
1073	1,33	12,5/12,5/70	$\ln w_{Sb} = -4,822 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,079$	0,998	0,0010		
			$\ln w_{Pb} = -1,864 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,079$	0,999	0,0013		
			$\ln w_{Sn} = -2,044 \cdot 10^{-9}(S/V)t - 0,2877$	0,998	0,0011		
1073	1,33	12,5/12,5/70	$\ln w_{Sb} = -39,667 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,079$	0,997	0,0012		
			$\ln w_{Pb} = -13,243 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,079$	0,999	0,0010		
			$\ln w_{Sn} = -8,440 \cdot 10^{-9}(S/V)t - 0,2877$	0,998	0,0011		
1073	13,3	30/5/65	$\ln w_{Sb} = -18,614 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 1,204$	0,999	0,0013		
			$\ln w_{Pb} = -2,797 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,996$	0,998	0,0014		
			$\ln w_{Sn} = -2,171 \cdot 10^{-9}(S/V)t - 0,4308$	0,998	0,0013		
		50/10/40	$\ln w_{Sb} = -16,241 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 0,693$	0,997	0,0012		
			$\ln w_{Pb} = -3,476 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,303$	0,998	0,0011		
			$\ln w_{Sn} = -1,392 \cdot 10^{-9}(S/V)t - 0,9163$	0,998	0,0014		
		70/15/15	$\ln w_{Sb} = -10,877 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 0,357$	0,999	0,0014		
			$\ln w_{Pb} = -2,449 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 1,897$	0,998	0,0014		
			$\ln w_{Sn} = -0,680 \cdot 10^{-9}(S/V)t - 1,8971$	0,999	0,0012		

Зависимость k_{Me} , $m \cdot c^{-1}$, легко возгоняемых сурьмы и свинца от доли металлов в сплаве Sb–Pb–Sn носит экспоненциальный характер, достигая максимума $k_{Sb} = 39,667 \cdot 10^{-7}$ и $k_{Pb} = 39,667 \cdot 10^{-7}$ при $x_{Sb} = 0,3$ и $x_{Pb} = 0,125$. Для олова значения константы скорости испарения линейно возрастают $(0,680 \dots 2,777) \cdot 10^{-9} m \cdot c^{-1}$ в диапазоне $x_{Sn} = 0,15 \dots 0,7$.

Линейные зависимости $\ln k_{Me}$ от $1/T$, построенные с помощью регрессионного анализа экспериментальных данных, показывают, что влияние температуры на величину коэффициента скорости испарения металлов усиливается от сурьмы к олову (рис. 2).

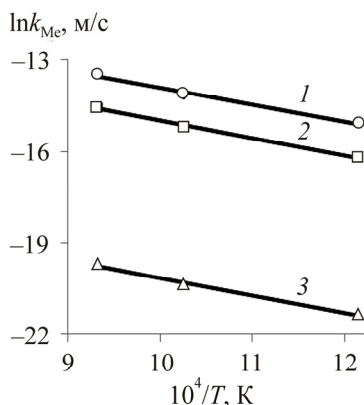


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости испарения ($\ln k_{\text{Me}}$) от обратной температуры ($1/T$) для сурьмы (1), свинца (2), олова (3) в сплаве Sb–Pb–Sn (0,125–0,125–0,75) при давлении 13,3 Па

Величина кажущейся энергии активации испарения (E , кДж/моль) металлов получена с помощью уравнения (8): 46,39Sb; 47,80Pb; 48,56Sn (табл. 3).

Уровень E_{Me} в условиях данного эксперимента значительно ниже, чем значение энергии активации при испарении чистых компонентов сплава, кДж/моль: 160Sb; 150Pb; 169Sn, в температурном диапазоне 823–1073 К и при давлении 13,3 Па [14, 17]. Это означает, что возгонка растворенных компонентов сплава играет важную роль в определении общей скорости реакции испарения.

Для точного расчета скорости испарения, как правило, необходимо учитывать неидеальные условия в системе. Уравнение Вильсона базируется на концепции локального состава, который обеспечивает адекватное представление о неидеальных смесях [18]. В данном исследовании рассчитанные коэффициенты активности (γ) по уравнению Вильсона для Sb–Pb–Sn-системы представлены в табл. 3. Активности для жидкой фазы показывают отрицательные отклонения от идеальности ($\gamma_{\text{Sb,Pb}} < 1$), которые проявляются в уменьшении давления насыщенного пара над реальным расплавом вследствие снижения энергии взаимодействия между полиметаллами ϵ_{ij} (Sb–Pb, Sb–Sn, Pb–Sn) по сравнению с монометаллами ϵ_{ii} (Sb–Sb, Pb–Pb, Sn–Sn) [14, 17].

