

Володин В.Н., Исакова Р.А.

**ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ И
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ:
ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ**

АО «ЦЕНТР НАУК О ЗЕМЛЕ,
МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ»

В.Н. Володин, Р.А. Исакова

**ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ И
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ:
ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ**

Караганда -2015

УДК 536.221:669-156.62 (035.3)

ББК 34.431

В 68

Володин В.Н.

В 68 **Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология: монография/ В.Н. Володин, Р.А. Исакова - Караганда, 2015. 260 с.:**

Библиография 285 назв., ил. 94, табл. 38, приложение 65 табл.

ISBN 978-601-7814-26-7

В монографии обобщены результаты физико-химических исследований сульфидных и металлических систем, присутствующих в полиметаллических штейнах, серебристом свинце, полученном от электроплавки серебристой пены, сурьмяного остатка от получения триоксида сурьмы и серебряно-золотом сплаве – металле Доре. Обобщены результаты многолетних технологических исследований по разработке вакуумных дистилляционных процессов разделения сульфидных и металлических расплавов и их конструктивного оформления. Приведены результаты заводских испытаний разработанных технологических процессов и аппаратуры для их осуществления. Книга рассчитана на научных, инженерно-технических работников, магистрантов и докторантов физических, химических и металлургических специальностей.

УДК 536.221:669-156.62 (035.3)

ББК 34.431

ISBN 978-601-7814-26-7

© Володин В.Н.

Исакова Р.А., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.	
Предисловие	5	
Глава 1. Некоторые физико-химические положения дистилляционного разделения расплавов	8	
1.1 Термодинамика растворов	8	
1.2 Разделение летучих жидкостей	14	
1.3 Построение фазового перехода жидкость-пар в расплавленных системах	22	
1.4 Кинетика испарения летучих составляющих расплавов	24	
Глава 2. Дистилляционная переработка полиметаллических штейнов	31	
2.1 Фазовое равновесие жидкость-пар в двойных суль- фидных системах штейновых расплавов	35	
2.2 Кинетика испарения сульфидов металлов, присутствующих в полиметаллических штейнах ...	59	
2.3 Конденсация пара сульфидов металлов	66	
2.4 Электропроводность жидких сульфидов и полиметаллических штейнов	73	
2.5 Дистилляционная переработка полиметаллических штейнов	79	
2.5.1 Выбор технологических параметров процесса дис- тилляционного разделения штейнов	81	
2.5.2 Поведение редких элементов при вакуум- термической обработке штейнов	87	
2.5.3 Укрупненные испытания дистилляционного разде- ления полиметаллических штейнов	89	
2.5.4. Заводские испытания дистилляционной технологии переработки полиметаллических штейнов	97	
2.5.4.1 Распределение элементов при дистилляционной пе- реработке полиметаллических штейнов	100	
Глава 3. Дистилляционная переработка серебристого свинца и серебристой пены	116	
3.1 Фазовое равновесие жидкость-пар в двойных метал- лических системах, присутствующих в серебристом свинце	117	
3.2 Кинетика испарения сплавов металлов, присутствую- щих в серебристом свинце	138	
3.3 Кинетика испарения свинца и цинка из серебристой пены	152	
3.4 Дистилляционная переработка серебристой пены	156	
3.4.1 Распределение металлов при дистилляции серебристой пены	157	
3.4.2 Полупромышленные испытания дистилляционного разделения серебристой пены	159	
3.5 Дистилляционная переработка серебристого свинца ..	162	
3.5.1 Обезмеживание серебристого свинца	163	
3.5.2 Разработка непрерывно действующего дистилляционного аппарата	165	
3.5.3 Разработка полунепрерывно действующей дистилляционной установки	169	
3.5.4 Дистилляционная переработка серебристого свинца ..	176	
Глава 4. Дистилляционная переработка промпродуктов, содержащих драгоценные металлы	186	
4.1 Дистилляционная переработка сурьмяно-свинцового сплава	186	
4.1.1 Фазовое равновесие жидкость-пар в двойных систе- мах, присутствующих в сурьмяно-свинцовом сплаве .	187	
4.1.2 Кинетика испарения сурьмяно-свинцового сплава и разложения антимонидов	197	
4.1.3 Технологические испытания процесса дистилляцион- ной переработки сурьмяно-свинцового сплава	204	
4.1.4 Заводские испытания процесса дистилляционной пе- реработки сурьмяно-свинцового промпродукта	207	
4.2 Дистилляционная переработка металла Доре	210	
4.2.1 Фазовое равновесие жидкость-пар в двойных систе- мах, присутствующих в серебряно-золотом сплаве ...	210	
4.2.2 Кинетика испарения составляющих серебряно- золотого сплава	218	
4.2.3 Разработка и использование процесса дистилляцион- ного разделения металла Доре	221	
Приложение	230	

Предисловие

Технологические процессы переработки полиметаллического сырья сопровождаются получением значительного количества промпродуктов металлургического производства, различающихся по химическому и минералогическому составу и требующих, в свою очередь, дополнительных операций по извлечению ценных составляющих и расхода реагентов.

Перспективными методами переработки подобных материалов в настоящее время являются дистилляционные процессы, осуществляемые как при атмосферном давлении, так и в вакууме, основанные на различии в величинах давления пара металлов и соединений, входящих в состав промпродуктов производства.

При этом процессы, осуществляемые при низком давлении, позволяют весьма значительно понизить технологическую температуру передела, что упрощает требования к конструкционным материалам, и являются более предпочтительными с точки зрения экологической безопасности.

В лаборатории вакуумных процессов АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» (ранее Институт металлургии и обогащения АН Каз ССР) на протяжении длительного времени выполнялись теоретические и технологические исследования по разделению многокомпонентных сульфидных, оксидных и металлических расплавленных систем, завершившихся созданием уникальных процессов и оборудования, успешно прошедших заводские испытания.

Дистилляционные процессы переработки расплавов развивались в двух направлениях, одно из которых — разделение сульфидных и металлических сплавов, как правило, на конденсат и кубовый остаток, упрощающие последующую переработку или являющиеся товарными продуктами, второе — процессы рафинирования цветных и редких металлов: олова, свинца, кадмия, таллия, цинка и др. Причем, если процессы получения марочных металлов вакуум-термическим рафинированием освещены достаточно полно, то результаты обширных физико-химических исследований, технологических испытаний и конструктивного оформления процессов разделения многокомпонентных сульфидных и металлических расплавов нуждались в критическом рассмотрении и обобщении.

Развивающееся в лаборатории в последние полтора десятилетия направление термодинамики летучих металлических смесей позволило по новому проанализировать полученные ранее экспериментальные данные о величинах давления пара компонентов сульфидных и металлических расплавов на основании полных диаграмм состояния с границами полей существования кристаллической, жидкой и паровой фаз. Полные диаграммы состояния позволяют определить возможность разделения расплавленных систем на компоненты или группы составляющих или отсутствие таковой.

В настоящей монографии изложены результаты фундаментальных физико-химических исследований и экспериментальных изысканий, технологии и конструктивное оформление процессов наиболее завершенных и прошедших заводские испытания разработок: дистилляционного разделения сульфидных расплавов — полиметаллических штейнов в вакууме, дистилляционной переработки серебристого свинца и сурьмяного остатка, содержащего драгоценные металлы, разделения золото-серебряного сплава (металла Доре), полученные частично авторами, выполненные при их непосредственном участии и руководстве, а также внедренные в производство другими исследователями.

В связи со спецификой построения на диаграммах состояния границ фазовых переходов жидкость — пар для высокотемпературных расплавленных систем, рассчитанных на основании величин давления пара компонентов, представилось целесообразным изложение вначале книги некоторых общих физико-химических положений, касающихся термодинамики растворов и паровой фазы, а также кинетики дистилляционных процессов, облегчающих восприятие материалов, изложенных в последующих разделах.

Изложение материала в каждой из глав, посвященных определенному типу расплавов, включает термодинамику парожидкостного равновесия, кинетику испарения сплавов при низком давлении, исследования, имеющие целью технологическое приложение, и конструктивное оформление процессов.

Причем, если полные диаграммы состояния некоторых двойных металлических систем свинца опубликованы авторами ранее, то сведения о фазовых диаграммах двойных и тройных сульфидных компо-

нентов, приведенные в настоящей работе, являются одними из первых в этом направлении.

Кинетические константы, являющиеся неотъемлемой частью физико-химических исследований, определяющие интенсивность процессов и производительность оборудования, для сульфидных и металлических расплавов, обобщены и сгруппированы в данной работе по типу жидких полиметаллических систем.

Особую ценность, по нашему мнению, представляет неотделимое для каждой из разрабатываемых технологий конструктивное оформление высокотемпературных дистилляционных процессов для мало- и среднетоннажного производства, являющееся результатом многолетних разработок ученых и конструкторов, вобравшее в себя лучшие технические решения и опыт неудач.

В этой связи полагаем уместным отметить большой интеллектуальный вклад в создание изложенных в настоящей работе технических и технологических разработок ученых Нестерова В.Н., Шендяпина А.С., Башаратьяна Э.И., сотрудников опытных экспериментальных производств Сафонова Н.М., Зражевского П.Д. и многих других, для которых это стало значительной частью их жизни.

Мы считаем приятным долгом, выразить благодарность сотрудникам лаборатории вакуумных процессов АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» за помощь в проведении экспериментов и оформлении рукописи.

Авторы признательны д.т.н. Квятковскому С.А. и д.ф.-м.н. Пенькову Ф.М., взявшим на себя труд по рецензированию книги, за высказанные замечания и пожелания.

Глава 1. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСПЛАВОВ

Дистилляционное разделение жидких сплавов предполагает рассмотрение физико-химических процессов, касающихся термодинамики жидких растворов, летучих смесей, парожидкостного равновесия и кинетики испарения некоторых составляющих расплава.

Первостепенными факторами для разделения жидких систем испарением на составляющие являются равновесие жидкость-пар и границы поля сосуществования жидкого сплава и пара: температура кипения и состав пара в зависимости от состава раствора на диаграмме состояния. Данные об этом позволяют судить о возможности разделения системы на составляющие испарением одного или нескольких компонентов сплава и необходимом количестве циклов дистилляции раствора и конденсации пара для такого разделения в равновесных условиях.

При изложении сведений, касающихся указанных разделов физической химии, ниже приведены лишь те из них, которые непосредственно относятся к процессам разделения жидких конденсированных систем.

1.1 Термодинамика растворов

В термодинамической теории введены понятия *идеальных, предельно разбавленных и неидеальных растворов* [1]:

- идеальным называют раствор, образование которого из компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии в любых соотношениях, не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно изменению энтропии идеальных газов;

- предельно разбавленным называют раствор, концентрация растворенного вещества в котором бесконечно мала;

- неидеальными растворами называют все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов.

В предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество нет, то есть

для растворителя можно пользоваться всеми уравнениями, которые справедливы для идеальных растворов.

В свою очередь среди неидеальных растворов выделяют *регулярные*, изменение энтальпии и объема при смешении компонентов которых, взятых в одинаковом агрегатном состоянии не равны нулю, а энтропия как при смешении идеальных газов, и *атермальные*, теплота образования которых равна нулю [2].

В нашем случае для жидких сульфидных и металлических систем, относящихся к неидеальным растворам, равновесные свойства определяют термодинамическим путем при помощи эмпирического способа активности (a).

Для исследования термодинамических свойств сплавов используют следующие методики [3]:

- измерение давления насыщенного пара компонентов над сплавом;
- измерение электродвижущей силы (э.д.с.) обратимо работающего гальванического элемента, токообразующим процессом которого является процесс смешения компонентов;
- метод гетерогенных равновесий с участием изучаемого сплава;
- исследование коэффициента распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями;
- калориметрические методы.

В контексте наших проблем наиболее используются методы измерения давления насыщенного пара и измерения э.д.с, на основании которых определяют активность компонента в сплаве и при известном давлении пара над чистым компонентом давление пара компонента над сплавом.

Химический потенциал (μ_i) (парциальная мольная энергия Гиббса - \bar{G}_i) i – компонента связан с активностью соотношением:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, n_i} = \mu_i^o + RT \ln a_i, \quad (1)$$

здесь и далее: μ_i^o – стандартный химический потенциал; n – число молей; R – газовая постоянная; p – давление; T – температура, К.

Вместе с тем активность компонента является функцией температуры, давления и содержания в сплаве $a_i = f(T, p, x_1, x_2, \dots)$ и при $T =$

const и $p = \text{const}$ связана с содержанием выражением $a_i = \gamma_i \cdot x_i$, где γ_i – коэффициент активности, суммарно характеризующий отклонение раствора от идеального, для которого $\gamma_i = 1$, x_i – концентрация компонента в растворе. Для металлических систем за стандартное состояние принимают чистый металл - $a_i = 1$ при $x_i = 1$ и $\mu_i = \mu_i^o$. Для изобарно-изотермических условий изменение парциальной энергии Гиббса при образовании раствора будет равно:

$$\mu_i - \mu_i^o = \Delta \mu_i = \Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i, \quad (2)$$

парциальной *избыточной* энергии Гиббса ($\Delta \bar{G}_i^{изб}$) соответственно:

$$\Delta \bar{G}_i^{изб} = \Delta \bar{G}_i - RT \ln x_i = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \frac{a_i}{x_i} = RT \ln \gamma_i \quad (3)$$

Исходя из определения функций, энтропия и изменение ее парциальной и интегральной величин могут быть найдены как:

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_p = -S_i; \quad \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial T} \right)_p = -\Delta \bar{S}_i; \quad \left(\frac{\partial \Delta G_i}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_i, \quad (4)$$

$$\text{энтальпия} - \Delta \bar{H}_i = \Delta \bar{G}_i + T \cdot \Delta \bar{S}_i. \quad (5)$$

С учетом того, что интегральные функции системы ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) связаны с парциальными ($\Delta \bar{G}_i, \Delta \bar{H}_i, \Delta \bar{S}_i$) выражением

$$\Delta G(\Delta H, \Delta S) = \sum_i n_i \Delta \bar{G}_i(\Delta \bar{H}_i, \Delta \bar{S}_i), \quad (6)$$

на основании величин термодинамической активности могут быть найдены все константы образования растворов, в нашем случае, жидких сплавов.

Наиболее часто при теоретическом обосновании дистилляционного разделения жидких расплавов активность определяют как отношение парциального давления компонента над сплавом (p_i) к давлению пара над чистым элементом (p_i^o) - $a_i = p_i / p_i^o$. Далее в соответствии с (2-4) и определением функций находят парциальные и инте-

гральные термодинамические характеристики системы. Некоторые известные частные случаи расчета функций для металлических систем изложены ниже.

При определении коэффициентов активности бинарных сплавов (γ_1, γ_2) часто определяют таковой для одного из составляющих. Коэффициент активности для второго получают вычислением по уравнению Гиббса-Дюгема:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (7)$$

преобразуя которое, получают:

$$\ln \gamma_2 = - \int_{\ln \gamma_2^{\text{при } x_2=1}}^{\ln \gamma_1^{\text{при } x_2}} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 \quad (8)$$

Для вычисления γ_2 часто используют графическое интегрирование, но в случае представления функции в аналитической форме, при интегрировании получают аналитическую зависимость искомой функции. Наиболее часто зависимости $\ln \gamma_i$ выражают в виде полиномов различной степени вида $\ln \gamma_1 = f(x_1)$, или $\ln \gamma_1 = f(1-x_1)$.

Для упрощения расчетов Даркеном предложена вспомогательная функция $\alpha_1 = \ln \gamma_1 / x_2^2$, при введении которой в выражение для вычисления коэффициента активности второго компонента (8) и преобразований получают интегральную форму уравнения Гиббса-Дюгема [2]:

$$\ln \gamma_2 = - \frac{\ln \gamma_1 x_1 x_2}{x_2^2} + \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2} dx_1, \quad (9)$$

В идеальных системах парциальное давление насыщенного пара каждого компонента над идеальным раствором при постоянной температуре пропорционально его мольной концентрации в растворе $p_i = p_i^o \cdot x_i$, поскольку $a_i = x_i$ при $\gamma_i = 1$. В реальных системах зависимость давления пара компонента и связанной с ним активности от состава раствора отличается от линейной (рис. 1.1). Отклонение на диа-

грамме «активность (давление пара) – состав» кривых в сторону больших значений от диагональной прямой принято называть положительными, в сторону меньших – отрицательными отклонениями. Существуют знакопеременные отклонения. Причиной этих отклонений могут быть процессы, связанные с изменением средней величины частиц жидкости, образованием соединений и обычное притяжение между молекулами компонентов.

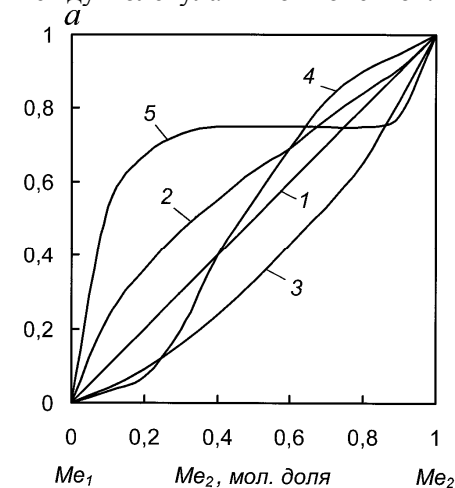


Рис. 1.1 Активность металла Me_2 в равновесном металлическом растворе Me_1+Me_2 : 1-идеальная система; 2-положительное отклонение; 3-отрицательное отклонение; 4-знакопеременное отклонение; 5 система с расслоением.

грамме (рис. 1.1) – обеднен. С увеличением относительного содержания компонента в жидком металлическом растворе всегда возрастает относительное содержание его в паре. Горизонтальный участок одной из кривой активности (кривая 5 на рис. 1.1) соответствует постоянству состава пара и относится к области расслаивания сплава.

Следует отметить, что на кривой зависимости интегральной энергии Гиббса образования раствора (смешения) от состава сплава в области расслаивания наблюдается изменение кривизны на обратную.

Если оба компонента бинарного металлического раствора в чистом состоянии летучи, то пар будет содержать оба компонента. В идеальных системах состав пара над раствором равен составу раствора. В остальных случаях состав пара отличен от состава раствора. На рис. 1.1 приведены типичные кривые, выражающие зависимость активности металла (Me_2) от состава раствора Me_1+Me_2 . Диагональ квадрата отвечает случаю, когда составы пара и раствора равны между собой – идеальная система. При положительном отклонении системы от идеальной (кривая 2, рис. 1.1) пар обогащен Me_2 по отношению к содержанию его в сплаве, при отрицательном (кривая 3, рис. 1.1) – обеднен.

В качестве примера можно привести систему олово-селен [4] (рис. 1.2), где имеет место подобный случай изменения свободной энергии.

Здесь на диаграмме состояния при температуре более 820°C в интвале концентраций ~17 - 48 ат. % Se присутствует область расслаивания. Касательные линии в местах перегиба кривой соответствуют концентрационным границам области расслаивания. Таким образом, термодинамические функции растворов позволяют получить предварительную информацию о возможности разделения жидких растворов на составляющие. В частности, наличие горизонтальных участков на кривой зависимости активности от состава сплав и изменение кривизны концентрационной зависимости свободной энергии смешения, свидетельствующие о наличии области расслаивания, предполагают испарение летучего компонента из верхнего слоя двухфазного расплава и требуют дополнительных технологических решений при дистилляционном разделении. Состав верхнего и нижнего слоев двухфазного расплава может быть определен по точкам пересечения изотермы, соответствующей технологическим условиям дистилляционного процесса, с границами области расслаивания на диаграмме состояния.

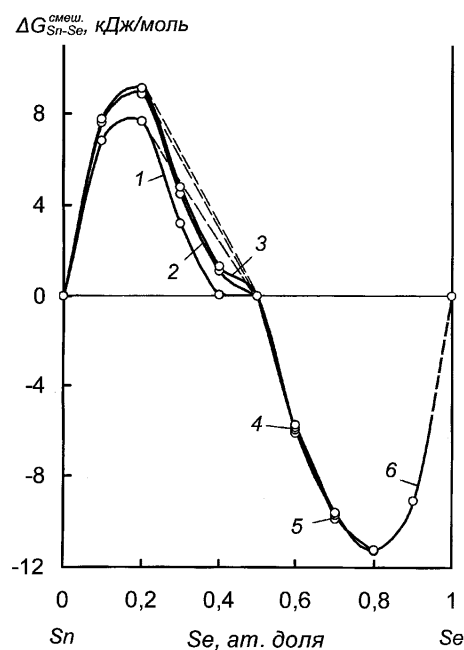


Рис. 1.2. Зависимость изменения свободной энергии смешения системы олово-селен от состава при температуре, К: 1- 1273; 2 - 1173; 3 – 1093; 4 – 1153; 5 – 1073; 6 – 950.

1.2 Разделение летучих жидкостей

При разделении жидких летучих жидкостей, включая сульфидные и металлические расплавы, руководствуются законами Коновалова Д.П., устанавливающими зависимость состава пара от состава раствора и общего давления.

Первый закон. Пар над смесью летучих жидкостей относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении;

Второй закон. Экстремальные точки на кривой общее давление пара - состав раствора (или на кривой температура кипения – состав раствора) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара. Жидкая летучая смесь такого состава называется *азеотропом*.

Основные закономерности влияния температуры на состав пара, равновесного с летучей смесью, вытекают из основных термодинамических соотношений для летучих смесей – законов Вревского и Габриэли. При повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

Второй закон. Если давление (температура) системы раствор-пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в нераздельно кипящей смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше. Если давление (температура) системы раствор-пар имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.

Третий закон. При изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет максимум, состав пара раствора и состав нераздельно кипящей смеси изменяются в одном и том же направлении;

При изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет минимум, состав пара раствора и состав нераздельно кипящей жидкости изменяются в противоположных направлениях.

Законы Коновалова и Вревского близки между собой, однако имеют различия, заключающиеся в следующем.

Законы Коновалова (по Сторонкину А.В. [5, С.311-334.]) описывают изменения состояния систем при изобарических или изотермических условиях, устанавливают связь между изменениями давления или температуры сосуществования фаз и изменениями состава одной из фаз при указанных условиях.

Законы же Вревского описывают изменения состояния систем, когда на изменения составов последних наложены ограничения в виде условия постоянства состава сосуществующих фаз. Они, следовательно, устанавливают связь между изменениями давления или температуры и изменениями состава при указанных ограничениях для последних.

Следует отметить, что термин «кипение» в обычном понимании этого слова применительно к сульфидным и металлическим растворам условен, так как вследствие высокой плотности компонентов образование паровых пузырей внутри расплавов практически невозможно.

В этой связи под температурой кипения металлических растворов подразумевают температуру, при которой сумма парциальных давлений компонентов системы равна атмосферному, или другому давлению, при котором определяют температуру кипения.

В процессе разделения раствора на те, или иные составные части путем перегонки различают три типа диаграмм температур кипения - состав, позволяющих судить о возможности процесса разделения и составе получаемых продуктов. Диаграмма первого типа на примере металлического сплава Me_1+Me_2 приведена на рис. 1.3.

Поле диаграммы, расположенное ниже кривой температуры кипения, является полем жидкости (Ж), выше кривой состава пара – по-

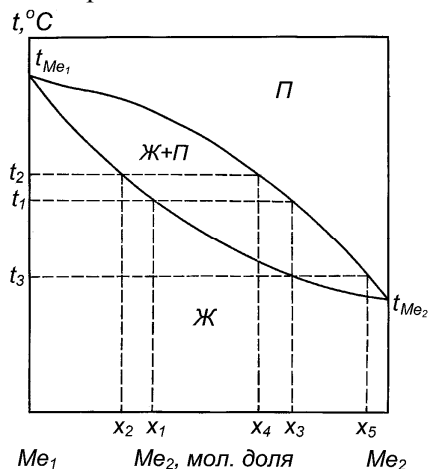


Рис. 1.3. Диаграмма температура кипения - состав I типа.

ле пара (П). Область между кривыми жидкости и пара отвечает гетерогенной системе, состоящей из равновесных между собой жидкости и пара (Ж+П).

Системы, относящиеся к различным типам диаграмм, ведут себя при дистилляции неодинаково. При нагревании металлического раствора (Me_1+Me_2), относящегося к первому типу состава x_1 , кипение начнется при достижении температуры t_1 . Пар, равновесный с этим раствором, отвечает составу x_3 , который более богат металлом Me_2 . После испарения некоторого количества Me_2 остающаяся часть раствора становится богаче металлом Me_1 и соответствует составу x_2 . Температура кипения раствора состава x_2 поднимается до t_2 . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, соответствует составу x_4 . Он тоже более богат компонентом Me_2 , чем раствор. Поэтому при дистилляции раствор обогащается металлом Me_1 и температура кипения повышается. В результате в конце процесса испарения будет содержаться практически чистый компонент Me_1 и температура кипения достигнет t_{Me_1} . В свою очередь, если сконденсировать пар состава x_3 и подвергнуть его повторной дистилляции, то его температура кипения будет соответствовать t_3 , и пар над ним (состава x_5) будет еще более обогащен Me_2 .

Повторением процесса конденсации пара и дистилляции конденсата можно достигнуть состояния системы, при котором пар будет представлять собой практически чистый металл Me_2 .

Примером диаграммы I типа в реальных условиях может быть система свинец-галлий [6] (рис. 1.4).

На диаграмме приведены поля сосуществования жидкости и пара, как при атмосферном, так и низких давлениях (100 и 10 Па). Понижение давления в пределах одной атмосферы сопровождается изменением температуры плавления конденсированной фазы на $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ °С, то есть в наших условиях практически не значимо [7, С.17]. Изменение же температуры кипения сплавов весьма велико, но поля Ж+П могут быть нанесены на диаграмму построенную при атмосферном давлении. Это дает возможность оценить состав пара при испарении вещества в вакууме.

При дистилляции обогащение сплавов таллием в соответствии с законами Коновалова сопровождается понижением температуры кипения растворов. Понижение давления над бинарными сплавами спо-

способствует снижению концентрации свинца, как менее летучего компонента, в паровой фазе над жидкими растворами с 80 ат. % таллия в 2,2 раза при давлении 100 Па и 2,9 раза – при 10 Па и составляет величины 1,81 ат. % Pb и 1,38 ат. % Pb соответственно.

Равновесный состав пара над сплавами на основе свинца (0,03 ат. % Tl) отличается еще меньшим коэффициентом разделения. Кратность снижения концентрации свинца составляет 1,3 и 1,5 раза при соответствующих давлениях. То есть, для разделения сплавов свинца с таллием потребуется несколько циклов дистилляции и конденсации паровой фазы.

Таким образом, в системах этого типа любой двойной металлический раствор можно разделить на чистые металлы.

При рассмотрении процесса дистилляции систем, относящихся к II типу диаграмм (рис. 1.5), можно видеть, что разделение на исходные компоненты невозможно.

Так при нагревании металлического раствора ($Me_1 + Me_2$) состава x_1 (справа от состава азеотропа) кипение начнется при достижении температуры t_1 . Пар, равновесный с этим раствором, отвечает составу x_3 , который более богат металлом Me_2 . После испарения некоторого количества Me_2 остающаяся часть раствора соответствует составу x_2 . Температура кипения раствора состава x_2 поднимается до t_2 . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, соответствует составу x_4 . Он тоже более богат компонентом Me_2 , чем раствор. Поэтому при

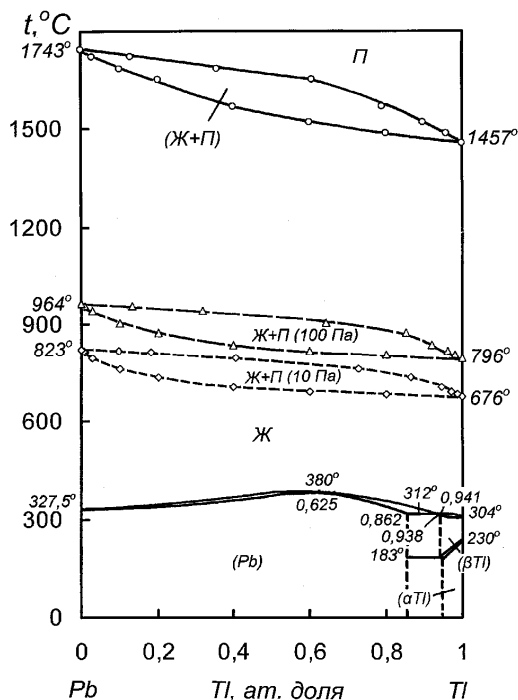


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма системы свинец-таллий

дистилляции раствор обогащается металлом Me_1 и температура кипения повышается. В результате в конце процесса испарения будет содержаться сплав, соответствующий составу азеотропа (A) - нераздельно кипящей жидкости с соответствующей температурой кипения ($t_{аз}$).

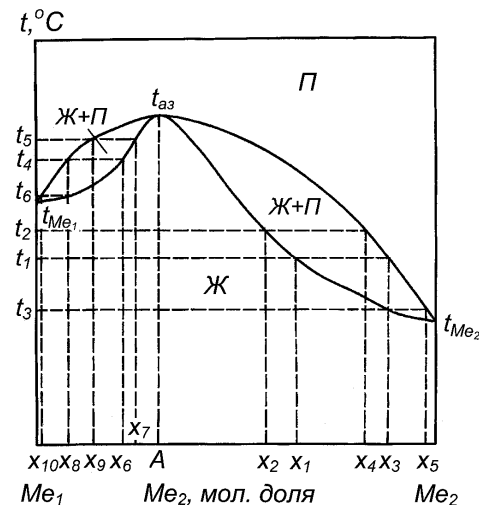


Рис. 1.5. Диаграмма температура кипения - состав II типа.

В свою очередь, если сконденсировать пар состава x_3 и подвергнуть его повторной дистилляции, то его температура кипения будет соответствовать t_3 , и пар над ним (состава x_5) будет еще более обогащен Me_2 . Повторением процесса конденсации пара и дистилляции конденсата можно достигнуть состояния системы, при котором пар будет представлять собой практически чистый металл Me_2 .

Повторяя подобные рассуждения применительно к составу сплава x_6 (слева от состава азеотропной смеси), можно видеть, что на первом этапе при температуре t_4 начнется кипение раствора с образованием равновесного пара состава x_8 . При испарении Me_1 состав сплава изменится до x_7 с температурой кипения t_5 и составом паровой фазы, соответствующим x_9 , то есть сплав будет обедняться металлом Me_1 и приближаться по составу к составу азеотропной смеси (A). Если сконденсировать пар состава x_8 и подвергнуть его повторной дистилляции, то его температура кипения будет соответствовать t_6 , и пар над ним (состава x_{10}) будет еще более обогащен Me_1 .

Повторением процесса конденсации пара и дистилляции конденсата можно достигнуть состояния системы, при котором пар будет представлять собой практически чистый металл Me_1 .

Таким образом, в системах II типа двойной металлический раствор можно разделить на Me_1 и азеотропную смесь, или Me_2 и азеотропную смесь в зависимости от состава сплава относительно состава

азеотропа (А), при этом к составу азеотропа приближается состав остатка от дистилляции.

Реальным примером такой системы является фазовая диаграмма свинец-висмут, изображенная на рис. 1.6, где рассчитаны фазовые переходы жидкость-пар при пошаговом понижении давления в интервале $10^5 \div 1$ Па, фрагменты которых в увеличенном масштабе для области существования азеотропных смесей приведены на рис. 1.7 [8].

Причем, появление азеотропной смеси отмечено при понижении давления, начиная с давления 10^4 Па. Понижение давления (температуры кипения растворов) сдвигает состав азеотропа в область более высоких концентраций висмута.

Температура кипения азеотропной смеси ($t_k^{аз}$) понижается с уменьшением давления в системе, линейно зависит от изменения состава азеотропа ($x_{Bi}^{аз}$, атомная доля) – $t_k^{аз} (^\circ\text{C}) = -9193 x_{Bi}^{аз} + 1478,8$, и пересекает ординату температуры свинцового края диаграммы состояния при температуре 1751,8 К (1478,8 °С). Последнее соответствует давлению 19300 Па (~ 0,2 атм), ниже которого обнаружено существование нераздельно кипящей жидкости.

Это находится в соответствии с третьим законом Вревского, который гласит: при изменении температуры раствора, кривая давления пара которого имеет минимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях.

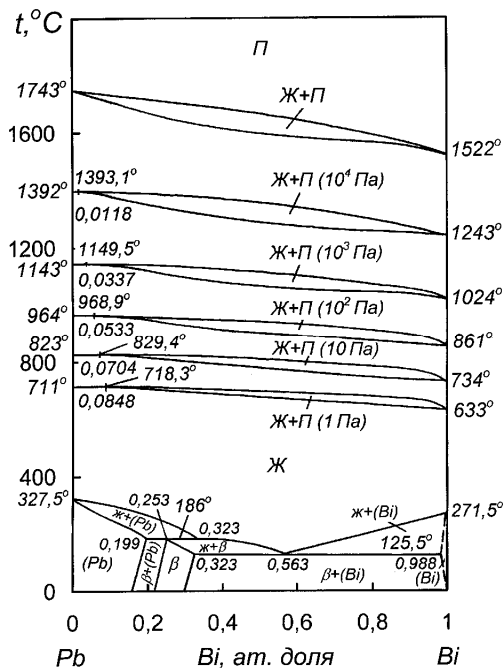


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма свинец - висмут

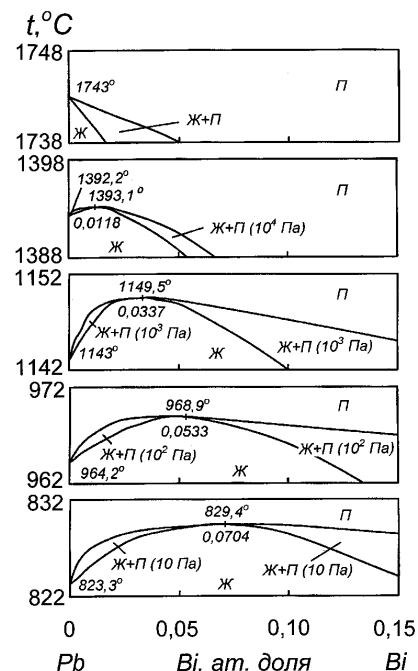


Рис. 1.7. Фрагменты фазовой диаграммы свинец-висмут

Исходя из формы границ области сосуществования жидкости и пара при низких давлениях справа и слева от азеотропного состава принципиально возможно разделение свинца и висмута повторением процесса дистилляция-конденсация с обогащением паровой фазы висмутом для сплавов в интервале концентраций висмута в растворе $x_{Bi}^{аз} - 100$ ат. % Bi, и свинцом – при $x_{Bi}^{аз} - 0$ ат. % Bi. В последнем случае разделение весьма затруднительно вследствие малой ширины поля жидкости и пара, как по концентрации, так и по температуре.

При рассмотрении процесса дистилляции металлических систем, относящихся к III типу диаграмм температура-состав с минимумом температуры кипения (рис. 1.8), можно видеть, что разделение на исходные компоненты

также невозможно. При нагревании металлического раствора ($Me_1 + Me_2$) состава x_1 (справа от состава азеотропа) кипение начнется при достижении температуры t_1 .

Пар, равновесный с этим раствором, отвечает составу x_2 , который более богат металлом Me_1 . При конденсации пара состава x_2 будет получен жидкий сплав состава x_2 с температурой кипения t_2 и составом паровой фазы x_3 . Поэтому при повторении дистилляции раствор обогащается металлом Me_1 и температура кипения понижается. В результате в конце процесса испарения пар и раствор будут соответствовать составу азеотропа (А) с температурой кипения ($t_{аз}$). Сплав при испарении Me_1 будет обогащаться Me_2 , который может быть выделен практически в чистом виде.

При дистилляции сплава состава x_4 (слева от состава азеотропной смеси A) равновесный с этим составом пар x_5 при конденсации дает сплав того же состава с температурой кипения t_4 . Сплав x_5 имеет равновесную паровую фазу состава x_6 , обогащенную металлом Me_2 . При повторении процесса испарение-конденсация будет получен пар, соответствующий составу азеотропной смеси (A) с температурой кипения ($t_{аз}$). То есть жидкие растворы слева от состава A могут быть разделены на металл Me_1 и сплав, состава A . В системах III типа двойной металлический раствор можно разделить на Me_1 и азеотропную смесь, или Me_2 и азеотропную смесь в зависимости от состава сплава относительно состава азеотропа (A) с той лишь разницей, что к составу азеотропа приближается состав паровой фазы.

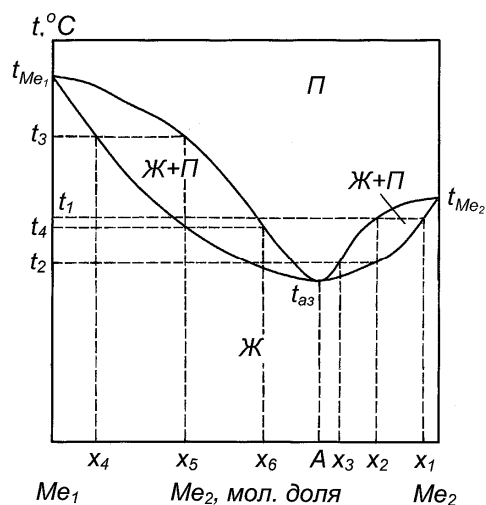


Рис. 1.8. Диаграмма температура кипения - состав III типа.

В качестве примера диаграммы III типа может быть диаграмма системы калий – кадмий (рис. 1.9) [7]. Фазовый переход жидкость пар при атмосферном давлении характеризуется наличием азеотропной смеси при концентрации 36,5 ат. % Cd с минимумом температуры кипения при 717 °С. Особенностью является достижение системой температуры кипения при наличии двух несмешивающихся жидкостей, о чем свидетельствует горизонталь температуры кипения. Ориентировочный состав слоев может быть определен по пересечению границ области расслаивания и гомогенных жидких растворов горизонталью температуры кипения: нижний слой, содержащий 65-70 ат. % кадмия и 30-35 ат. % калия, и верхний, в котором около 80 ат. % калия и 20 ат. % кадмия. Форма правой части поля сосуществования жидкости

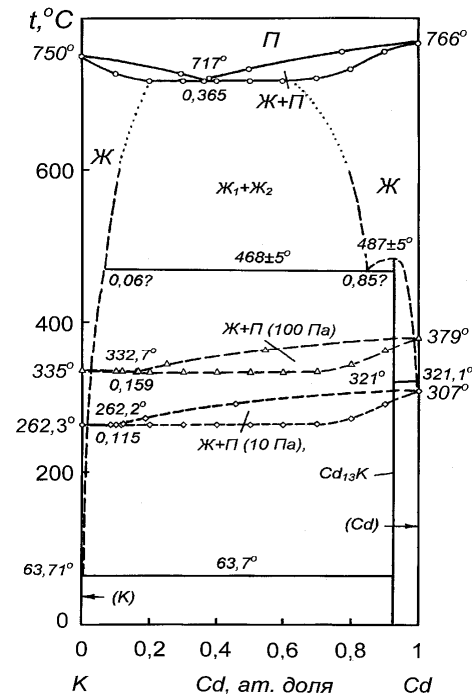


Рис. 1.9. Диаграмма состояния калий-кадмий

и пара, то есть при дистилляционном рафинировании кадмия с примесью калия при атмосферном давлении, предполагает обогащение паровой фазы калием, что вызовет технологические затруднения вследствие совместного испарения примеси и рафинируемого металла. При этом разделение системы на элементы дробным испарением невозможно вследствие образования азеотропной смеси. Переход к вакууму практически не изменяет форму границ фазового перехода жидкость-пар, однако сопровождается осложнениями, обусловленными наложением парожидкостной области на область твердых растворов, и вырождением полей существования жидких гомогенных растворов калия в кадмии и кадмия в калии.

1.3 Построение фазового перехода жидкость-пар в расплавленных системах.

Подобные исследования сульфидных и металлических систем затруднены высокими температурами кипения растворов и трудностью определения концентрации компонентов в паровой фазе, равновесной со сплавом, а также проблемой приборного оформления эбулиометрических измерений.

Методика определения границ фазового перехода в настоящее время сводится к следующему. С помощью эбулиометра определяют температуру кипения раствора и ее зависимость от состава при постоянных давлении или температуре и далее рассчитывают состав пара.

При расчете состава пара в первом случае в большинстве методов расчета используют уравнение Гиббса-Дюгема [9]:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 - (v^E / RT) dp + (H^E / RT^2) dT = 0, \quad (10)$$

где: v^E – избыточный объем; H^E – избыточная энтальпия раствора.

Обычно членом $(v^E/RT)dp$ при давлении до нескольких атмосфер пренебрегают, полагая, что коэффициенты активности не зависят от давления. Подобное допущение при пренебрежении членом $(H^E/RT)dT$ допустимо лишь в том случае, если теплота смешения не велика.

Далее, представляя зависимости давления пара чистых компонентов уравнением Антуана, выражение (10) преобразовывают к виду

$$dy_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{x_1-y_1} \cdot 2,303 \left[\frac{B_1 x_1}{(T+C_1)^2} + \frac{B_2 x_2}{(T+C_2)^2} \right] dT, \quad (11)$$

где y_1 – концентрация 1-го компонента в паре; B_i , C_i – константы уравнения Антуана для i -го чистого вещества ($i=1,2$). Численным интегрированием соотношения (11) рассчитывают состав пара.