Таблица 3

Кинетические константы k (м/с) и энергия активации E (кДж/моль)
Sb–Pb–Sn-сплавов

T, K	$P, Па$	Sb/Pb/Sn	$\gamma_{Sb/Pb/Sn}$	$k_{Sb/Pb/Sn}$	$k_{Sb/Pb/Sn}^v$	$k_{Sb/Pb/Sn}^L$	$E_{Sb/Pb/Sn}$		
823	13,3	12,5/12,5/70	0,999 0,994 1,0	$2,849 \cdot 10^{-7}$	$2,159 \cdot 10^{-4}$	$2,853 \cdot 10^{-7}$	46,39/ 47,80/ 48,56		
973				$0,949 \cdot 10^{-7}$	$1,095 \cdot 10^{-8}$	$-1,238 \cdot 10^{-8}$			
				$5,318 \cdot 10^{-10}$	$1,102 \cdot 10^{-12}$	$-1,10 \cdot 10^{-12}$			
			$7,221 \cdot 10^{-7}$	$3,277 \cdot 10^{-3}$	$7,223 \cdot 10^{-7}$				
1073			133	0,999 0,993 1,0	$2,561 \cdot 10^{-7}$	$6,742 \cdot 10^{-7}$		$4,130 \cdot 10^{-7}$	
					$1,442 \cdot 10^{-9}$	$8,118 \cdot 10^{-10}$		$-1,858 \cdot 10^{-9}$	
					$13,826 \cdot 10^{-7}$	0,013		$13,827 \cdot 10^{-7}$	
			1,33	0,999 0,993 1,0	$4,833 \cdot 10^{-7}$	$5,439 \cdot 10^{-6}$		$5,304 \cdot 10^{-7}$	
					$2,777 \cdot 10^{-9}$	$2,360 \cdot 10^{-8}$		$3,147 \cdot 10^{-9}$	
					$4,822 \cdot 10^{-7}$	0,013		$4,822 \cdot 10^{-7}$	
			13,3	30/5/65	0,990 0,859 1,0	$1,864 \cdot 10^{-7}$		$5,439 \cdot 10^{-6}$	$1,930 \cdot 10^{-7}$
						$2,044 \cdot 10^{-9}$		$2,360 \cdot 10^{-8}$	$2,238 \cdot 10^{-9}$
	$39,667 \cdot 10^{-7}$	0,013				$39,679 \cdot 10^{-7}$			
50/10/40	0,990 0,861 1,0	$13,243 \cdot 10^{-7}$		$5,439 \cdot 10^{-6}$	$1,751 \cdot 10^{-6}$				
		$8,440 \cdot 10^{-9}$		$2,360 \cdot 10^{-8}$	$1,314 \cdot 10^{-8}$				
		$18,614 \cdot 10^{-7}$		0,031	$1,862 \cdot 10^{-6}$				
70/15/15	0,990 0,861 1,0	$2,797 \cdot 10^{-7}$	$1,822 \cdot 10^{-6}$	$3,285 \cdot 10^{-7}$					
		$2,171 \cdot 10^{-9}$	$2,045 \cdot 10^{-8}$	$2,429 \cdot 10^{-9}$					
		$16,241 \cdot 10^{-7}$	0,052	$16,241 \cdot 10^{-7}$					
13,3	50/10/40	0,990 0,861 1,0	$3,476 \cdot 10^{-7}$	$3,773 \cdot 10^{-6}$	$3,829 \cdot 10^{-7}$				
			$1,392 \cdot 10^{-9}$	$1,258 \cdot 10^{-8}$	$1,565 \cdot 10^{-9}$				
			$10,877 \cdot 10^{-7}$	0,073	$10,877 \cdot 10^{-7}$				
13,3	70/15/15	0,989 0,862 1,0	$2,449 \cdot 10^{-7}$	$5,666 \cdot 10^{-6}$	$2,560 \cdot 10^{-7}$				
			$0,680 \cdot 10^{-9}$	$4,719 \cdot 10^{-9}$	$0,794 \cdot 10^{-9}$				
			–	–	–				

Ранее упоминалось, что k_{Me} можно определить экспериментально по изменению концентрации металла со временем переработки. Кроме того, k_{Me}^v можно рассчитать для заданной температуры, химического состава расплава и термодинамических параметров, определенных по уравнению (7). Исходя из этого коэффициент массопереноса в жидкой фазе k_{Me}^L можно рассчитать по уравнению (6) (см. табл. 3). Показано, что значение общего коэффициента массопереноса k_{Me} меньше, чем коэффициент скорости испарения k_{Pb}^v при тех же условиях (за исклю-

чением свинца и олова при высоком давлении, низких температуре и содержании в сплаве). Кроме того, значения общего коэффициента массопереноса k_{Me} сопоставимы с коэффициентами массопереноса в жидкой фазе k_{Me}^L (кроме олова при низких температурах). Таким образом, скорость испарения легко возгоняемых сурьмы и свинца из Sb–Pb–Sn-сплава в основном контролируется массопереносом в жидкой фазе при данных условиях эксперимента.

Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Процесс испарения сурьмы и свинца из состава Sb–Pb–Sn-сплава при температуре 823–1073 К и давлении 1,33–133 Па описывается кинетическими уравнениями первого порядка, что предполагает наличие пропорциональной зависимости скорости испарения металла от его концентрации в расплаве.

2. Зависимость остаточной концентрации металлов в логарифмическом выражении от продолжительности процесса описывается полиномами первой степени и выражается линейной функцией, где константу скорости испарения можно определить графическим методом по наклону прямой.

3. Повышение температуры свыше 823 К способствует возрастанию константы скорости испарения k_{Me} компонентов Sb–Pb–Sn-сплава. Снижение давления в системе менее 133 Па способствует возгонке сурьмы, свинца и олова.

4. При расчете активностей компонентов Sb–Pb–Sn-сплава система демонстрирует отрицательные отклонения от закона Рауля на основе уравнения Вильсона ($\gamma_{Sb,Pb} < 1$) и, следовательно, уменьшение давления насыщенного пара при данной температуре.

5. Сравнение общей константы скорости испарения k_{Me} с коэффициентами скорости испарения k_{Pb}^v и массопереноса в жидкой фазе k_{Pb}^L показывает, что скорость испарения легколетучих сурьмы и свинца из расплавов Sb–Pb–Sn в основном определяется массопереносом в жидкой фазе вследствие того, что значение коэффициента переноса уменьшается, а сопротивление массопереносу возрастает.

Список литературы

1. Xiao J., Li J., Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy // *Journal of Hazardous Materials*. –2017. – Vol. 338. – P. 124–131.
2. Zhang L., Xu Z. An environmentally-friendly vacuum reduction metallurgical process to recover germanium from coal fly ash // *Journal of Hazardous Materials*. – 2016. – Vol. 312. – P. 28–36.
3. Jia G.-b., Yang B., Liu D.-C. Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – Vol. 23, № 6. – P. 1822–1831.
4. Process optimization for vacuum distillation of Sn-Sb alloy by response surface methodology / A. Wang, Y. Li, B. Yang, B. Xu, L. Kong, D. Liu // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 109. – P. 127–134.
5. Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E. Quantifying the properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – Vol. 687. – P. 47–53.
6. Metallurgical and mechanical examinations of molybdenum/graphite joints by vacuum arc pressure brazing using Ti-Zr filler materials / L. Dong, W. Chen, L. Hou, J. Wang, J. Song // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2017. – Vol. 249. – P. 39–45.
7. Influence of sinter-cooling rate on the mechanical properties of powder metallurgy austenitic, ferritic, and duplex stainless steels sintered in vacuum / F. Martín, C. García, Y. Blanco, M.L. Rodriguez-Mendez // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – Vol. 642. – P. 360–365.
8. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag-Cu-Pb system in vacuum distillation / W.L. Jiang, C. Zhang, N. Xu, B. Yang, B.Q. Xu, D.C. Liu, H.W. Yang // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 417. – P. 19–24.
9. Application of MIVM for Pb-Sn system in vacuum distillation / L.X. Kong, Y.F. Li, B. Yang, B.Q. Xu, H.W. Yang, G.B. Jia // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 2012. – Vol. 32. – P. 1129–1135.
10. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining / X.F. Kong, B. Yang, H. Xiong, L.X. Kong, D.C. Liu, B.Q. Xu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2014. – Vol. 24. – P. 1946–1950.
11. Yang H.W. Calculation of phase equilibrium in vacuum distillation by molecular interaction volume model / H.W. Yang, B.Q. Xu, B. Yang, W.H. Ma, D.P. Tao // *Fluid Phase Equilibria*. – 2012. – Vol. 341. – P. 78–81.
12. Thirunavukarasu G., Chatterjee S., Kundu S. Scope for improved properties of dissimilar joints of ferrous and non-ferrous metals // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2017. – Vol. 27, iss. 7. – P. 1517–1529.
13. Klippenstein S.J. From theoretical reaction dynamics to chemical modeling of combustion // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – Vol. 36, iss. 1. – P. 77–111.
14. Modeling of distillation processes / eds. E.Y. Kenig, S. Blagov // *Distillation. Fundamentals and Principles* / eds. A. Gorak, E. Sorensen. – Academic Press, 2014. – P. 383–436.