Методы расчета равновесного состава пара в бинарных системах при изотермических условиях можно разделить на две группы. К первой относятся способы, заключающиеся в численном интегрировании одной из форм уравнения Гиббса-Дюгема, ко второй – методы, основанные на использовании интерполяционных уравнений описания зависимости коэффициентов активности, парциальных давлений компонентов или избыточной энергии Гиббса от состава. Самым популярным методом расчета состава пара бинарной системы по зависимости давления от состава заключается в численном интегрировании методом Рунге одной из форм уравнения Дюгема-Маргулеса для идеального пара:

$$dy_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{p(y_1-x_1)} dp, \quad (12)$$

при этом дифференциалы заменяют небольшими конечными приращениями. Исходя из определенного начального значения при изменении давления пара над раствором p_n до p , находят изменение состава пара Δy_1 . Состав раствора, соответствующий выбранному p , находят графически по экспериментальным данным о $p(x_i)$.

Другой метод расчета [10] состава пара при $p=\text{const}$ по зависимости температуры кипения смесей от состава предполагает знание зависимости теплоты смешения ($\Delta H_{см}$) от состава. Совместным решением уравнений:

$$\frac{-\Delta H_{см}}{RT^2} dT = x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 \quad (13)$$

$$p = p_1^o x_1 \gamma_1 + p_2^o x_2 \gamma_2 \quad (14)$$

рассчитывают коэффициенты активности и на основании их парциальные давления пара компонентов и состав пара:

$$y_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}, \quad (15)$$

где p_i – парциальное давление i -го компонента ($i=1,2$).

Наиболее часто границы фазового перехода жидкость-пар определяют на основании парциальных давлений насыщенного пара составляющих системы.

1.4 Кинетика испарения летучих составляющих расплавов

К настоящему времени нет надежных методов расчета скорости испарения веществ из реальных расплавленных систем, а также единого мнения о механизме процесса.

Volmer M. [11] считает, что испарение протекает через «самоадсорбированный» слой. Семенов Н.Н. [12] рассматривает граничащий с поверхностью испарения слой как двумерную жидкость, а далее - как газ. Авторы [13] предполагают, что скорость испарения вещества зависит не только от температуры и давления, но и от вида газа и природы диффундирующих молекул.

При атмосферном давлении вследствие малой величины свободного пробега и большого количества соударений значительная часть молекул испарившегося вещества возвращается обратно.

Скорость испарения (V), в этом случае выражается уравнением Дальтона:

$$V = k \cdot F \cdot \frac{p_p - p_\phi}{p_{nz}}, \quad (16)$$

где: k - коэффициент зависящий от ряда факторов; F - поверхность испарения; p_p - давление насыщенного пара вещества; p_ϕ - фактическое давление пара вещества в системе; p_{nz} - давление постороннего газа.

С понижением давления в системе до величины, которой можно пренебречь уравнение (16) принимает вид:

$$V = k \cdot F \cdot \left(\frac{p_p}{p_\phi} - 1 \right), \quad (17)$$

то есть, в глубоком вакууме скорость испарения пропорциональна давлению насыщенного пара.

При испарении вещества молекулярном режиме в глубоком вакууме скорость процесса может быть рассчитана по уравнению Лэнгмюра [14, 15], выведенному на основании кинетической теории газов:

$$V = 5,833 \cdot 10^{-2} \cdot p \cdot \alpha \cdot \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (18)$$

где: p - равновесное давление пара; α - коэффициент конденсации; M - молекулярная масса.

Расчет скорости испарения по формуле (18) в среднем вакууме дает заниженные данные вследствие нарушения принципа молекулярного испарения.

Авторами [16] для испарения чистых веществ предложена формула:

$$V[m/(m^2 \cdot \text{сутки})] = \alpha \cdot 50,4 \cdot \frac{M_o \cdot v}{\sqrt{M_n \cdot T}} \cdot (p_p - p), \quad (19)$$

где: α - коэффициент конденсации; M_o - атомная масса вещества; v - число атомов вещества в молекуле пара; M_n - молекулярная масса пара; p_p - давление насыщенного пара; p - фактическое давление пара над поверхностью.

Расчет скорости испарения по этому уравнению (19) дает завышенные данные.

Pchner В. и Humbert Н. [17] при изучении испарения металлов установили, что существует предельная величина разрежения, ниже которой величина давления не оказывает влияния на скорость процесса, а скорость испарения обратно пропорциональна корню квадратному из величины давления. На скорость испарения оказывают влияние скорость конденсации, высота тигля и другие геометрические факторы.

Макуловым М.А. [18] для расчета времени молекулярной дистилляции (τ) расплавов с одним летучим компонентом предложено следующее уравнение:

$$\tau = \frac{m}{k \cdot B \cdot p^o \cdot \gamma_i \cdot F} \cdot \ln \frac{x_o}{x_i}, \quad (20)$$

где: m - масса сплава; k - коэффициент, равный $5,833 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{M_n/T}$ при постоянной температуре дистилляции; B - отношение молекулярных масс металлов; p^o - давление насыщенного пара примеси над чистым компонентом; γ_i - коэффициент активности примеси; F - площадь испарения; x_o - мольная доля примеси в начальный момент времени; x_i - мольная доля примеси в конце периода дистилляции.

Davey T.R. предложил уравнение для расчета времени испарения вещества из сплавов (τ) в среднем вакууме в виде:

$$\tau = \frac{r \cdot G}{100 \cdot k \cdot F} \ln \frac{g_{AJ(исх)} - r \cdot p_\Gamma}{g_{AJ(кон)} - r \cdot p_\Gamma}, \quad (21)$$

где: G – масса расплава; k и F – то же, что в формуле (20); $r = const = g_{AJ}(p_A)$; p_T – давление в системе; $g_{AJ}(исх)$, $g_{AJ}(кон)$ – исходное и конечное количество летучего компонента в расплаве.

На практике уравнение Davey T.R (21) не применимо [19, 20], так как при $r \cdot p_T > g_{AJ}(кон)$ под знаком логарифма отказывается отрицательные величины, что выводит расчет из области действительных чисел.

Martin A.J. [21] предложил уравнение, связывающее скорость испарения с конвективной диффузией пара металла в газовой фазе:

$$V = \frac{M \cdot D \cdot p}{R \cdot T \cdot l} \ln \frac{p}{p - p_i} \quad (22)$$

где: D – коэффициент диффузии пара в остаточном газе; p – общее давление в системе; l – расстояние между поверхностями испарения и конденсации; p_i – парциальное давление пара летучего компонента.

Большой объем исследований по расчету скорости испарения расплавленных металлов и сплавов на основании приведенных выше работ и в сравнении с ними выполнен коллективом авторов в составе Хобдабергенова Р.Ж., Колосова Б.В. и Нестерова В.Н.

Так, в предположении равенства количества молекул пересекающих мнимую плоскость, находящуюся на расстоянии свободного пробега молекул от поверхности испарения, и возвращающихся в жидкость получена формула для определения скорости испарения для чистого компонента [22]:

$$V = \sqrt{\frac{M}{8\pi \cdot R \cdot T}} \cdot p^o \quad (23)$$

где p^o – равновесное давление пара вещества.

Рассчитанные по этой формуле скорости испарения для особо чистого свинца значительно ближе (примерно в два раза) к экспериментально определенным величинам по сравнению с таковыми, рассчитанными по формуле Лэнгмюра.

Сделана попытка [22-25] вывода уравнения для расчета времени испарения легколетучего компонента из сплава на примере системы свинец-серебро, приведенного ниже:

$$\tau = \frac{G_{10} - G_1}{\sqrt{\frac{M_1}{8\pi \cdot RT} \cdot p^o}} + \frac{\frac{M_1}{M_2} \cdot G_2}{\sqrt{\frac{M_1}{8\pi \cdot RT} \cdot p^o}} \cdot \ln \frac{G_{10}}{G_1} \quad (24)$$

где: G_1 – масса летучего компонента по глубине ванны расплава сечением на единицу площади; G_{10} – то же на начало процесса испарения; G_2 – масса нелетучего компонента по глубине ванны расплава сечением на единицу площади; M_1 и M_2 – молекулярные массы летучего и нелетучего компонентов.

При экспериментальной проверке полученного уравнения для процесса дистилляции свинца при 1100°C (1373K) от G_{10} до G_1 в вакуумной трубчатой печи (табл. 1) получены удовлетворительные расчетные результаты, отличающиеся в среднем на 11 % от опытных данных.

Таблица 1. Масса компонентов в сплаве, экспериментальное и расчетное время испарения свинца.

Масса компонентов в сплаве, г			Площадь испарения, см ²	Время испарения, мин	
Свинца, G_{10}	Свинца, G_1	Серебра, G_2		Эксперимент	Расчет
30,2	0,30	3,94	1,15	15	13,2
35,4	1,00	4,65	1,33	15	11,7
40,3	0,50	5,30	1,66	15	14,7
50,4	0,80	5,20	1,66	15	16,3

Этими же авторами, предприняты попытки вывода уравнений для расчета скорости или времени испарения с учетом соотношения площадей испарения и конденсации, понижения температуры поверхностного слоя, влияния диффузии металлов в жидкой ванне, влияния остаточного газа и сопротивления движению пара, обусловленного вязкостным режимом течения.

Однако, были получены весьма громоздкие уравнения, требующие в каждом случае особых допущений и подгоночных коэффициентов, что мало пригодно для практики дистилляционных процессов.

* * *

Рассматривая в общем, некоторые положения физической химии применительно к дистилляционным процессам разделения жидких расплавов, изложенные выше, следует отметить непосредственные практические рекомендации для технологических процессов, вытекающие из термодинамических исследований, и отсутствие таковых для кинетической теории испарения жидких сплавов.

Предложенные к настоящему времени методы расчета скорости или времени испарения металлов в вакууме на основе априорных сведений при большом количестве допущений носят во многом качественный характер. Для технологических целей необходимо экспериментальное определение кинетических параметров.

1. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высш. школа. 1988. 496с.
2. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Metallurgia. 1987. 240с.
3. *Евсеев А.М., Воронин Г.Ф.* Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. М.: Изд. МГУ. 1966. 132с.
4. *Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Касымжанова А.К.* Термодинамические свойства жидких сплавов и паровой фазы в системе олово-селен// КИМС. 2014. №1. С.32-36.
5. *Вревский М.С.* Работы по теории растворов. М.-Л.: Изд. АН СССР. 1953. 335с.
6. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах свинца при низком давлении. Караганда, Арко, 2012. 291с.
7. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах кадмия. Алматы, АО ЦНЗМО-ИЯФ. 2013. 273с.
8. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар при понижении давления в системе свинец-висмут// ЖФХ. 2009. Т.83. №11. С.2187-2189.
9. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия, 1989. 344с.
10. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
11. *Volmer M.* The migration of adsorbered molecules on surfaces of silids//Trans. Farad. Soc. 1932. V.28. P.359-365.
12. *Семенов Н.Н.* К теории абсорбции и конденсации//ЖРФХО, т. Физический, 1930. Т.62. С.33-38.

13. *Ветренко Е.А., Микулинский А.С., Фришберг И.В.* О работе равновесной упругости пара, измеряемой эффузионным методом Кнудсена//ЖФХ. 1962. Т.36. №7. С.1585-1587.

14. *Пазухин В.А., Фишер А.Я.* Вакуум в металлургии. М.: Металлургиздат. 1956. 520с.

15. *Кнакке О., Странский И.М.* Механизм испарения//УФН. 1956. Т.68. вып.2. С 261-305.

16. *Hörbe R., Knacke O.* // Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen. 1955. Bd.8. H.12. S.556-561.

17. *Ilchner B., Humbert H.* Zur verdampfung flüssiger Metalle unter Verminderten Druck//Z. Metallkunde. 1960. Bd.51. №11. S.626-651.

18. *Макулов М.А.* Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургиздат. 1961. Вып.23. С.274-278.

19. *Пазухин В.А., Лукашенко Э.Е.* О применимости уравнения Дэви для расчета скорости вакуумной дистилляции сплавов//ЖФХ.1960. Т.34. №10. С.2254-2257.

20. *Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров В.Н., Колосов Б.В., Рагозина Р.Л.* К расчету скорости вакуумной дистилляции сплавов в диффузионном режиме/Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1971. С.55-61.

21. *Martin A.J.* Vacuum Distillation of Metals//J. Met. Industry. 1956. V.88, P.473-476.

22. *Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров В.Н., Колосов Б.В.* Методы расчета скорости испарения чистых веществ и сплавов в вакууме/Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма_ата, Наука. 1971. С.41-47.

23. *Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров В.Н., Колосов Б.В., Башаратьян Э.И.* К динамике процесса вакуумирования идеальных сплавов/Тр. ИМиО АН Каз ССР, 1969. Т.31. С.56-60.

24. *Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров В.Н., Колосов Б.В.* К динамике вакуумирования идеального n – компонентного сплава//ЖФХ. 1971. Т.45. №7. С.1833-1834.

25. *Колосов Б.В., Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров В.Н.* Кинетика испарения многокомпонентного сплава в вакууме/Сб. Процессы цветной металлургии при низких давлениях. М.: Наука, 1983. С.168-171.

Глава 2. ДИСТИЛЛЯЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ШТЕЙНОВ

При пирометаллургической переработке номинально селективных, а по существу коллективных сульфидных концентратов на медных, свинцовых и сурьмяных заводах, как правило, получают полиметаллические штейны, содержащие в основном сульфиды меди, железа, свинца, цинка, благородные металлы, в меньших количествах соединения сурьмы, мышьяка и в малых концентрациях – редкие металлы.

Состав штейнов, полученных в результате различных металлургических плавок, к началу проведения исследований приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Состав полиметаллических штейнов [1].

Плавка	Содержание, масс. %				
	Cu	Pb	Zn	Fe	S
Свинцовая шахтная (рудная)	13-17	14-20	9-11	25-30	14-19
Свинцовая шахтная (сократительная)	20-25	10-12	9-11	25-27	18-20
Шахтная медных агломератов	35-45	6-8	5-7	20-24	20-24
Отражательная свинецсодержащих медных концентратов	52-57	3-6	1-2	13-15	24-25
Штейн электроплавки бесфлюсового агломерата	13-15	8-10	10-11	-	-
Плавка шлаков и кеков на штейн	6-8	4-5	4-6	50-53	-

Составы штейнов некоторых заводов середины восьмидесятых годов прошлого столетия, приведенных в более поздней работе [2] (табл.2.2), также отличаются разнообразием элементного состава.

Состав штейнов Жезказганского (ранее Джезказганского) медеплавильного завода (ЖМЗ) мало изменился вплоть до настоящего времени, что свидетельствует о постоянстве состава перерабатываемого сырья. Содержание свинца и цинка в сульфидном расплаве колеблется в пределах 5-11% и 2-6 % соответственно. Отличительной особенно-

стью является высокое содержание рения ($6-12 \text{ г}\cdot\text{т}^{-1}$), достигающее в отдельных пробах $20 \text{ г}\cdot\text{т}^{-1}$.

Значительно меньшее по сравнению с ЖМЗ количество свинца и цинка содержится в штейнах Балхашского медеплавильного завода (БМЗ).

Таблица 2.2. Состав штейнов некоторых заводов [2]

Заводы	Содержание, масс. %						
	Cu	Pb	Zn	S	Sb	As	Fe
Джезказганский ГМК, штейн электроплавки	54,9	8,45	2,12	23,1	0,40	0,07	14,2
Балхашский ГМК, штейн отражательной плавки	41,8	2,28	1,70	26,0	0,14	0,04	37,0
Иртышский ГМК, штейн шахтной плавки	45,9	8,01	6,00	23,0	0,98	0,23	14,3
Чимкентский свинцовый завод, штейн обезмеживания свинца	54,9	24,5	0,25	16,4	0,60	2,03	0,35
Чимкентский свинцовый завод, штейн шахтной плавки	38,2	16,6	5,7	19,7	0,1	0,7	16,7
Лениногорский ПМК, штейн шахтной плавки	51,3	7,00	1,54	15,5	0,1	-	-
Уральские заводы, штейны отражательной плавки	32,0	1,50	4,8	24,0	0,05	0,06	40,0
Кадамджайский завод, штейн осадительно-восстановительной плавки	0,08	0,06	0,15	32,6	4,58	0,34	47,3

Усредненное содержание элементов в штейнах медеплавильных заводов в настоящее время, полученное в результате нескольких опробований (данные любезно предоставлены д.т.н. Квятковским С.Н.) приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Состав штейнов Жезказганского и Балхашского медеплавильных заводов

Штейны	Год	Содержание, масс. %				
		Cu	Pb	Zn	Fe	S
Штейн электроплавки ЖМЗ	1992	56,7	7,2	2,1	9,9	21,9
	1993	51,4	5,4	3,6	14,2	23,3
	1994	56,9	7,8	2,4	9,9	22,1
	1995	48,9	9,8	3,6	12,5	21,6
	1996	54,6	10,0	4,0	7,75	22,0
	1997	50,5	9,7	5,6	9,2	23,0
	2009	54,3	9,0	-	11,3	22,0
	2010	56,5	7,7	-	8,8	21,1
Штейн отражательной плавки БМЗ	2000	30,6	3,5	2,9	28,6	24,5
	2001	31,2	2,8	4,5	28,8	24,2
Штейн плавки Ванюкова БМЗ	2000	47,2	3,5	3,8	16,8	24,9
	2001	44,6	2,7	4,3	18,7	23,1
	2013	49,7	4,2	2,5	17,7	22,8

Существующие способы переработки штейнов медных и свинцовых заводов такого состава конвертированием характеризуются низким извлечением сопутствующих металлов или полной потерей их. Однако, основным недостатком процесса переработки штейнов с высоким содержанием свинца, цинка, сурьмы и других металлов является получение черновой меди низкого качества. Штейны сурьмяного производства направляют обычно в оборот, что ведет к дополнительным потерям металлов и снижению производительности основных переделов.

Названные технологические проблемы обусловили проведение значительного количества исследований и разработок, направленных на снижение содержания свинца и цинка в сульфидных штейновых расплавах, а также на создание альтернативного конвертированию процесса, в частности, гидromеталлургической схемы [3].

На Чимкентском свинцовом заводе было проведено исследование и впоследствии внедрение технологии обогащения штейнов отражательной печи непрерывного обезмеживания свинца [4] введением

добавок, вытесняющих свинец из штейна: чугунной стружки, глета, едкого натра, кальцинированной соды и их смесей. Наилучшие результаты были получены при использовании соды – концентрация свинца снижалась в результате плавки с 24-26 % до 10-13 %

Исследования по извлечению свинца из полиметаллических штейнов добавлением в качестве осадителей металлической меди, железа и технического карбида кальция, а также добавок сульфатов кальция или бария с коксиком [5] показали возможность снижения содержания свинца в штейне (Чимкентского свинцового завода) с 28,5 % до 4,5-9 %, в штейне Усть-Каменогорского комбината – с 17,7 % до 4,1-8,8 %.

Эти, а также подобные им исследования, выполненные в тот период времени, не достигли полного решения проблемы удаления свинца и цинка из полиметаллических штейнов.

Вместе с тем, сведения о разнице в величинах давления пара отдельных сульфидов металлов [6], принципиальная возможность термо-вакуумной переработки полиметаллических концентратов [7], а также немногочисленные работы по дистилляционной переработке полиметаллических штейнов в вакууме [8,9] обусловили начало систематических интенсивных исследований в этом направлении, имеющих целью создание теоретических основ, технологии и оборудования для реализации возгоночных процессов.

Для обоснования разрабатываемой технологии в лаборатории вакуумных процессов Института металлургии и обогащения АН КазССР (ныне АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения») выполнен большой объем физико-химических исследований, в частности по термодинамике двойных систем сульфидов металлов, присутствующих в полиметаллических штейнах: PbS, ZnS, Cu₂S, FeS, Sb₂S₃, As₂S₃. Рассмотрено парожидкостное равновесие системы свинец-сульфид свинца, присутствующей в штейне. Изучена кинетика испарения летучих составляющих штейнов, а также проведен полный комплекс технологических испытаний с разработкой конструкций вакуумных печей для реализации процесса на производстве.

2.1 Фазовое равновесие жидкость-пар в двойных сульфидных системах штейновых расплавов

Основу штейнов медных и свинцовых заводов составляют сульфиды меди (Cu_2S) и железа (FeS) [10, 11], образующие непрочный комплекс FeCu_2S_2 в жидком штейне, и в значительной степени, в зависимости от условий, влияющие на строение диаграммы плавкости. В связи с этим представляет интерес рассмотрение двойных систем сульфидов свинца, цинка, сурьмы, мышьяка с Cu_2S и FeS с точки зрения определения границ парожидкостного равновесия, зависящего от размещения полей конденсированной фазы на диаграмме состояния, и возможности дистилляционного разделения их на отдельные компоненты.

В связи с отсутствием процесса кипения жидких расплавов из-за высокой плотности образующих их сульфидов, за температуру кипения принимали температуру, при которой сумма парциальных давлений пара сульфидов, составляющих систему, в соответствии с законом Дальтона равна атмосферному (0,1 МПа) или другому давлению, соответствующему условиям вакуумных технологий. Состав паровой фазы над раствором определенного состава ($x_1, x_2=1-x_1$) определяли как отношение парциального давления пара компонента к суммарному давлению в системе.

Система $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$. Диаграмма состояния системы эвтектического типа [12-14], характеризуется образованием соединения $7\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{PbS}$ по перитектической реакции при 530 ± 3 °С с последующим распадом при 480 ± 5 °С на халькозин и галенит.

Термодинамическим исследованиям расплавов $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ посвящено несколько работ. Авторами [15] методом струи определено давление пара сульфида свинца над природным галенитом при 825-1125 °С и заводскими штейновыми расплавами. В исследовании [16] также на основании величин давления пара при 1150, 1200 и 1250 °С определена активность сульфида свинца. Большой объем термодинамических исследований системы аналогичным методом выполнен Исаковой Р.А., Нестеровым В.Н. и Шендяпиным А.С. [17-19].

Давление пара над жидким сульфидом PbS и давление диссоциации Cu_2S определено в работах [20-22]. При этом установлено, что Cu_2S испаряется инконгруэнтно. Масс-спектрометрическими исследованиями состава пара сульфида свинца, выполненными авторами [23],

установлено, что степень диссоциации свинца в интервале температур 886-1227 °С составляет 41-79 %, при 786-954 °С – 1,5-7 %. Однако в работе [24] для температур 722-827 °С указана значительно меньшая степень диссоциации сульфида свинца. В паре присутствуют молекулы PbS , S_2 и димеры Pb_2S_2 , при соотношении давлений пара $\text{Pb}_2\text{S}_2/\text{PbS} \approx 6 \cdot 10^{-3}$, $\text{S}_2/\text{PbS} \approx 2 \cdot 10^{-2}$.

При расчете границ фазового перехода жидкость-пар в системе $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ нами [24] принято конгруэнтное испарения сульфида свинца, а величина давления пара над Cu_2S - равной сумме парциальных давлений продуктов диссоциации.

Величины давления пара сульфида свинца (p_{PbS}) над сплавами с сульфидом меди [17-19] аппроксимированы зависимостью:

$$\ln p_{\text{PbS}} [\text{Па}] = (-127992x_{\text{PbS}}^4 + 259968x_{\text{PbS}}^3 - 129405x_{\text{PbS}}^2 + 1918x_{\text{PbS}} - 31945) \cdot T^{-1} + 80,534x_{\text{PbS}}^4 - 157,64x_{\text{PbS}}^3 + 68,726x_{\text{PbS}}^2 + 7,498x_{\text{PbS}} + 30,516 + \ln x_{\text{PbS}},$$

где: x_{PbS} - мольная доля сульфида свинца в сплаве, T - температура, К.

Давление пара над жидким сульфидом свинца заимствовано из [20] и приведено к виду: $\ln p_{\text{PbS}} [\text{Па}] = 29,634 - 27456 \cdot T^{-1}$.

Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема найдены коэффициенты активности и на основании их давление пара Cu_2S :

$$\ln p_{\text{Cu}_2\text{S}} [\text{Па}] = (-127992x_{\text{Cu}_2\text{S}}^4 + 422656x_{\text{Cu}_2\text{S}}^3 - 495453x_{\text{Cu}_2\text{S}}^2 + 223862x_{\text{Cu}_2\text{S}} - 58989 + 11044 \ln x_{\text{Cu}_2\text{S}}) \cdot T^{-1} + 80,534x_{\text{Cu}_2\text{S}}^4 - 271,875x_{\text{Cu}_2\text{S}}^3 + 325,754x_{\text{Cu}_2\text{S}}^2 - 152,186x_{\text{Cu}_2\text{S}} + 43,416 - 4,834 \ln x_{\text{Cu}_2\text{S}},$$

здесь и далее $x_{\text{Cu}_2\text{S}}$, - мольная доля сульфида меди в сплаве.

Суммарное давление пара продуктов диссоциации Cu_2S принято равным:

$$\ln p_{\text{Cu}_2\text{S}} [\text{Па}] = 25,643 - 35916 \cdot T^{-1}$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы сульфид меди - сульфид свинца, рассчитанные на основании величин давления пара, приведены на рис. 2.1.

Из анализа диаграммы состояния видно, что форма сосуществования жидких растворов и паровой фазы благоприятна для разделения системы на составляющие дистилляцией. Так, при давлении 700 Па и концентрации 20 мол. % (27,31 масс. %) сульфида свинца в растворе с Cu_2S паровая фаза в равновесном состоянии содержит лишь $3,83 \cdot 10^{-2}$ масс. % Cu_2S .

Следует отметить, что при понижении давления до 700 Па область сосуществования жидкости и пара накладывается на поле $\text{Ж} + \text{PbS}$. При пересечении кривой температуры кипения линии ликвидуса из раствора кристаллизуется сульфид свинца, активность которого принята равной единице.

Содержание сульфида свинца в паровой фазе (y_{PbS}), в этом случае, определено как отношение суммы парциальных давлений PbS над раствором ($p_{\text{PbSж}}$) и кристаллического PbS ($p_{\text{PbSкр}}$) к сумме парциальных давлений всех компонентов паровой фазы:

$$y_{\text{PbS}} = \frac{p_{\text{PbSж}} + p_{\text{PbSкр}}}{p_{\text{Cu}_2\text{S}} + p_{\text{PbSж}} + p_{\text{PbSкр}}}, \text{ мол. доля.}$$

Это нашло отражение в скачкообразном понижении температуры кипения в двухфазной области $\text{Ж} + \text{PbS}$.

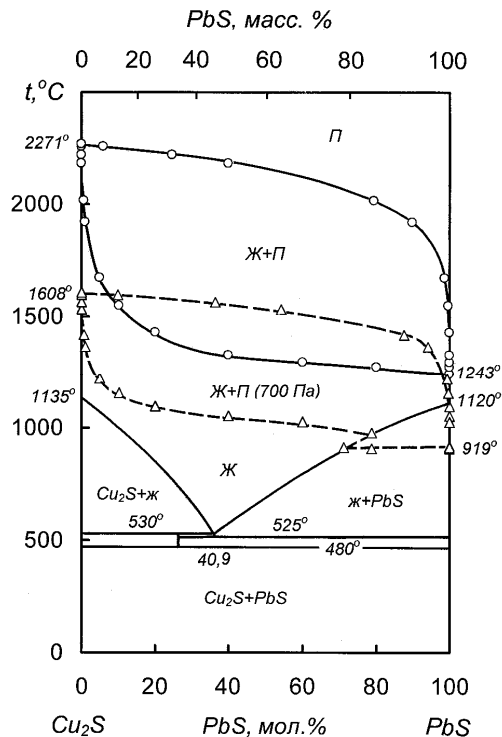


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$

Таким образом, разделение сульфидов свинца и меди дистилляцией в вакууме не предполагает технологических затруднений.

Изменение парциальных и интегральных функций смешения и испарения жидких сплавов халькозина и галенита, рассчитанных по известным зависимостям, приведены в табл. I.1, II.1, III.1 и IV.1 Приложения.

Изменение интегральных термодинамических функций системы $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ соответствует выражениям:

$$\Delta S_{\text{Cu}_2\text{S-PbS}}^{\text{смеш}} = 302,72x_{\text{PbS}}^4 - 914,33x_{\text{PbS}}^3 + 907,7x_{\text{PbS}}^2 - 296,09x_{\text{PbS}}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{\text{Cu}_2\text{S-PbS}}^{\text{смеш}} = 590x_{\text{PbS}}^4 - 1652x_{\text{PbS}}^3 + 1598x_{\text{PbS}}^2 - 536x_{\text{PbS}}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{\text{Cu}_2\text{S-PbS}}^{\text{исп}} = -296,82x_{\text{PbS}}^4 + 900,51x_{\text{PbS}}^3 - 896,7x_{\text{PbS}}^2 + 259,29x_{\text{PbS}} + 150,87 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{\text{Cu}_2\text{S-PbS}}^{\text{исп}} = -569x_{\text{PbS}}^4 + 1607x_{\text{PbS}}^3 - 1567x_{\text{PbS}}^2 + 598x_{\text{PbS}} + 229, \text{ кДж/моль}$$

Система $\text{Cu}_2\text{S-ZnS}$. Диаграмма состояния системы относится к перитектическому типу с ограниченной растворимостью в твердом состоянии [14, 25]. Предельная растворимость ZnS в дигените составляет 24,5 % при 1210 °С и резко снижается при понижении температуры до 5 %. Эффекты при 860 °С связаны с полиморфным превращением вюртцит-сфалерит.

Определению величин давления пара, давления диссоциации и состава пара сульфида цинка посвящено значительное количество работ [26-39], результаты которых обобщены в монографиях [6, 22, 40, 41]. Исследованиями установлен инконгруэнтный характер испарения сульфида цинка. При температуре более 1000 °С сульфид полностью диссоциирован на цинк и серу.

Исследования по определению давления насыщенного пара ZnS над его расплавами с полусульфидом меди выполнены Нестеровым В.Н. и Пономаревым В.Д. [42, 43]. Эксперименты проведены методом переноса в струе инертного газа. Давление пара сернистого цинка над сплавами определено для температурного интервала 1000-1400 °С.

При расчете границ фазового перехода жидкость-пар в системе $\text{Cu}_2\text{S-ZnS}$ [24] использованы данные работ [42, 43], а давление пара над сульфидами металлов, составляющими систему, принято равным сумме парциальных давлений продуктов диссоциации каждого из них.

Величины давления пара сульфида цинка над сплавами с сульфидом меди соответствуют зависимости:

$$\ln P_{\text{ZnS}} [\text{Па}] = (-12069x_{\text{ZnS}}^3 + 32011x_{\text{ZnS}}^2 - 32714x_{\text{ZnS}} - 17511) \cdot T^{-1} + 7,073x_{\text{ZnS}}^3 - 18,741x_{\text{ZnS}}^2 + 18,565x_{\text{ZnS}} + 20,761 + \ln x_{\text{ZnS}},$$

где x_{ZnS} - мольная доля сульфида цинка в сплаве.

Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема найдены коэффициенты активности и на основании их давление пара Cu_2S :

$$\ln P_{\text{Cu}_2\text{S}} [\text{Па}] = (12069x_{\text{Cu}_2\text{S}}^3 - 22300x_{\text{Cu}_2\text{S}}^2 + 13291x_{\text{Cu}_2\text{S}} - 38976 - 4899 \ln x_{\text{Cu}_2\text{S}}) \cdot T^{-1} - 7,073x_{\text{Cu}_2\text{S}}^3 + 13,088x_{\text{Cu}_2\text{S}}^2 - 7,248x_{\text{Cu}_2\text{S}} + 26,876 + 3,302 \ln x_{\text{Cu}_2\text{S}}$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы сульфид меди - сульфид цинка для атмосферного давления и в вакууме (700 Па), рассчитанные на основании величин давления пара, приведены на рис. 2.2.

При рассмотрении диаграммы состояния видно, что области сосуществования жидкости и пара, как при атмосферном давлении, так и в условиях дистилляционного разделения штейнов (700 Па) накладываются на поле $\text{Ж}+\beta$, где β - твердый раствор Cu_2S в сульфиде цинка. То есть температура плавления сернистого цинка при атмосферном давлении выше его температуры кипения для составов ZnS -края диаграммы состояния.

Причем, при понижении давления до 700 Па, температура кипения расплавов опускается в область смеси кристаллических растворов сульфидов. Понижение давления улучшает условия разделения ZnS и Cu_2S дистилляцией. Однако, уменьшение концентрации сернистого цинка в результате испарения из штейна менее 10 мол. % сопровождается

быстрым ростом концентрации продуктов диссоциации сульфида меди в паровой фазе.

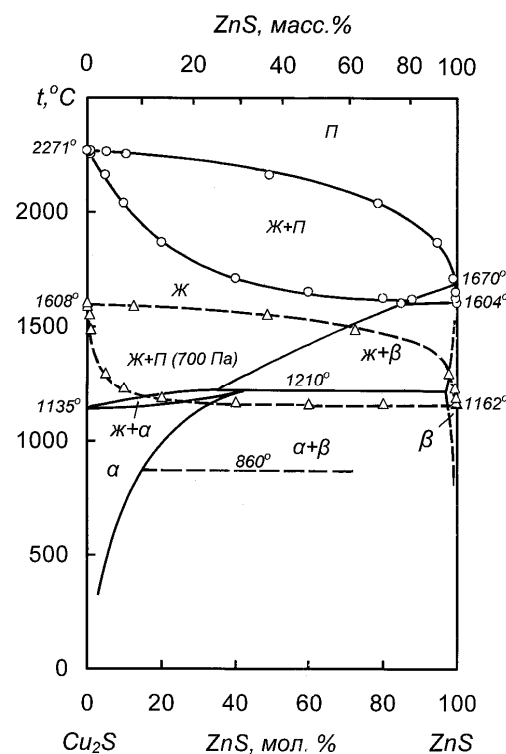


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма $\text{Cu}_2\text{S-ZnS}$

меньше указанной величины, технологическое разделение сульфидов цинка и меди дистилляцией при низких давлениях должно проходить относительно полно.

Изменение парциальных и интегральных функций смешения и испарения жидких сплавов сульфидов меди и цинка приведены в табл. I.2, II.2, III.2 и IV.2 Приложения.

Значения интегральных энтальпий и энтропий смешения и испарения системы $\text{Cu}_2\text{S-ZnS}$ для вычисления термодинамических характеристик для промежуточных концентраций аппроксимированы следующими зависимостями:

При 10 мол. % (6,37 масс. %) ZnS равновесная фаза над сплавом сульфидов при давлении 700 Па содержит 0,79 мол. % (1,28 масс. %) Cu_2S , при 1 мол. % (0,61 масс. %) ZnS в штейне - 27,71 мол. % (38,50 масс. %) Cu_2S .

Обращает на себя внимание наложение поля сосуществования жидкости и пара при давлении 700 Па на область твердых растворов и значительное уменьшение поля существования жидкой фазы, которое ограничено в этом случае концентрацией ~ 17 мол. % (11,1 масс. %) ZnS .

Вместе с тем, учитывая тот факт, что концентрация сульфида цинка в штейнах свинцовых заводов, как правило,

$$\Delta H_{Cu_2S-ZnS}^{смеш} = -99x_{Cu_2S}^4 + 209x_{Cu_2S}^3 - 236x_{Cu_2S}^2 + 126x_{Cu_2S}, \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{Cu_2S-ZnS}^{смеш} = -85,65x_{Cu_2S}^4 + 170,35x_{Cu_2S}^3 - 178,44x_{Cu_2S}^2 + 93,74x_{Cu_2S},$$

Дж/(моль·К),

$$\Delta H_{Cu_2S-ZnS}^{исп} = -8,0x_{Cu_2S}^3 + 108,15x_{Cu_2S}^2 - 52,89x_{Cu_2S} + 251,78, \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{Cu_2S-ZnS}^{исп} = 72,52x_{Cu_2S}^2 - 89,21x_{Cu_2S} + 134,13, \text{ Дж/(моль·К)}$$

Система $Cu_2S-Sb_2S_3$. В системе образуются два соединения: стибивиттихенит (Cu_3SbS_3) и халькостибит ($CuSbS_2$), практически не имеющие областей гомогенности, с температурой плавления 613 и 555 °С соответственно, образующие между собой и трисульфидом сурьмы квазибинарные диаграммы эвтектического типа с температурой эвтектического превращения 542 и 492 °С [44].

Определение величины давления и состава пара над сескви-сульфидом сурьмы выполнено в ряде исследований, в числе которых [45-50], и обобщено в монографиях [22, 40, 41]. Количество же работ посвященных термодинамическим исследованиям системы $Cu_2S-Sb_2S_3$ ограничено [2, 51]. При исследовании состава пара над жидким трисульфидом сурьмы установлено [47, 48] наличие молекул SbS , S_2 , Sb_2S_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_4 , Sb_3S_2 , Sb_3S_3 , Sb_3S_4 , Sb_4S_3 , Sb_4S_4 , Sb_4S_5 и других осколочных ионов.

Для определения границ фазового перехода жидкость пар использованы данные работ [2, 51]. В связи со сложным составом паровой фазы при расчете температур кипения сплавов использованы величины давления насыщенного пара сульфида сурьмы, найденные методом точек кипения [2, 49, 50], не требующим знания молекулярной массы пара.

Величины давления пара сульфида сурьмы над сплавами с сульфидом меди аппроксимированы зависимостью [52]:

$$\ln p_{Sb_2S_3} [Па] = (-9111x_{Sb_2S_3}^3 + 8826x_{Sb_2S_3}^2 + 9463x_{Sb_2S_3} - 26896) \cdot T^{-1} + 5,359x_{Sb_2S_3}^3 - 4,516x_{Sb_2S_3}^2 - 6,744x_{Sb_2S_3} + 29,79 + \ln x_{Sb_2S_3},$$

здесь: $x_{Sb_2S_3}$ - мольная доля сульфида сурьмы в сплаве.

Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема найдены коэффициенты активности и на основании их рассчитано давление пара Cu_2S в системе $Cu_2S-Sb_2S_3$:

$$\ln p_{Cu_2S} = (9111x_{Cu_2S}^3 - 32173x_{Cu_2S}^2 + 37232x_{Cu_2S} - 50086 - 218 \ln x_{Cu_2S}) \cdot T^{-1} - 5,359x_{Cu_2S}^3 + 19,599x_{Cu_2S}^2 - 23,423x_{Cu_2S} + 34,826 + 1,301 \ln x_{Cu_2S}$$

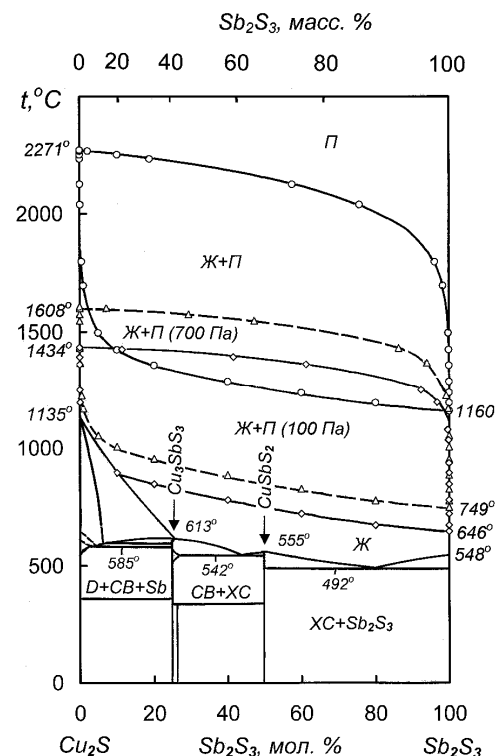


Рис. 2.3. Фазовая диаграмма системы $Cu_2S-Sb_2S_3$: D- дигенит; CB- стибивиттихенит (Cu_3SbS_3); XC- халькостибит ($CuSbS_2$).

при указанном содержании сульфида сурьмы в штейне концентрация Cu_2S в паре составляет 0,30 мол. % (0,14 масс. %) при 700 Па.

Следует ожидать практически полного выделения сульфида сурьмы в конденсат при дистилляции в вакууме.

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы сульфид меди - сульфид сурьмы для атмосферного давления и в вакууме (700 и 100 Па), рассчитанные на основании величин давления пара, приведены на рис. 2.3. Из анализа диаграммы вытекает, что форма границ области сосуществования жидких растворов и паровой фазы предполагает практически полное разделение системы на составляющие. Так при 1 мол. % (2,11 масс. %) Sb_2S_3 в конденсированной фазе, паровая фаза на 98,39 мол. % представлена паром сульфида сурьмы. Содержание сульфида меди в паре составляет 0,76 масс. %. Понижение давления улучшает полноту разделения:

Понижение давления значительно уменьшает область существования жидких штейнов по температуре. При давлении 700 Па и концентрации Sb_2S_3 в сплаве менее 5 мол. % (10,1 масс. %), кривая температуры кипения близка к линии ликвидуса, а при давлении 100 Па накладывается на гетерофазную область $Cu_2S+Ж$. В связи с этим, давление при технологической реализации процесса дистилляционного разделения штейна во избежание кристаллизации Cu_2S должно быть не менее 700 Па.

На основании зависимостей давления пара сульфидов сурьмы и меди определены парциальные и интегральные термодинамические константы испарения, а на основании активностей Cu_2S и Sb_2S_3 в сплаве – аналогичные характеристики смешения жидкой фазы. Численные значения функций приведены в табл. I.3, II.3, III.3 и IV.3 Приложения.