15. Separation of boron and phosphorus from Cu-alloyed metallurgical grade silicon by CaO-SiO₂-CaCl₂ slag treatment / L. Huang, H. Lai, C. Gan, H. Xiong, X. Luo // Separation and Purification Technology. – 2016. – Vol. 170. – P. 408–416.

16. Jaeger W. Heat transfer to liquid metals with empirical models for turbulent forced convection in various geometries // Nuclear Engineering and Design. – 2017. – Vol. 319. – P. 17–27.

17. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие. – М.: Аргмак-Медиа, 2017. – 480 с.

18. Wilson G.M. Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86. – P. 127–130.

References

1. Xiao J., Li J., Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, vol. 338, pp. 124–131.

2. Zhang L., Xu Z. An environmentally-friendly vacuum reduction metallurgical process to recover germanium from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, vol. 312, pp. 28–36.

3. Jia G.-b., Yang B., Liu D.-S. Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, vol. 23, no. 6, pp. 1822–1831.

4. Wang A., Li Y., Yang B., Xu B., Kong L., Liu D. Process optimization for vacuum distillation of Sn-Sb alloy by response surface methodology. *Vacuum*, 2014, vol. 109, pp. 127–134.

5. Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E. Quantifying the properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, vol. 687, pp. 47–53.

6. Dong L., Chen W., Hou L., Wang J., Song J. Metallurgical and mechanical examinations of molybdenum/graphite joints by vacuum arc pressure brazing using Ti-Zr filler materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, vol. 249, pp. 39–45.

7. Martín F., García C., Blanco Y., Rodríguez-Mendez M.L. Influence of sinter-cooling rate on the mechanical properties of powder metallurgy austenitic, ferritic, and duplex stainless steels sintered in vacuum. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, vol. 642, pp. 360–365.

8. Jiang W.L., Zhang C., Xu N., Yang B., B.Q. Xu, D.C. Liu, H.W. Yang Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag-Cu-Pb system in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 417, pp. 19–24.

9. Kong L.X., Li Y.F., Yang B., Xu B.Q., Yang H.W., Jia G.B. Application of MIVM for Pb-Sn system in vacuum distillation. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2012, vol. 32, pp. 1129–1135.

10. Kong X.F., Yang B., Xiong H., Kong L.X., Liu D.C., Xu B.Q. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, vol. 24, pp. 1946–1950.

11. Yang H.W., Xu B.Q., Yang B., Ma W.H., Tao D.P., Yang H.W. Calculation of phase equilibrium in vacuum distillation by molecular interaction volume model. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, vol. 341, pp. 78–81.

12. Thirunavukarasu G., Chatterjee S., Kundu S. Scope for improved properties of dissimilar joints of ferrous and non-ferrous metals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, vol. 27, iss. 7, pp. 1517–1529.

13. Klippenstein S.J. From theoretical reaction dynamics to chemical modeling of combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, vol. 36, iss. 1, pp. 77–111.

14. Kenig E.Y., S. Blagov, A. Gorak, E. Sorensen. Modeling of distillation processes. *Distillation. Fundamentals and Principles. Academic Press*, 2014, pp. 383–436.

15. Huang L., Lai H., Gan C., Xiong H., Luo X. Separation of boron and phosphorus from Cu-alloyed metallurgical grade silicon by CaO-SiO₂-CaCl₂ slag treatment. *Separation and Purification Technology*, 2016, vol. 170, pp. 408–416.

16. Jaeger W. Heat transfer to liquid metals with empirical models for turbulent forced convection in various geometries. *Nuclear Engineering and Design*, 2017, vol. 319, pp. 17–27.

17. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Khimicheskie svoi-stva neorganicheskikh veshchestv: uchebnoe Posobie* [Chemical properties of inorganic substances: manual]. Moscow: Argamak-Media, 2017. 480 p.

18. Wilson G.M. Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, vol. 86, pp. 127–130.

Получено 19.09.17

Об авторах

Королев Алексей Анатольевич (Верхняя Пышма, Россия) – главный инженер АО «Уралэлектромедь»; e-mail: A.Korolev@elem.ru.

Краюхин Сергей Александрович (Верхняя Пышма, Россия) – кандидат технических наук, начальник исследовательского центра АО «Уралэлектромедь»; e-mail: A.Krauhin@elem.ru.

Мальцев Геннадий Иванович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный специалист исследовательского центра АО «Уралэлектромедь»; e-mail: mgi@elem.ru.

About the authors

Alexey A. Korolev (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Chief Engineer, JSC “Uralelectromed”; e-mail: A.Korolev@elem.ru.

Sergey A. Kraukhin (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Head of the Research Center, JSC “Uralelectromed”; e-mail: A.Krauhin@elem.ru.

Gennady I. Maltsev (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher, Chief Specialist, Research Center, JSC “Uralelectromed”; e-mail: mgi@elem.ru.