Значения величин интегральных энтальпий и энтропий смешения и испарения системы $Cu_2S-Sb_2S_3$ соответствуют зависимостям:

$$\Delta H_{Cu_2S-Sb_2S_3}^{смеш} = 35,78x_{Sb_2S_3}^3 + 40,62x_{Sb_2S_3}^2 - 76,40x_{Sb_2S_3}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cu_2S-Sb_2S_3}^{смеш} = -45,34x_{Sb_2S_3}^4 + 109,32x_{Sb_2S_3}^3 - 48,07x_{Sb_2S_3}^2 - 15,91x_{Sb_2S_3},$$

Дж/(моль · К)

$$\Delta H_{Cu_2S-Sb_2S_3}^{исп} = -35,42x_{Sb_2S_3}^3 - 41,37x_{Sb_2S_3}^2 - 74,56x_{Sb_2S_3} + 298,62,$$

кДж/моль

$$\Delta S_{Cu_2S-Sb_2S_3}^{исп} = 44,39x_{Sb_2S_3}^4 - 107,58x_{Sb_2S_3}^3 + 47,18x_{Sb_2S_3}^2 +$$

$$+ 1,39x_{Sb_2S_3} + 117,37, \text{ Дж/(моль · К)}$$

при условии: $x_{Sb_2S_3} = 1 - x_{Cu_2S}$.

Система FeS-PbS. Диаграмма состояния системы эвтектического типа [10] с температурой эвтектики 863 °С.

Определение давления пара сульфида свинца над жидкими сплавами сульфидов методом потока выполнено авторами исследования [19, 53, 54], состав и давление пара над жидким сульфидом свинца - в работах [20, 22, 23].

Термодинамическим исследованиям системы железо-сера посвящен ряд работ, в том числе [55-57], в которых определено давление диссоциации сульфида железа. Так, при 1500 К (1227 °С) парциальное

давление пара серы над эквимолярным раствором найдено равным 8,83 Па. Давления пара железа не зафиксировано до состава 52,6 ат. % железа и 47,4 ат. % серы. То есть, при расчете температуры кипения сплавов сульфидов железа и свинца за величину давления пара FeS может быть условно принята величина давления диссоциации серы.

При расчете границ фазового перехода жидкость-пар системы FeS-PbS использованы величины давления пара PbS, определенные в [19, 53]. Давление продуктов диссоциации FeS над сплавами найдено численным интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

Давление пара сульфидов свинца и железа над их сплавами соответствует зависимостям:

$$\ln p_{PbS} [Па] = (5054x_{PbS}^3 - 13063x_{PbS}^2 + 15213x_{PbS} - 34660) \cdot T^{-1} -$$

$$- 3,423x_{PbS}^3 + 8,681x_{PbS}^2 - 9,565x_{PbS} + 33,941 + \ln x_{PbS}$$

$$\ln p_{FeS} [Па] = (-5054x_{FeS}^3 + 9680x_{FeS}^2 - 8447x_{FeS} - 32319 + 4249 \ln x_{FeS}) \cdot T^{-1} +$$

$$+ 3,423x_{FeS}^3 - 6,722x_{FeS}^2 + 5,648x_{FeS} + 21,817 - 1,472 \ln x_{FeS}$$

При этом давление диссоциации FeS заимствовано из [58], рекомендованное [22], как наиболее достоверное.

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы сульфид железа - сульфид свинца: температура кипения сплавов и состав паровой фазы для атмосферного давления и в вакууме (700 Па) приведены на рис. 2.4.

При рассмотрении полной диаграммы состояния, включающей твердое жидкое и парообразное состояние системы, видно, что форма границ поля сосуществования жидких растворов и паровой фазы при низком давлении предполагает практически полное разделение системы на составляющие, так при 0,27 масс. % PbS в сплаве содержание труднолетучего сульфида FeS в паровой фазе составляет 0,86 масс. %.

Следует отметить, что при давлении 700 Па (около 5 мм рт.ст.) и концентрации сульфида свинца в расплаве в интервале ~ 40÷3 масс. % (20-1 мол. %) дистилляция будет сопровождаться кристаллизацией FeS из двухкомпонентного сплава, но с сохранением постоянства состава жидкой фазы, соответствующего точке пересечения кривой температуры кипения линии ликвидуса системы.

Кристаллизацию сульфида железа из расплава можно предотвратить повышением температуры процесса дистилляции, что, в свою очередь, осуществимо при повышении технологического давления до ~ 1,5 кПа (11 мм рт. ст.).

Численные значения термодинамических функций смешения и испарения сплавов системы FeS-PbS приведены в табл. I.4, II.4, III.4 и IV.4 Приложения. Значения интегральных энтальпий и энтропий смешения и испарения соответствуют зависимостям, где концентрация сульфида свинца в уравнениях выражена в мольных долях:

$$\Delta S_{FeS-PbS}^{смеш} = 7,286x_{PbS}^4 + 1,596x_{PbS}^3 - 1,693x_{PbS}^2 - 7,294x_{PbS}, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\Delta H_{FeS-PbS}^{смеш} = 78,61x_{PbS}^4 - 126,77x_{PbS}^3 + 144,72x_{PbS}^2 - 66,56x_{PbS}, \text{ кДж}/\text{моль}$$

$$\Delta S_{FeS-PbS}^{исп} = -15,64x_{PbS}^3 + 9,78x_{PbS}^2 + 51,33x_{PbS} + 105,09, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\Delta H_{FeS-PbS}^{исп} = -26,03x_{PbS}^3 - 23,75x_{PbS}^2 - 22,42x_{PbS} + 300,48, \text{ кДж}/\text{моль}$$

Система FeS-ZnS. Диаграмма состояния системы эвтектического типа [10] с температурой эвтектики 1180 °С.

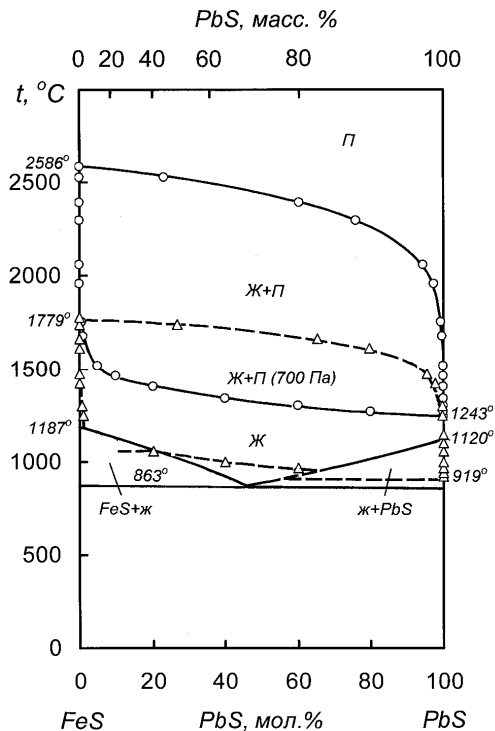


Рис. 2.4. Фазовая диаграмма системы FeS-PbS

Определение давления пара сульфида цинка над жидкими сплавами с сульфидом железа выполнено авторами [38, 42, 59], состав и давление пара над сульфидом цинка найдены в работах [20, 22, 27-34].

Авторами [38] методом точки росы определено давление пара и активность ZnS при температурах 1200-1250 °С и установлено значительное положительное отклонение от закона Рауля. Коэффициент активности найден равным 4-6. Кристаллизация сульфида цинка из расплава, о которой судили по равенству термодинамической активности единицы, начиналась при концентрации 23 и 25 мол. % ZnS для температур, указанных выше.

Нестеровым В.Н. и Пономаревым В.Д. [42, 59] методом потока определено давление пара сульфида цинка над его сплавами с сульфидом железа во всем интервале концентраций системы при температурах 1000-1400 °С. Данные, полученные в результате исследований, близки к данным работы [38]. Следует отметить, что при температуре 1400°C поле жидких растворов в соответствии с диаграммой состояния [10] ограничено концентрацией ~20 масс. % ZnS. То есть, большая часть исследований по определению давления пара относится к гетерофазной системе Ж+ ZnS.

В этой связи, при расчете границ фазового перехода жидкость-пар системы FeS-ZnS использованы величины давления пара ZnS, определенные [42, 59], только для области жидких растворов в интервале концентраций 0 - 20 мол. % ZnS и 100 - 80 мол. % FeS. Давление продуктов диссоциации FeS над сплавами найдено численным интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

Давление пара сульфидов цинка и железа над их сплавами, в этом случае, соответствует зависимостям:

$$\ln p_{ZnS} [Па] = (-4521x_{ZnS}^3 + 17544x_{ZnS}^2 - 16282x_{ZnS} - 27024) \cdot T^{-1} - 24,871x_{ZnS}^3 + 22,561x_{ZnS}^2 + 2,303x_{ZnS} + 27,665 + \ln x_{ZnS}$$

$$\ln p_{FeS} [Па] = (4521x_{FeS}^3 - 2800x_{FeS}^2 - 13205x_{FeS} - 24656 + 5243 \ln x_{FeS}) \cdot T^{-1} + 24,871x_{FeS}^3 - 89,359x_{FeS}^2 + 131,292x_{FeS} - 42,638 - 26,188 \ln x_{FeS}$$

Давление диссоциации FeS заимствовано из [58].

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы сульфид железа - сульфид цинка: температура кипения сплавов и состав паровой фазы для атмосферного давления и в вакууме (700 Па) нанесены на диаграмму состояния [10] рис. 2.5.

На диаграмме состояния видно, что область сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении, накладывается на поле ж+ZnS. То есть температура плавления сернистого цинка выше температуры кипения его при атмосферном давлении для составов ZnS-края диаграммы состояния.

При понижении давления до 700 Па поле сосуществования жидкости и пара также накладывается на гетерофазную область ж+ZnS, а кривая температуры кипения размещена ниже эвтектической.

Во избежание испарения, совмещенного с кристаллизацией сульфида цинка из сплава его с сульфидом железа, процесс дистилляции до концентрации 5,5 масс. % ZnS в исходном сплаве необходимо вести при давлении более 900 Па, до ~ 11 масс. % - более 1,5 кПа.

В целом положение границ области сосуществования жидких растворов и паровой фазы при низком давлении не предполагает затруднений при дистилляционном разделении системы на составляющие, кроме ограничения величины технологического давления.

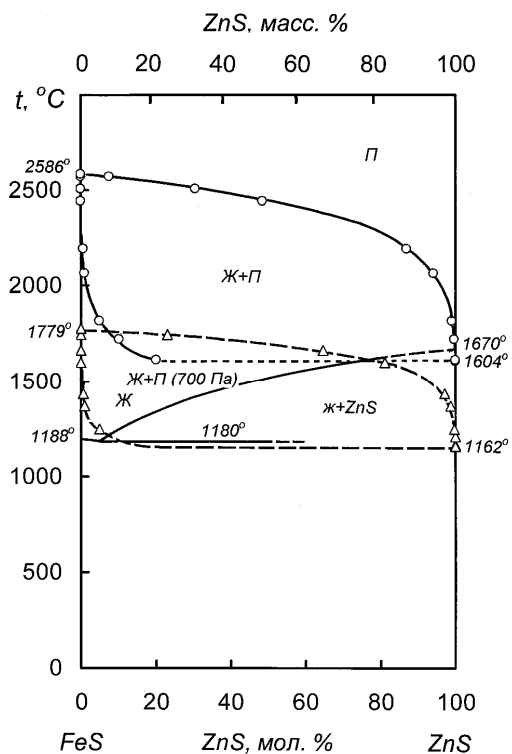


Рис. 2.5. Фазовая диаграмма системы FeS-ZnS

Численные значения термодинамических констант смешения и испарения для сплавов сульфида цинка (0-20 мол. %) с сульфидом железа (100-80 мол. %) приведены в табл. I.5, II.5, III.5 и IV.5 Приложения. Значения интегральных энтальпии и энтропии смешения и испарения системы FeS-ZnS соответствуют зависимостям:

$$\Delta S_{FeS-ZnS}^{смеш} = 222,42x_{ZnS}^3 - 159,22x_{ZnS}^2 + 39,32x_{ZnS}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{FeS-ZnS}^{смеш} = -59,77x_{ZnS}^2 + 26,579x_{ZnS}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{FeS-ZnS}^{исп} = 94,45x_{ZnS}^2 - 6,02x_{ZnS} + 105,09, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{FeS-ZnS}^{исп} = -8429,6x_{ZnS}^3 + 1846,3x_{ZnS}^2 - 158,49x_{ZnS} + 300,48, \text{ кДж/моль}$$

Здесь x_{ZnS} концентрация сульфида цинка в мольных долях.

Система FeS-Sb₂S₃. Диаграмма состояния системы не построена. Изучением системы Sb₂S₃-FeS занимались авторы работы [60]. Ими методом ДТА, рентгеноструктурного, минералогепетрографического и химического анализов, определением вязкости расплавов установлено отсутствие каких-либо соединений.

Сведения о термодинамических исследованиях системы сульфид железа - сесквисульфид сурьмы единичны [2, 61]. Авторами методом потока определено давления пара трехсернистой сурьмы, полученной трехкратной перегонкой природного антимонита при 600-620°C, над сплавами с сульфидом железа при 800-1200 °C в интервале концентраций 1,63 - 57,65 мол. % (5,94 - 84,03 масс. %) Sb₂S₃.

Данные этого исследования (активности сульфида сурьмы в сплаве) использованы для расчета границ фазового перехода жидкость-пар. С учетом сложного состава пара над сульфидом сурьмы использованы величины суммарного давления пара Sb₂S₃, определенные методом точек кипения.

Величины давления пара сульфида сурьмы, найденные таким образом, над сплавами с FeS аппроксимированы полиномом:

$$\ln p_{Sb_2S_3} [Па] = (65890x_{Sb_2S_3}^4 - 175420x_{Sb_2S_3}^3 + 166259x_{Sb_2S_3}^2 - 69782x_{Sb_2S_3} - 4665) \cdot T^{-1} + -46,863x_{Sb_2S_3}^4 + 124,3x_{Sb_2S_3}^3 - 116,61x_{Sb_2S_3}^2 + 47,803x_{Sb_2S_3} + 15,259 + \ln x_{Sb_2S_3},$$

здесь: $x_{Sb_2S_3}$ - мольная доля сульфида сурьмы в сплаве.

Давление пара сульфида железа соответствует выражению:

$$\ln p_{FeS} [Па] = (65890x_{FeS}^4 - 175993x_{FeS}^3 + 167549x_{FeS}^2 - 70714x_{FeS} - 22872 + 36 \ln x_{FeS}) \cdot T^{-1} + -46,863x_{FeS}^4 + 125,63x_{FeS}^3 - 119,616x_{FeS}^2 + 49,745x_{FeS} + +15,264 + 1,031 \ln x_{FeS}.$$

Границы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы для атмосферного давления и в вакууме (700 и 100 Па) отображены на рис. 2.6, где указаны температуры плавления сульфида сурьмы (548 °С) и сульфида железа – 1188 °С.

Учитывая большую разницу в температурах плавления сульфидов и отсутствие линии ликвидуса FeS-края диаграммы, температуру кипения растворов при низком давлении рассчитывали до концентрации 40 мол. % (72,04 масс. %) Sb_2S_3 в сплаве, а состав паровой фазы - для растворов, температура кипения которых выше температуры плавления сульфида железа.

Положение границ поля сосуществования жидких растворов и паровой фазы в среднем вакууме позволяет прогнозировать возможность практически полного разделения жидких растворов на составляющие их сульфиды. Так, при 100 Па и содержании сульфида сурьмы в расплаве 0,39 масс. % концентрация его в паровой фазе превышает 99,9 масс. %.

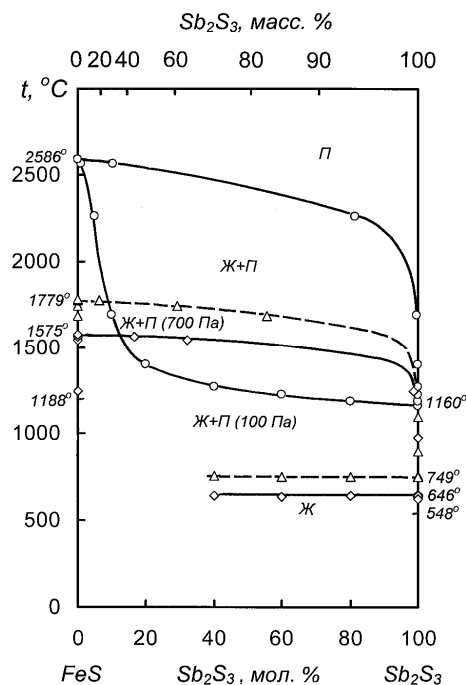


Рис. 2.6. Фазовый переход жидкость-пар в системе FeS- Sb_2S_3

Возможные затруднения могут возникнуть в случае понижения температуры кипения растворов менее температуры ликвидуса, что может быть устранено повышением технологического давления.

Величины констант смешения и испарения приведены в табл. I.6, II.6, III.6 и IV.6 Приложения. Значения интегральных энтальпий и энтропий смешения и испарения системы FeS- Sb_2S_3 соответствуют зависимостям:

$$\Delta H_{FeS-Sb_2S_3}^{смеш} = -181,89x_{Sb_2S_3}^4 + 363,03x_{Sb_2S_3}^3 - 289,6x_{Sb_2S_3}^2 + 108,46x_{Sb_2S_3},$$

кДж/моль

$$\Delta S_{FeS-Sb_2S_3}^{смеш} = -169,29x_{Sb_2S_3}^4 + 335,54x_{Sb_2S_3}^3 - 270,64x_{Sb_2S_3}^2 + 104,39x_{Sb_2S_3}$$

Дж/(моль · К)

$$\Delta H_{FeS-Sb_2S_3}^{исп} = -7,49x_{Sb_2S_3}^3 + 79,66x_{Sb_2S_3}^2 - 225,34x_{Sb_2S_3} + 300,48,$$

кДж/моль

$$\Delta S_{FeS-Sb_2S_3}^{исп} = 168,93x_{Sb_2S_3}^4 - 334,69x_{Sb_2S_3}^3 + 270,01x_{Sb_2S_3}^2 + -106,55x_{Sb_2S_3} + 105,09, \text{ Дж/(моль · К)}$$

$x_{Sb_2S_3}$ - мольная доля сульфида сурьмы в расплаве.

Система PbS- Sb_2S_3 . В системе сульфид свинца - сульфид сурьмы образуются одно соединение $2PbS \cdot Sb_2S_3$, дающее с сульфидом сурьмы эвтектику, плавящуюся при 420 °С [62].

Определению давления пара трехсернистой сурьмы методом струи над ее расплавами с сульфидом свинца посвящена работа [63]. Исследование выполнено с шестью сплавами в интервале концентраций 10,6-74,0 мол. % (14,5 - 79,9 масс. %) Sb_2S_3 при температурах 750-925 °С.

При расчете температуры кипения и состава паровой фазы над растворами использованы величины термодинамической активности сульфида сурьмы работы [63], давления пара сесквисульфида сурьмы и сульфида свинца заимствованы из [2] и [20-22] соответственно.

Давление пара сульфида сурьмы над сплавами с PbS, найденное таким образом, описывается уравнением:

$$\ln p_{Sb_2S_3} [Па] = (-57189x_{Sb_2S_3}^4 + 16956x_{Sb_2S_3}^3 - 182662x_{Sb_2S_3}^2 - +85003x_{Sb_2S_3} - 32466) \cdot T^{-1} +$$

$$+ 76,869x_{Sb_2S_3}^4 - 207,27x_{Sb_2S_3}^3 + 201,45x_{Sb_2S_3}^2 - 83,688x_{Sb_2S_3} + 36,528 + \ln x_{Sb_2S_3}$$

Давление пара сульфида свинца:

$$\ln p_{PbS} [Па] = (-57189x_{PbS}^4 + 135412x_{PbS}^3 - 105748x_{PbS}^2 + 34305x_{PbS} - 34236 - 289 \ln x_{PbS}) \cdot T^{-1} + 76,869x_{PbS}^4 - 202,698x_{PbS}^3 + 190,163x_{PbS}^2 - 84,586x_{PbS} + 49,886 + 5,878 \ln x_{PbS}$$

Здесь: $x_{Sb_2S_3}$ и x_{PbS} - мольные доли Sb_2S_3 и PbS в сплаве.

Температура кипения сплавов и состав паровой фазы для атмосферного давления и в вакууме (700 и 100 Па) нанесены на диаграмму состояния [62] на рис. 2.7.

Границы фазового перехода жидкость пар при низком давлении PbS -края диаграммы не рассчитаны вследствие наложения полей сосуществования расплавов и паровой фазы на поле $(PbS)+ж$ диаграммы состояния и отсутствия данных о величине давления пара твердого раствора сульфида сурьмы в сульфиде свинца (PbS).

Поле сосуществования жидкой и паровой фаз при атмосферном давлении практически вырождено, что свидетельствует о невозможности дистилляционного разделения расплава на составляющие сульфиды. Понижение давления несколько увеличивает поля $Ж+П$ по температуре, однако значительное обогащение паровой фазы сульфи-

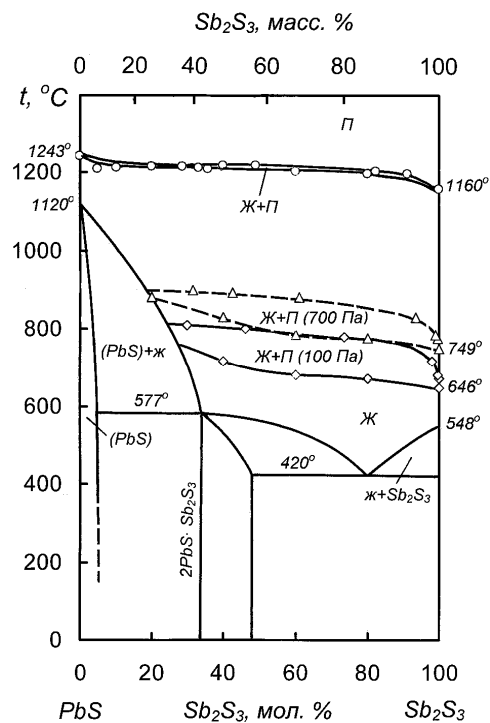


Рис. 2.7. Фазовая диаграмма системы $PbS-Sb_2S_3$

дом сурьмы возможно лишь для сплавов Sb_2S_3 -края диаграммы состояния, что не соответствует реальным составам штейнов.

Рассчитанные на основании активностей и величины давления пара термодинамические константы приведены в табл. I.7, II.7, III.7 и IV.7 Приложения.

Значения интегральных функций (энтальпий и энтропий) смешения и испарения системы $PbS-Sb_2S_3$ для области существования жидких растворов соответствуют зависимостям:

$$\Delta H_{PbS-Sb_2S_3}^{смеш} = 152,55x_{PbS}^4 - 230,51x_{PbS}^3 + 125,35x_{PbS}^2 - 47,39x_{PbS}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{PbS-Sb_2S_3}^{смеш} = 75,181x_{PbS}^4 - 72,531x_{PbS}^3 - 18,111x_{PbS}^2 + 15,461x_{PbS}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta H_{PbS-Sb_2S_3}^{исп} = -66,476x_{PbS}^3 + 50,725x_{PbS}^2 + 96,718x_{PbS} + 147,31, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{PbS-Sb_2S_3}^{исп} = -73,457x_{PbS}^3 + 104,76x_{PbS}^2 + 17,516x_{PbS} + 102,79, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Система $Pb-PbS$. В системе свинец-сера установлено образование одного соединения PbS , которое плавится конгруэнтно при 1118°C [64]. Моносουλфид свинца обладает очень узкой областью гомогенности: избыток серы и свинца в PbS не превышает $3 \cdot 10^{-4}$ ат/моль [65]. При температуре 800°C в интервале концентраций 0,707-0,989 ат. долей селена осуществляется монотектическое превращение. В квазибинарной системе $Pb-PbS$ расслоение отсутствует [66, 67], эвтектика вырождена.

Определением величин давления пара сульфида свинца и состава пара занималось значительное число исследователей [15, 18, 23, 68-70] результаты работ которых подробно обобщены в [22, 41]. Диссоциация сульфида свинца в паровой фазе при 954°C (1227 K) составляет по данным [23] 7,0 %, при 900°C (1173 K) – 3,9%. То есть PbS переходит в паровую фазу практически без разложения.

В связи с малой шириной поля жидких растворов $Pb-PbS$ (по концентрации) при температурах ниже 1000°C границы фазового перехода жидкость-пар рассчитаны приближенно в предположении существования предельно разбавленных растворов. Давление пара твердого сульфида свинца заимствовано из [41]:

$$\ln p_{PbS_{ж\ell}} [Па] = 28,919 - 26673 \cdot T^{-1}, \quad p_{PbS_{ж\ell}} \quad - \quad \text{из} \quad [22]:$$

$$\ln p_{PbS_{ж\ell}} [Па] = 29,634 - 27456 \cdot T^{-1}.$$

Эти зависимости использованы нами для расчета границ фазового перехода жидкость-пар в системе свинец-сульфид свинца. Сульфид свинца принят конгруэнтно испаряющимся.

Поля сосуществования жидкости и пара в вакууме нанесены на диаграмму состояния свинец-сульфид свинца (рис. 2.8).

При понижении давления до 700 Па область сосуществования жидкости и пара накладывается на поле $Ж+PbS$. При пересечении кривой температуры кипения линии ликвидуса из раствора кристаллизуется сульфид свинца, активность которого принята равной единице. То есть к сумме парциальных давлений жидких свинца и сульфида свинца добавилось давление пара кристаллического PbS , что нашло выражение в скачкообразном понижении температуры кипения в двухфазной области $Ж+PbS$.

Форма границ фазового равновесия жидкость-пар свидетельствует о трудности разделения системы свинец-сульфид свинца на составляющие дистилляцией PbS , при которой будет наблюдаться обогащение паровой фазы сульфидом. Для достижения высокой степени разделения потребуется несколько операций испарение – конденсация. То есть, в процессе дистилляционного разделения штейнов в паровой фазе будут присутствовать элементный свинец и его сульфид.

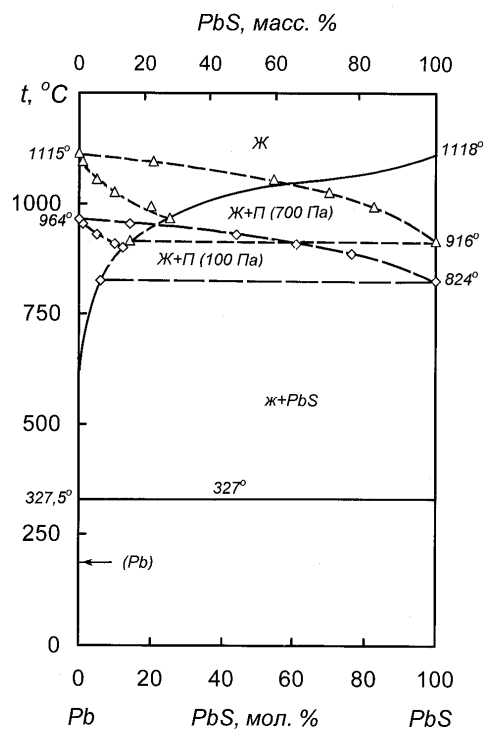


Рис. 2.8. Фазовая диаграмма Pb-PbS

Система $Cu_2S-FeS-PbS$. Диаграмма состояния тройной системы сульфид меди - сульфид железа - сульфид свинца не построена.

Определение давления пара сульфида свинца над заводскими многокомпонентными штейновыми расплавами (разных заводов) выполнено авторами [15]. Штейны содержали, масс. %: меди – 36,6-38; свинца – 7,5-20,9; цинка – 10,4-20,9; железа 10,9-17,4; серы – 23,1-26,5. Исследование проведено при температурах 1000-1200 °С. Давление PbS над штейнами составило значительную величину 55-3770 Па (0,4-28,3 мм рт.ст.) и ожидаемо оказалось меньше, чем над чистым сульфидом свинца. На основании фазового состава конденсата авторами сделан вывод о том, что при содержании свинца в штейнах менее 10 масс. % последний переходит в конденсат в виде металла. Это вызывает сомнение, обусловленное тем, что количество металлического свинца в составе штейнов авторами не установлено.

Позднее в работе [16] на основании величин давления пара при температурах 1150-1250 °С определены активности PbS для тройных сплавов $Cu_2S-FeS-PbS$ при соотношении $Cu_2S/FeS=3:1, 1:1$ и $1:3$ во всем интервале концентраций сульфида свинца. Определены и нанесены на поле концентрационного треугольника изоактивности сульфида свинца. Отклонение системы от идеальной найдено незначительным. Данные оказались близки к результатам обширного исследования выполненного Шендяпиным А.С., Исаковой Р.А. и Нестеровым В.Н. [19, 54, 71]. Авторами методом потока определено давление пара PbS при температурах 1000-1200 °С для пяти разрезов концентрационного треугольника системы при соотношении массовых долей Cu_2S/FeS в сплаве, равном 0,18; 0,53; 1; 1,86 и 5,56. Нанесенные на поле концентрационного треугольника изобары (при 1100 и 1200 °С) свидетельствуют о монотонном незначительном понижении давления PbS с увеличением концентрации сульфида меди в расплаве от граничной системы $FeS-PbS$ для всех разрезов и заметным для системы Cu_2S-PbS .

Последнее не подтверждается данными авторов [16] и возможно связано с плохой воспроизводимостью экспериментов, выполненных в разное время.

Для получения технологической информации о возможности дистилляционного разделения системы экспериментальные данные об активностях сульфида свинца для граничных систем FeS-PbS и Cu₂S-PbS, а также разрезов тройной системы совмещены на рис. 2.9.

Наблюдается отрицательное отклонение системы от идеальной для всех составов системы Cu₂S-FeS-PbS. Величины активностей всех разрезов с некоторым отличием граничной системы Cu₂S-PbS в пределах ошибки эксперимента совпадают друг с другом. Это делает возможным распространить вывод о вероятности выделения сульфида свинца на все составы расплавов Cu₂S-FeS-PbS. То есть, разделение сульфидов свинца, меди и железа дистилляцией в вакууме не предполагает затруднений, но с ограничением минимума технологического давления 1,5 кПа. Последняя величина может быть пересмотрена в меньшую сторону вследствие предполагаемого наличия тройной эвтектики и некоторого понижения температуры плавления сплавов вблизи FeS-ребра диаграммы состояния.

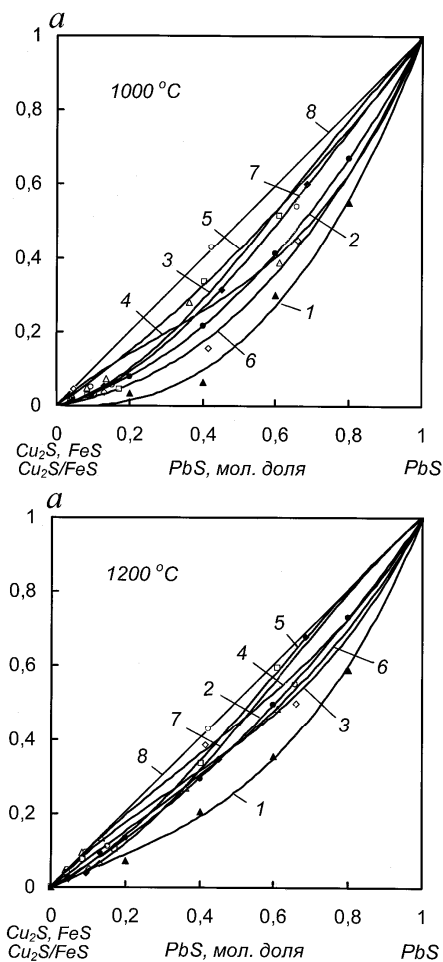


Рис. 2.9. Активность PbS в системе Cu₂S-FeS-PbS для сечений: 1- Cu₂S-PbS; 2 - FeS-PbS; 3 - Cu₂S/FeS (0,18)- PbS; 4 - Cu₂S/FeS (0,53)- PbS; 5 - Cu₂S/FeS (1)- PbS; 6 - Cu₂S/FeS (1,86)- PbS; 7 - Cu₂S/FeS (5,56)- PbS. 8 – идеальный раствор.

Система Cu₂S-FeS-ZnS. Диаграмма состояния тройной системы сульфид меди - сульфид железа - сульфид цинка не построена.

Термодинамическим исследованиям посвящено несколько работ. Авторами [72] при 1200 °С определено давление пара сульфида цинка над пробами штейна, отобранными из конвертера по ходу конвертирования. Содержание меди в них изменялось в пределах, масс. %: 42,8-76,1; железа – 20-3,3; цинка 6,6-2,8. Давление пара сульфида цинка изменялось в пределах 230-200 Па (1,71-1,48 мм рт.ст.), активность – 0,35-0,30.

В работе [38] термодинамику системы Cu₂S-ZnS-FeS изучали при 1200- 1250 °С. Отмечено сильное положительное отклонение от закона Рауля. На основании активностей сульфида цинка в штейнах определены величины энтальпии, энтропии и свободной энергии смешения.

Ранее подробное исследование тройной системы Cu₂S-ZnS-FeS выполнено в работах [71, 73]. Определено давление пара при температурах 1200-1400 °С для трех сечений концентрационного треугольника (Cu₂S/FeS=0,36; 1; 2,75 масс. долей), концентрация ZnS в которых изменялась в пределах 11-89 мол. %. Концентрационный интервал охватывал как область существования жидких растворов, так и поле существования жидких растворов и твердой фазы, образующейся в результате кристаллизации ZnS из расплава. Это нашло отражение на зависимости давления пара от состава в изотермических условиях – появлению кристаллов соответствует излом кривой, представляющей собой в двухфазной области прямую линию, параллельную оси концентрации. Последнее позволило найти проекции линии ликвидуса на поле концентрационного треугольника при соответствующих температурах (рис. 2.10).

Видно, что при 1200 °С (примерной температуре дистилляционного процесса) большую часть изотермического сечения диаграммы занимает двух фаза область *ж*+ZnS, что повлияет на результаты разделения системы испарением (сублимацией) сульфида цинка.

Для получения технологической информации и суждения о возможности дистилляционного разделения системы экспериментальные данные исследования [73] об активностях сульфида цинка для граничных систем FeS-ZnS и Cu₂S-ZnS, а также сечений концентрационного треугольника для указанных выше соотношений сульфидов меди

и железа тройной системы, совмещены на рис. 2.11.

Необходимо отметить весьма большой разброс экспериментальных данных, что часто наблюдается при исследовании халькогенидных систем [41]. Отмечено сильное положительное отклонение системы от идеальной для всех составов системы Cu_2S - FeS - ZnS . Величины активностей ZnS всех разрезов концентрационного треугольника в пределах ошибки эксперимента совпадают друг с другом. Это делает возможным распространить выводы о вероятности выделения сульфида цинка на все составы расплавов Cu_2S - FeS - ZnS . То есть, разделение жидких растворов сульфидов цинка, меди и железа (в пределах их существования) дистилляцией в вакууме не предполагает затруднений. Явление кристаллизации сульфида цинка из растворов при содержании его более ~20 % предполагает совмещение процессов испарения

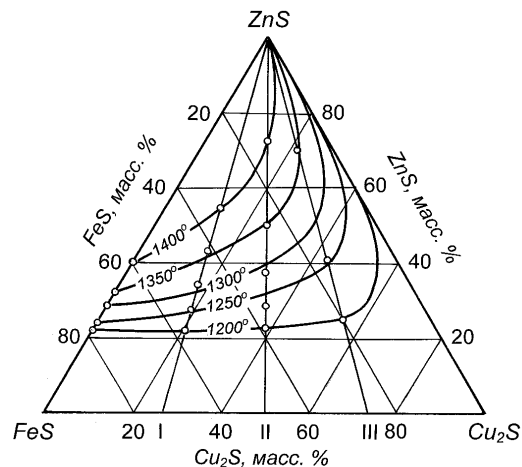


Рис. 2.10. Проекция линии ликвидуса в системе Cu_2S - FeS - ZnS при 1200-1400°C

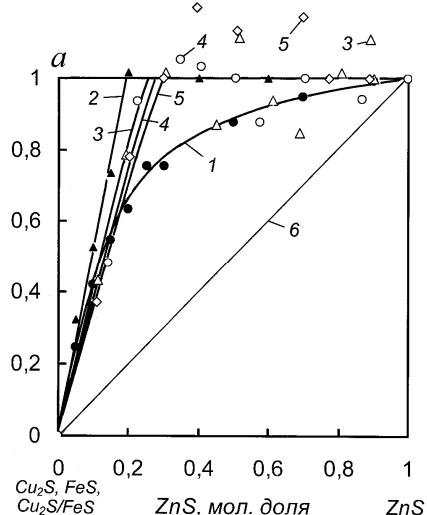


Рис. 2.11. Активность ZnS при 1200°C в системе Cu_2S - FeS - ZnS для сечений: 1- Cu_2S - ZnS ; 2 - FeS - ZnS ; 3 - $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$ (0,36)- ZnS ; 4 - $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$ (1)- ZnS ; 5 - $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$ (2,75)- ZnS ; 6— идеальный раствор.

и сублимации. Однако, учитывая значительную величину давления пара над твердым ZnS разделение системы переводом последнего в паровую фазу может быть реализовано при температурах около 1200°C и для гетерогенной системы.

Система Cu_2S - FeS - Sb_2S_3 . Диаграмма состояния тройной системы сульфид меди - сульфид железа - сесквисульфид сурьмы не построена. Термодинамические исследования системы ограничены работами [2, 74]. Авторами [74] при 800-1200 °C методом потока определено давление пара сульфида сурьмы над сплавами тройной системы для сечений концентрационного треугольника с отношением $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$, равным 0,18; 0,54 и 1 масс. долей.

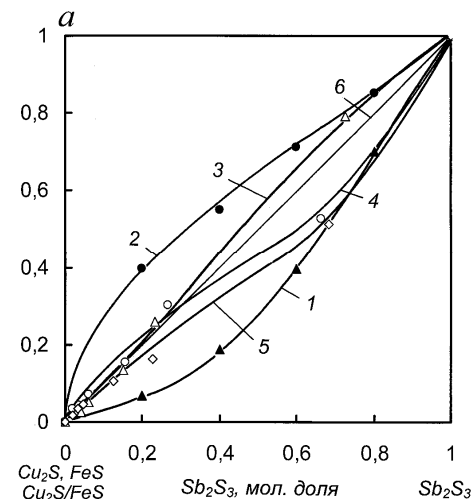


Рис. 2.12. Активность Sb_2S_3 при 1000°C в системе Cu_2S - FeS - Sb_2S_3 для сечений: 1- Cu_2S - Sb_2S_3 ; 2 - FeS - Sb_2S_3 ; 3 - $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$ (0,18)- Sb_2S_3 ; 4 - $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$ (0,54)- Sb_2S_3 ; 5 - $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$ (1)- Sb_2S_3 ; 6— идеальный раствор.

Принимая во внимание большое различие в величинах давления пара сульфида сурьмы над растворами, по сравнению с сульфидами меди и железа, следует предполагать отсутствие затруднений при дис-

тилляционном выделении Sb_2S_3 в паровую фазу и, в конечном итоге, в сульфидный конденсат.

* * *

При анализе построенных полных диаграмм состояния рассмотренных сульфидных систем при низком давлении видно, что сульфиды, присутствующие в штейнах, можно разделить на две группы: летучие в форвакууме при температуре 1000-1200 °С сульфид свинца, сульфид цинка, сульфид сурьмы и нелетучие – сульфиды меди и железа. Металлический свинец, присутствующий в медно-свинцовых штейнах, будет также представлен в паровой фазе, однако в меньших по сравнению с сульфидом количествах.

Технологические затруднения могут быть обусловлены кристаллизацией летучих сульфидов из расплава. Однако значительно большее их давление пара над кристаллической фазой, по сравнению с величинами давления пара над жидкими Cu_2S и FeS предполагает совместные дистилляционный и сублимационный процессы, способствующие обеднению исходного полиметаллического штейна летучими сульфидами.

2.2 Кинетика испарения сульфидов металлов, присутствующих в полиметаллических штейнах

Одним из основных технологических параметров производственных процессов является их интенсивность, обусловленная в данном случае скоростью перевода летучих составляющих в паровую фазу.

Скорость испарения сульфидов металлов при атмосферном давлении определена в широком интервале температур и в различных газовых средах [75 - 81].

Авторами [75] изучено улетучивание сульфидов германия (GeS и GeS_2) при температурах до 600 °С в атмосфере аргона, диоксида углерода и водорода и установлена зависимость скорости сублимации сульфидов от состава газовой фазы. Максимальная убыль массы моносulfида германия определена в атмосфере аргона, минимальная – водорода. Изменение скорости улетучивания в среде различных газов объяснено не только их взаимодействием с паром сульфидов, но и

молекулярно-кинетическими свойствами пара исследуемого вещества и газа-среды.

Трудности возгонки сульфида цинка в высокотемпературных процессах переработки сульфидного полиметаллического сырья обусловили постановку исследования летучести ZnS в атмосфере аргона, оксида и диоксида углерода при температурах 1200-1500 °С. Установлено, что заметная сублимация сульфида цинка наблюдается начиная с 1200 °С. Наибольшая скорость возгонки ZnS наблюдается в атмосфере оксида углерода и достигает величины $9,19 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 1500 °С. В атмосфере диоксида углерода выше температуры 1400 °С скорость отгонки снижается по сравнению с таковой в аргоне.

Определению скорости улетучивания сульфида цинка методом непрерывного взвешивания навески применительно к условиям высокотемпературных процессов (1250-1500 °С) переработки цинксодержащего сырья в распыленном состоянии посвящена работа [77]. Повышение температуры в указанном интервале приводит к увеличению скорости сублимации от $2,22 \cdot 10^{-4}$ до $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Установлено также, что скорость сублимации пропорциональна геометрической площади поверхности навески, обращенной к паровой фазе.

Тумаревым А.С. и Филиной Л.Н. [78] изучена кинетика возгонки моносulfида олова (SnS) при температурах 650-975 °С в атмосфере аргона и установлено, что процесс сублимации с заметной скоростью начинается намного ниже его температуры плавления и достигает величины $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 975 °С.

Авторами [79] определена скорость улетучивания сульфида свинца в температурном интервале 900-1400 °С при давлении аргона, оксида и диоксида углерода, сернистого ангидрида, равном одной атмосфере. Найдено, что в слабоокислительной атмосфере сульфид свинца улетучивается интенсивнее, чем в атмосфере аргона и оксида углерода. В смеси аргона и диоксида углерода скорость испарения увеличивается с повышением в смеси газов концентрации последнего и достигает максимальной величины в среде чистого CO_2 .

В исследовании [80] методом непрерывного взвешивания в атмосфере аргона, оксида и диоксида углерода, водорода и сернистого газа при температурах 1000-1400 °С определена скорость улетучивания сульфида кадмия. Показано ускорение процесса, как в восстановительной (CO и H_2), так и в слабоокислительной атмосфере (CO_2 и SO_2) по сравнению с таковым в среде аргона. Причем с повышением

температуры разница в скоростях процесса, определенных в разных газах, уменьшается.

Целенаправленная работа по извлечению сульфидов цинка и свинца из сульфидных расплавов выполнена авторами [81]. Кинетику испарения изучали методом непрерывного взвешивания в атмосфере аргона при 1100-1250 °С. Для исследования использовали синтезированные сульфиды ZnS, PbS и штейны на основе FeS Cu₂S с концентрацией до 15 масс. % сульфида цинка или сульфида свинца, и штейн шахтной печи, содержащий, масс. %: 3,51 – цинка; 44,86 – железа; 19,92 – меди; 25,1 – серы; 5 – прочих. В качестве объекта исследования использована также богатая масса конвертера пироселекции, имеющая в своем составе, масс. %: 10,68 – цинка; 10,16 железа; 63,08 меди и 16 – серы. В результате экспериментов рассмотрено поведение компонентов сульфидного расплава и установлено, что испарение ZnS и PbS из бедных по меди расплавов протекает в 2-5 раз быстрее. Авторами высказано мнение о том, что наряду с испарением сульфида свинца происходит его диссоциация, вследствие чего ухудшается переход в паровую фазу. Оптимальной для выделения сульфида свинца является температура 1100 °С.

Исследованию сублимации твердых сульфидов цветных и редких металлов в вакууме посвящен ряд работ [82 - 86].

Сосновский Г.Н. и Абдеев М.А. методом непрерывного взвешивания определяли скорость возгонки сульфида (GeS) и дисульфида германия (GeS₂) в вакууме [(2,7-6,7)·10⁻² Па] при 400-550 °С и 550-675 °С соответственно. Ими установлено, что скорость сублимации GeS достигает величины 8,5·10⁻³ кг·м⁻²·с⁻¹ при 550 °С, а GeS₂ - 8,2·10⁻³ кг·м⁻²·с⁻¹ при 675 °С, что может играть существенную роль в пирометаллургических переделах.

Изучением поведения сульфидов висмута и сурьмы при возгонке в вакууме занимались в исследовании [83]. Авторами при температурах 450-650 °С для Bi₂S₃ и 350-520 °С для Sb₂S₃ определена «ориентировочная» скорость испарения, составившая при максимальных температурах в указанных интервалах величины 1,18·10⁻⁷ кг·с⁻¹ и 6,64·10⁻⁸ кг·с⁻¹ безотносительно к размеру поверхности испарения.

Исаковой Р.А. с сотрудниками [84, 85] методом непрерывного взвешивания определена скорость возгонки целого ряда твердых сульфидов цветных и редких металлов (As₂S₃, HgS, GeS, Sb₂S₃, Tl₂S, SnS, PbS, Bi₂S₃, CdS, In₂S, In₂S₃, ZnS) в зависимости от температуры,

остаточного давления, дисперсности, высоты слоя, присутствия нелетучих и летучих сульфидов, а также пустой породы (SiO₂). В результате экспериментов найдены зависимости скорости испарения (v) указанных сульфидов от температуры, описываемые уравнением Аррениуса, и величины давления (p) пара, отображающимися линейно в координатах $\lg v \cdot p^{-0,5}$.

В работе [86] при исследовании процесса вакуумной сублимации сульфидов цинка и свинца при температурах 950-1070 °С и 750-900 °С соответственно показано постоянство скорости испарения PbS и ZnS во времени, что свидетельствует об отсутствии диффузионных затруднений отводу пара при низком давлении.

Несколько позже данные работ по изучению скорости сублимации сульфидов в вакууме обобщены в монографии [71].

Количество работ, посвященных изучению кинетики испарения жидких сульфидов цветных металлов из штейновых расплавов, весьма ограничено [87, 2, 19, 71].

В работах [87, 19] подробно изучена скорость испарения сульфида свинца из синтетических и промышленных штейнов в зависимости от различных технологических параметров: температуры процесса, давления, высоты слоя расплава, содержания летучего компонента в сплаве.

Было найдено [71], что с повышением температуры с 1100 до 1250 °С интенсивность перевода сульфидов в паровую фазу возрастает пропорционально давлению насыщенного пара, причем скорость испарения PbS на порядок выше, чем ZnS.

Так, при дистилляции сульфида свинца из синтетического штейна, содержащего, масс. %: сульфида железа – 14,5; сульфида меди – 76,4; сульфида свинца – 9,1, с повышением температуры с 1060 до 1100 °С скорость испарения PbS возрастает практически вдвое (рис. 2.13).

Изменение скорости испарения во времени характерно для дистилляционного процесса с накоплением нелетучих составляющих в кубовом остатке и нарастанием диффузионного фактора, обусловленного подводом PbS из глубины жидкой фазы к поверхности испарения.

Влияние давления на скорость испарения в интервале 0,7-80 кПа при температуре 1100 °С прослежено на примере двух составов

синтетического штейна с концентрацией 24,2 масс. % PbS, при отношении FeS/Cu₂S, равном 0,47 и 2,1 (рис. 2.14).

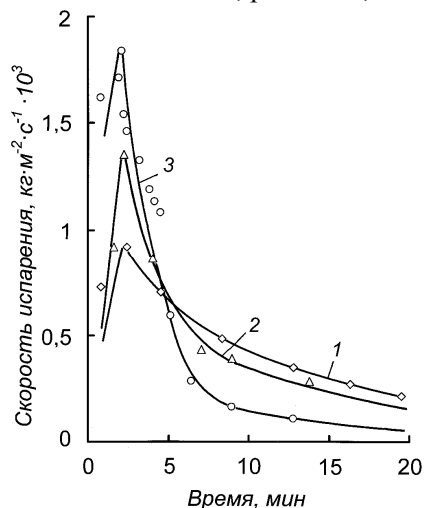


Рис. 2.13. Скорость испарения сульфида свинца из синтетического штейна при температуре, °С: 1 – 1060; 2 – 1080; 3 – 1100, и давлении 1,3 кПа

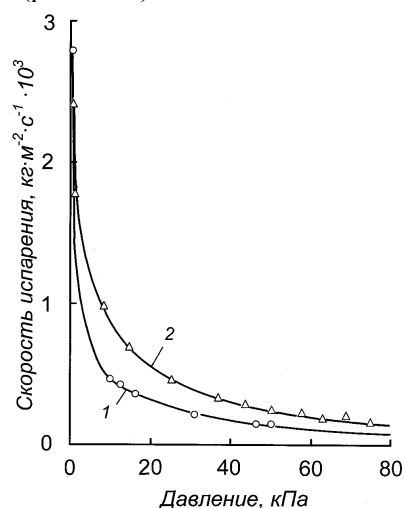


Рис. 2.14. Влияние давления на скорость испарения PbS (24,2 масс. %) из синтетического штейна с соотношением FeS/Cu₂S, равным: 1 – 0,47; 2 – 2,1 при 1100°С

Видно, что интенсивность дистилляционного процесса возрастает с понижением давления, особенно заметно ниже 3,3 кПа. Так, изменение давления с 80 до 13,3 кПа сопровождается увеличением скорости испарения от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, с 13,3 до 3,3 – до $1,6 \cdot 10^{-3}$ кг·м⁻²·с⁻¹, с 3,3 до 0,67 кПа – до $2,4 \cdot 10^{-3}$ кг·м⁻²·с⁻¹.

Установлено, что увеличение глубины ванны штейнового расплава сопровождается кратным уменьшением скорости испарения сульфида свинца – при изменении слоя жидкого штейна с 2 до 15 мм интенсивность процесса снижается в 3-4 раза.

Заметное влияние на интенсивность процесса дистилляции оказывает соотношение компонентов. При определении скорости испарения PbS из синтетического штейна с концентрацией 9,1 и 24,2 масс. % при соотношении FeS/Cu₂S=2,1 (рис. 2.15) и суммы сульфидов (PbS и

ZnS) из промышленных штейнов концентрационной плавки УК СЦК, операции обезмеживания и концентрационной плавки ЧСЗ (рис. 2.16) установлено, что наиболее интенсивное протекание процесса наблюдается из жидкой ванны с наибольшим содержанием летучего компонента при прочих равных условиях. Заметно, также положительное влияние на интенсификацию процесса увеличение содержания сульфида железа в штейне.

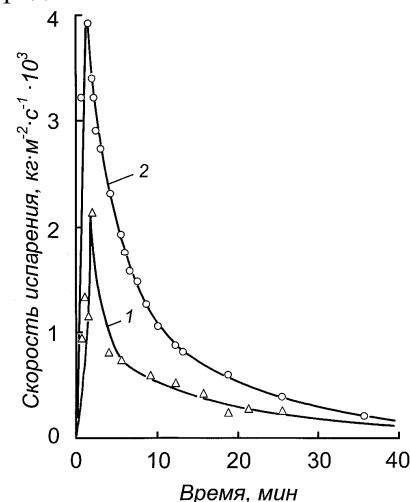


Рис. 2.15. Скорость испарения сульфида свинца из синтетического штейна с содержанием PbS, масс. %: 1 – 9,1; 2 – 24,2 при 1080°С и 1,3 кПа

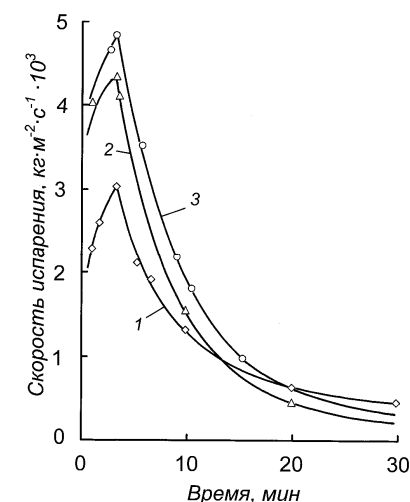


Рис. 2.16. Скорость испарения сульфидов свинца и цинка из штейнов: 1 – концентрационной плавки ЧСЗ; 3 – то же УК СЦК; 2 – обезмеживания ЧСЗ при 1080°С и 1,3 кПа

Состав промышленных штейнов приведен в табл. 2.4.

В работе [2] по дистилляционной переработке сурьму содержащих полиметаллических штейнов прослежено извлечение летучих компонентов в паровую фазу при температурах 1000 и 1100 °С и разной продолжительности процесса. На основании этих данных нами, дифференцированием зависимости степени извлечения в конденсат во времени, определена парциальная скорость испарения сульфида сурьмы (рис. 2.17) в зависимости от температуры и содержания сульфида сурьмы в штейне.

Таблица 2.4. Состав промышленных штейнов

Штейн:	Содержание, масс. %:				
	медь	свинец	цинк	железо	сера
концентрационной плавки УК СЦК	35,6	14,2	11,8	13,0	23,5
операции обезмеживания ЧСЗ	49,5	26,2	2,48	4,5	16,0
концентрационной плавки ЧСЗ	30,3	21,6	4,76	9,3	28,9

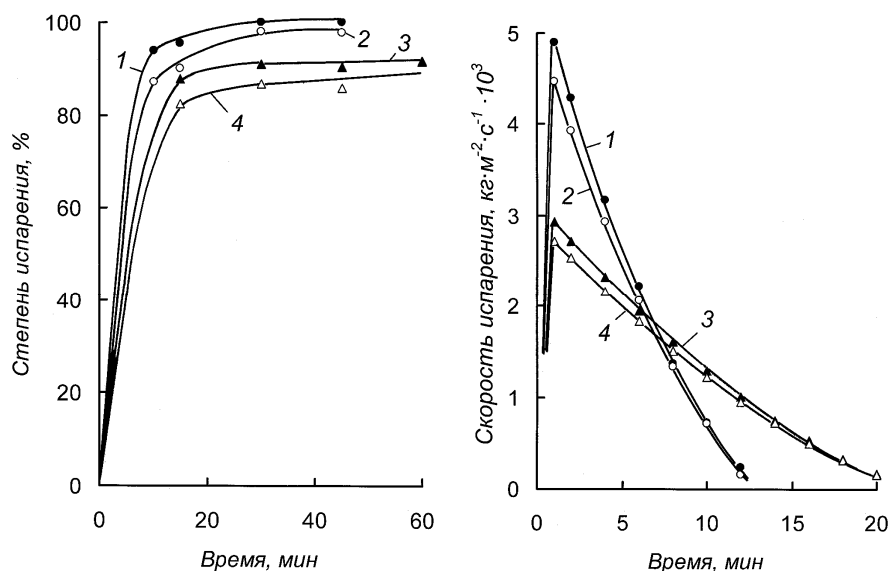


Рис. 2.17. Степень и скорость испарения сульфида сурьмы из полиметаллических штейнов: 1,2- с содержанием 13,36 масс. %; 3, 4 – то же 0,93 масс. %; 1,3 – при температуре 1100 °С; 2,4 – при 1000 °С.

Процесс испарения сульфида сурьмы подобен испарению сульфида свинца. Отличием является некоторое увеличение скорости испарения при одинаковых температурах и меньшая зависимость ее от концентрации летучего компонента в исходном штейне.

Рассматривая результаты изучения кинетики испарения сульфидов металлов из расплавов, следует отметить значительную, приемлемую для промышленных условий величину их скорости испарения при температурах, соответствующих жидкому состоянию штейнов, и разрежении ~ 1 кПа. Последнее упрощает выбор откачных систем.

Скорость испарения сульфидов цветных металлов из сплавов, достигая максимума, изменяется во времени по нисходящей вследствие накопления нелетучих сульфидов меди и железа в кубовом остатке и замедления процесса диффузии летучих компонентов к поверхности испарения.

Интенсификация процесса испарения, в этом случае, возможна за счет перемешивания расплава, осуществление которого, учитывая агрессивность штейновых сплавов к конструкционным материалам, можно решить использованием сплава в качестве тела сопротивления. Течение электрического тока через жидкую ванну будет сопровождаться образованием перемешивающих конвективных потоков.

Отмечено положительное влияние увеличения концентрации сульфида железа в штейне на интенсивность дистилляционного процесса.

Кинетические данные, в сочетании с величинами давления пара летучих составляющих жидких штейнов, позволяют рассчитать количество испарившегося компонента и основные технические параметры оборудования для обработки сульфидных расплавов в вакууме.

2.3 Конденсация пара сульфидов металлов

Фундаментальным исследованиям процесса конденсации паровой фазы, в основном, металлов и сплавов в вакууме посвящено значительное количество работ [88 - 93], выполненных учеными Харьковской школы (Палатник Л.С, Комник Ю.Ф. и др.). И лишь некоторые [94, 95] освещают процесс конденсации халькогенидов: теллурида свинца, сульфидов цинка и кадмия, относящихся к полупроводниковым соединениям. Ранее процесс конденсации сублимированного CdS в потоке азота с особым вниманием на зарождение, рост и формы выращенных кристаллов исследован в работе Sumiaki Ibuki [96].

Механизм образования конденсата в вакууме, в соответствии с представлениями авторов [88-93], предполагает в начальный период образование «плоского» или «двумерного» пара из попадающих на

подложку и мигрирующих по ней молекул, последующее насыщение двумерного пара при температуре ниже некоторой «критической температуры конденсации», возникновение устойчивых двумерных зародышей конденсированной фазы при пересыщении и дальнейший рост зародившихся частиц конденсата в пространство над поверхностью конденсации. В зависимости от условий конденсации в вакууме образование кристаллического конденсата может происходить либо непосредственно из пара, либо через жидкую фазу, то есть по схеме «пар → кристалл» или «пар → жидкость» с последующей кристаллизацией жидкости. Начальную стадию образования конденсата следует рассматривать как двумерную кристаллизацию или сжижение двумерного пара. Конденсация пара по схеме «пар → кристалл» протекает на примере висмута при давлении пара последнего менее $1,3 \cdot 10^{-7}$ Па ($1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.) [91], то есть при низких температурах.

При исследовании конденсатов халькогенидов установлено значительное отклонение состава от стехиометрического PbTe [94] и ZnS [95], растрескивание конденсата CdS, обусловленного различием коэффициентов термического расширения с подложкой, и образование непрерывного ряда твердых растворов ZnS-CdS при конденсации пара смесей указанных сульфидов [95].

Значительное количество исследований по конденсации пара сульфидов металлов в среднем вакууме выполнено в лаборатории вакуумных процессов ИМиО АН Каз ССР [97-99], особенно подробно в работе [71]. Авторами изучено влияние технологических условий на конденсацию сульфидов применительно к вакуумтермической переработке полиметаллических концентратов и штейнов при низком давлении.

При изучении конденсации сульфидов металлов установлена малая зависимость скорости процесса от интенсивности испарения и материала подложки для осаждения конденсата. Степень конденсации – отношение массы конденсата к количеству испарившегося сульфида, вид и его структура в значительной мере определяются температурой поверхности конденсации (рис. 2.18) и остаточным давлением газов в системе. Заметно влияние процесса отвода тепла на степень конденсации, так количество конденсата сульфида мышьяка при осаждении на алюминии (рис. 2.18, 5), обладающего большей теплопроводностью, заметно больше, чем на легированной стали (рис. 2.18, 6).

Начало процесса конденсации сульфидов при давлении 13 Па и скорости испарения $5 \cdot 10^{-3}$ кг·м⁻²·с⁻¹ относится к температурам, °С: ZnS – выше 900; CdS – 785; Bi₂S₃ – 500; PbS – 450; In₂S₃ – 410; Tl₂S – 370; Sb₂S₃ – 340; HgS – 200 [71]. Выше указанных температур при свободном испарении и конденсации сульфидов в среднем вакууме молекулы пара отражаются от поверхности конденсатора.

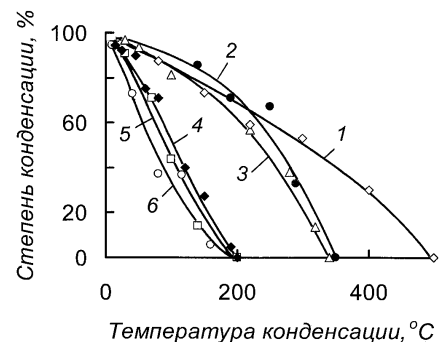


Рис. 2.18. Зависимость степени конденсации сульфидов от температуры поверхности конденсации: 1 – Bi₂S₃; 2 – Tl₂S; 3 – Sb₂S₃; 4 – HgS; 5 – As₂S₃ на алюминии; 6 – As₂S₃ на легированной стали.

При получении тонких слоев конденсата сульфидов мышьяка, таллия и свинца установлено [98] присутствие жидкой фазы при температурах намного ниже температуры плавления компактных сульфидов. Электронно-микроскопическим исследованием морфологии поверхности конденсата галенита найдено оплавление кристаллов при 145 °С.

Позднее [100] при переработке гравитационного золото-мышьякового концентрата, содержащего, мас. %: 20,85 As; 32,6 S; 38,2 Fe; 2,6 SiO₂; 0,1 Al₂O₃; 0,86 CaO; 0,21 MgO; 276 Au и 17,3 г/т Ag, была определена степень жидкофазной конденсации (α) с изменением температуры конденсационной поверхности (рис. 2.19). Видно, что зависимость α с изменением температуры конденсационной поверхности носит сложный характер. Максимальная степень жидкофазной конденсации (97,83 %) получена при 300 °С. Повышение температуры до 350 °С и 400 °С сопровождается резким снижением α соответственно до 6,50 % и 4,27 %. Понижение температуры от оптимальной (300 °С) также ведет к понижению степени жидкофазной конденсации. Степень жидкофазной конденсации при 250, 200, 170 и 150 °С составила 93,42, 85,23, 77,04 и 69,5 % соответственно.

Основной фазой в плав-
 леных возгонах определен ди-
 морфит As_4S_3 , представленный
 тонкокристаллическими обра-
 зованиями и правильными кри-
 сталлами, в незначительных
 количествах присутствуют
 сульфиды мышьяка состава
 As_4S_4 и As_2S_3 .

Обнаружено присутствие
 большей части конденсата око-
 ло 70 % в жидком виде при
 температуре, на $68\text{ }^\circ\text{C}$ ниже
 температуры плавления кос-
 пактного диморфита – $218\text{ }^\circ\text{C}$.
 Присутствующие в весьма не-
 значительных количествах
 As_4S_4 и As_2S_3 имеют гораздо
 более высокую температуру
 фазового перехода $318\text{--}321\text{ }^\circ\text{C}$ и
 $310\text{ }^\circ\text{C}$ [101], а их малое количество делает невероятным такое пони-
 жение температуры вследствие образования растворов.

На основании этого нами высказано предположение о том, что
 подобное снижение температуры фазового перехода жидкость - твер-
 дое обусловлено термофлуктуационным плавлением вследствие мало-
 го размера первичных частиц при конденсации паровой фазы сульфи-
 да мышьяка.

Известные к настоящему времени исследования по влиянию
 размерного эффекта на температуру плавления металлов и сплавов
 [102-110], полученных в процессе осаждения металла из паровой фа-
 зы с образованием островковых пленок, включающем процесс зароды-
 шеобразования как неотъемлемую часть суммарного процесса, сви-
 детельствуют в пользу нашего предположения. Термофлуктуационное
 плавление предполагает некоторый минимальный критический размер
 зародыша фазы, менее которого кристаллизации не происходит. С
 другой стороны - существование малой частицы в жидком виде огра-
 ничено некоторым максимальным размером, более которого протека-

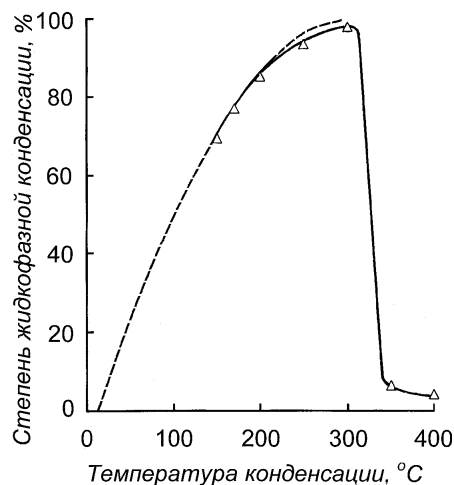


Рис. 2.19. Зависимость степени
 жидкофазной конденсации димор-
 фита от температуры конденсации

ет кристаллизация фазы. Рост размеров частиц, осажденных на по-
 верхность конденсации, в этих условиях будет определяться коалес-
 ценцией и ростом малых частиц докритического размера вследствие
 конденсации из паровой фазы на зародышах. Превышение частицей
 критического размера приведет к кристаллизации и образованию
 твердой фазы.

Для сульфидных систем подобных исследований не проведено,
 что обусловлено высоким давлением, токсичностью и агрессивностью
 пара по отношению к точным приборам.

В этой связи предпринята попытка оценить критические размеры
 частиц сульфидного конденсата исходя из понижения температуры
 плавления диморфита и галенита. При этом мы исходили из следую-
 щего допущения - при отсутствии жидкофазной конденсации все ча-
 стицы конденсата достигли критического размера. При этом в качестве
 критической принята величина, равная $1 \cdot 10^{-8}$ м - минимальный размер
 кристаллитов, уверенно фиксируемый рентгеновской дифрактометри-
 ей (по формуле Дебая-Шерера) и ограничивающий искомый размер
 частиц конденсата сверху. При этом предполагали также, что конденса-
 ция пара сульфидов протекала одновременно в твердую и жидкую
 фазы при разном соотношении последних при понижении температу-
 ры. Подтверждением этому служит наличие частиц глобулярной фор-
 мы в дисперсном конденсате сульфида мышьяка, полученном на ох-
 лаждаемой поверхности [111]. Аппроксимируя экспериментальные
 данные степени жидкофазной конденсации диморфита в зависимости
 от температуры и экстраполируя зависимость на ноль, найдена темпе-
 ратура, равная примерно $13\text{ }^\circ\text{C}$ (286 K), соответствующая $\alpha=0$. Полагая
 критическим размером радиус частиц (r) $5 \cdot 10^{-9}$ м, понижение темпера-
 туры плавления (ΔT) диморфита представлено выражением:

$$\Delta T = T_o - T_r = 2,05 \cdot 10^{-6} \frac{1}{2r}, \text{ K}$$

здесь и далее: T_o - температура, плавления компактного образца, K; T_r -
 температура плавления малых частиц радиусом r , K; r – размер час-
 тиц, м.

Повторяя подобные рассуждения применительно к PbS , и, с уче-
 том образования твердых растворов $ZnS-PbS$ при конденсации пара
 смесей указанных сульфидов [95] при температуре $80\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, что сви-
 детельствует о нахождении сульфидов в этих условиях в квазжидком

состоянии, понижение температуры плавления галенита описано следующим выражением:

$$\Delta T = T_o - T_r = 1,04 \cdot 10^{-5} \frac{1}{2r}, \text{ К}$$

Здесь $T_o = 1391 \text{ К}$ ($1118 \text{ }^\circ\text{С}$ [64]).

Ориентировочные критические размеры частиц конденсата диморфита и галенита от начала жидкофазной конденсации до температур кристаллизации приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Ориентировочные размеры частиц конденсата диморфита и галенита при понижении температуры конденсации

Сульфид	Размер	Температура конденсации, $^\circ\text{С}$						
		1118	450	300	218	200	100	50
As₄S₃	$r \cdot 10^9, \text{ м}$	-	-	-	∞	57	9	6
PbS	$r \cdot 10^9, \text{ м}$	∞	8	6	-	6	5	5

Видно, что с понижением температуры конденсации от температуры плавления размер частиц сульфидов уменьшается. При низких температурах, предполагающих конденсацию в твердую фазу, критический размер кристаллических образований выравнивается.

Таким образом, при монотонном понижении температуры конденсационной поверхности в процессе осаждения полисульфидной паровой фазы, что, очевидно, будет иметь место при дистилляционной переработке полиметаллических штейнов, возможно образование оплавленного конденсата. Удаление такого продукта переработки потребует дополнительных технических конструкторских решений.

Для предупреждения подобного явления необходим мгновенный перевод паровой фазы от температуры испарения к температуре, при которой критические размеры кристаллов составляющих паровой фазы не превышают 10 нм ($10 \cdot 10^{-9} \text{ м}$), что соответствует $\sim 100 \text{ }^\circ\text{С}$, то есть, по сути, её закалке.

Кроме того, при значительном мгновенном расширении объема паровой фазы (при попадании в конденсационное пространство) возможно кратное уменьшение парциального давления каждого из сульфидов паровой фазы, что в совокупности с низкими температурами,

предполагает, по мнению авторов [91], конденсацию пара по схеме «пар → кристалл».

Экспериментальная проверка изложенного выше выполнена в работе [19] на установке, схема которой приведена рис. 2.20.

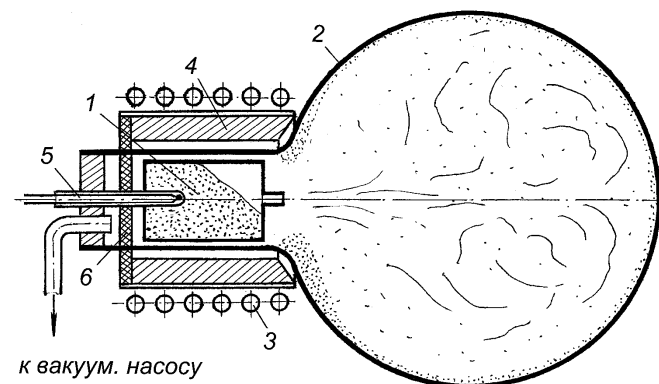


Рис. 2.20. Схема установки для исследования конденсации пара сульфидов: 1 - ампула с навеской сульфида; 2 - колба - конденсатор; 3 - контур высокочастотной печи; 4 - нагреватель графитовый; 5 - термопара; 6 - вставка теплоизолирующая.

Установка представляла собой кварцевую колбу объемом $0,8 \text{ дм}^3$, в горловине которой размещена ампула с навеской сульфида(ов). Снаружи на горловине колбы размещены соосно графитовый нагреватель и контур высокочастотной печи. Кварцевая ампула с навеской имела с тыльной стороны углубление для платина-платинородиевой термопары для измерения температуры, с другой - отверстие диаметром 3 мм для выхода пара. Соотношение площади поверхности испарения, за которую принято сечение отверстия кварцевой ампулы и поверхности конденсации колбы - конденсатора составило величину $1,5 \cdot 10^3$.

Методика проведения исследования процесса конденсации заключалась в следующем: после размещения ампулы с навеской сульфида (35г), герметизации установки и создания разрежения (20 Па) включали высокочастотный нагрев и вели визуальное наблюдение за

процессом конденсации сульфида в объеме и на водоохлаждаемой поверхности колбы.

Вначале истечение струи пара PbS происходило со значительной скоростью с образованием вихревых потоков и сопровождалось конденсацией пара в объеме колбы. При заполнении частицами конденсата всего объема, начиналось осаждение частиц на стенках конденсатора. После опыта внутренняя поверхность конденсатора была покрыта слоем тонкодисперсного сажистого порошка. Последнее свидетельствует о весьма малом критическом размере кристаллизующихся частиц. При наращивании слоя дисперсного конденсата на стенках толщиной 3-5 мм последний самопроизвольно осыпался.

При проведении подобных экспериментов с ZnS конденсат обладал довольно большой адгезией к поверхности конденсации, однако тоже осыпался при наложении вибрации. Несколько повышенное сцепление дисперсного конденсата с поверхностью конденсатора могло быть обусловлено, по нашему мнению, диссоциацией сульфида и наличием металлического цинка.

При проведении процесса конденсации пар смеси сульфидов свинца и цинка, близкой по составу к возгонам штейнов, наблюдали появление более рыхлого конденсата, по сравнению с таковым для чистых сульфидов, и рост дендритов кристаллов. Последние, достигнув некоторого размера, самопроизвольно разрушались у основания и осыпались. На их месте появлялись и росли новые кристаллиты.

Таким образом, закалкой паровой фазы при одновременном понижении парциального давления летучих составляющих вследствие расширения конденсационного пространства, возможна организация процесса конденсации с получением само осыпавшегося конденсата, содержащего в основном сульфиды свинца и цинка, как это имеет место при дистилляционной переработке медно-свинцовых штейнов при низком давлении.

2.4 Электропроводность жидких сульфидов и полиметаллических штейнов

Изучение электропроводности сульфидных расплавов и штейнов имеет большое практическое значение для плавки сульфидных материалов. Применительно к пирометаллургическим дистилляционным

процессам, протекающим при низком давлении, особое значение приобретает подвод тепла к жидкой ванне для испарения летучих составляющих сплава. Возможность использования штейна в качестве тела сопротивления – нагревателя значительно упрощает конструктивное оформление вакуумного технологического процесса.

Кроме того, электропроводность, являясь структурно-чувствительным свойством, несет информацию о строении вещества.

Изучению электропроводности отдельных сульфидов, их сплавов и штейнов посвящено значительное количество работ [112-123]. Значительная часть авторов определяла электропроводность отдельных сульфидов, в том числе сульфида железа [89-91] и меди [113, 116, 118, 119].

Изучение электрофизических характеристик расплавов системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ выполнено в работах [112, 117, 120-122], результаты этих и других исследований трех- и четырехкомпонентных расплавов обобщены в [123]. При этом электрическое сопротивление штейнов приводится лишь в работе Яблонского Ю.А. и Смирнова В.И. [113].

В этой связи нами выполнено прямое измерение электропроводности (обратной величины удельного сопротивления ρ) штейна отражательной плавки операции обезмеживания свинца (ЧСЗ), являющегося наиболее представительным по содержанию сульфидного свинца в расплаве.

Для проведения экспериментов использовали штейн с содержанием, масс. %: меди – 49,5; свинца – 26,2; цинка – 2,48; железа – 4,5; серы – 16,0.

Измерение осуществлено на установке, схема которой приведена на рис. 2.21. Подвод электрического тока к жидкой ванне прямоугольного сечения осуществлен посредством погружения графитовых электродов в расплав. Глубина ванны штейнового расплава составила 0,05 м, ширина – 0,048 м, сечение – $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, расстояние между электродами – 0,35 м.

Подвод электрической мощности осуществлен от низковольтного регулируемого трансформатора. Температуру измеряли при погружении чехла платина-платинородиевой термопары в штейн с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Начальное плавление штейна осуществляли при расстоянии между электродами ~ 30 мм, с последующим удалением их друг от друга и добавкой дробленого штейна производили заполнение жидкой ванны до необходимого объема в защитной атмосфере азота.

Результаты определения удельной электрической проводимости штейна отражательной плавки обезмеживания Чимкентского свинцового завода приведены в табл. 2.6.

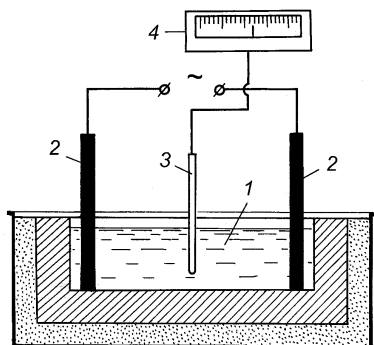


Рис. 2.21. Схема установки для измерения электропроводности штейна: 1 – расплав штейна; 2 – электроды; 3 – термопара; 4 – гальванометр.

Таблица 2.6. Электрическая проводимость медно-свинцового штейна отражательной плавки обезмеживания свинца ЧСЗ

Температура, °С	1029	1100	1173	1210
Удельная электрическая проводимость σ , См·м ⁻¹	5260	5830	6540	6940

Результаты определения удельного сопротивления (пересчитано нами) жидких FeS, Cu₂S, синтетических штейнов FeS-Cu₂S, промышленных медных штейнов, а также наших определений приведены на рис. 2.22-2.24.

Как видно из приведенных результатов, наблюдается значительный разброс экспериментальных величин электропроводности, как отдельных сульфидов, так и штейновых систем, что может быть связано с особенностями определения искомых значений различными

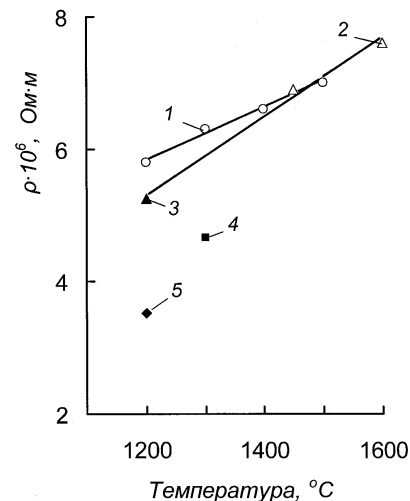


Рис. 2.22. Удельное сопротивление жидкого FeS: 1 – [117]; 2 – [115]; 3 – [113]; 4 – [122]; 5 – [114].

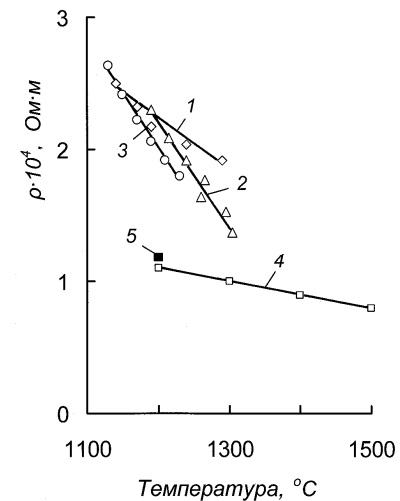


Рис. 2.23. Удельное сопротивление жидкого Cu₂S: 1 – [119]; 2 – [116]; 3 – [118]; 4 – [117]; 5 – [113].

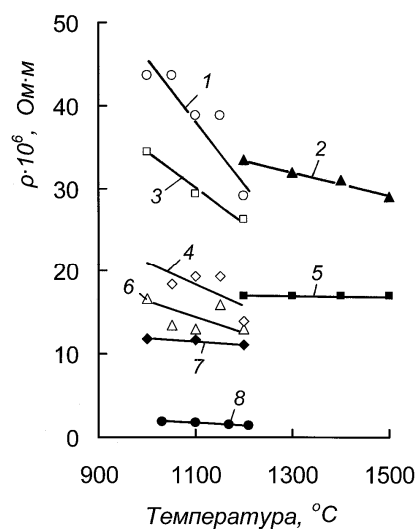


Рис. 2.24. Удельное сопротивление жидких синтетических и промышленных (3,7,8) штейнов, содержащих Cu₂S, масс. %: 1 – 59,7 [120]; 2 – 59,90 [117]; 3 – 60,0 [113]; 4 – 43,7 [120]; 5 – 29,8 [117]; 6 – 31,5 [120]; 7 – 33,0 [113]; 8 – 49,5 [наши данные].

методами: контактным [122], бесконтактным [116], вращающегося магнитного поля [113, 115, 117, 120], а также размерами объектов исследования. В целом же имеет место значительно большее (на два порядка) удельное сопротивление сульфида меди.

Увеличение концентрации Cu_2S в штейновых системах влечет за собой понижение электропроводности (рис. 2.24), изменение концентрации FeS имеет противоположную тенденцию.

В нашем случае, удельное сопротивление заводского медно-свинцового штейна значительно ниже такового для промышленных медных штейнов, по-видимому, вследствие парциального вклада в эту величину ρ_{PbS} .

Отличаются также и температурные коэффициенты сопротивления, как по величине, так и по знаку – для сульфида железа они положительны для сульфида меди и штейнов – отрицательны.

Принято использовать абсолютный (α) и относительный (β) температурные коэффициенты сопротивления, которые дают основание для обсуждения природы проводимости расплавов [123]. Если полимеры ρ аппроксимируются на некотором участке линейной зависимостью, то коэффициенты представлены выражениями:

$$\rho = \rho_0 + \alpha \cdot (T - T_0) \quad \text{и} \quad \beta = \rho_0 \cdot [1 + \beta \cdot (T - T_0)],$$

где ρ_0 – среднее значение электросопротивления в интервале температур от T_0 до T .

Значения температурных коэффициентов для жидких сульфидов и штейновых расплавов приведены в табл. 2.7.

Данные по температурной зависимости удельного электросопротивления свидетельствуют о том, что сульфидные расплавы не являются ионными жидкостями. Подавляющее большинство сульфидов в твердом состоянии являются полупроводниками [124] и относятся по типу плавления по классификации Регеля [125] к классу полупроводник-металл. Исключения составляют лишь сульфид никеля и сульфид меди.

В рассматриваемых штейновых системах присутствие сульфида меди будет определять тип плавления в зависимости от соотношения компонентов. В работе [123. С.238] прослежено изменение коэффициента удельного электросопротивления α для расплавов системы Fe-Cu-S и установлено, что при концентрации меди, близкой

к 25-30 мол. %, происходит смена металлической проводимости на полупроводниковую.

Таким образом, сульфидные штейны представляют собой, в зависимости от соотношения составляющих их компонентов, полупроводники с электронной проводимостью или металлоподобные жидкости. Последнее наиболее вероятно для штейнов медного [99] и, как мы видим, свинцового производства.

Таблица 2.7. Температурные коэффициенты электросопротивления сульфидных расплавов

Источник	Расплав	$T_0 - T, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^9, \text{ Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{K}^{-1}$	$\beta \cdot 10^4, \text{ K}^{-1}$
[117]	Сульфид железа FeS	1200-1500	+1,95	+3,04
[113,115]	Сульфид железа FeS	1200-1600	+2,95	+4,57
[116]	Сульфид железа FeS	1200-1500	+1,95	+3,04
[119]	Сульфид меди Cu_2S	1140-1290	-185	-8,46
[116]	Сульфид меди Cu_2S	1130-1230	-415	-19,55
[118]	Сульфид меди Cu_2S	1165-1305	-385	-20,15
[117]	Сульфид меди Cu_2S	1200-1500	-50	-5,01
[120]	Синтетический штейн 31,5% Cu_2S +68,5% FeS	1000-1200	-4,95	-3,44
[120]	Синтетический штейн 43,7% Cu_2S +56,3% FeS	1000-1200	-13,25	-7,20
[120]	Синтетический штейн 59,7% Cu_2S +40,3% FeS	1000-1200	-34,05	-8,78
[117]	Синтетический штейн 59,9% Cu_2S +40,1% FeS	1200-1500	-7,25	-2,31
[117]	Синтетический штейн 29,8% Cu_2S +70,2% FeS	1200-1500	0	0
[112]	Медный штейн 33% Cu_2S	1100-1200	-2,00	-1,74
[112]	Медный штейн 60% Cu_2S	1100-1200	-20,40	-6,78
Наши данные	Медно-свинцовый штейн 61,9% Cu_2S + 30,3% PbS+7,1%FeS	1029-1210	-1,3	-7,65

На основании результатов изучения электрической проводимости было установлено, что использование медно-свинцовых штейнов в качестве тела сопротивления при плотности тока $\sim 40 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-2}$, позволяет обеспечивать температурный режим дистилляционных процессов. Падение напряжения при этом составляет около $10 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$.

Изменение состава незначительно изменяет электрофизические характеристики медно-свинцовых штейнов, что позволяет использовать этот метод нагрева расплава к разнородным по составу сульфидным материалам.

2.5 Дистилляционная переработка полиметаллических штейнов

По фазовому составу полиметаллические штейны (в кристаллическом состоянии) представлены сульфидами железа, меди, цинка, свинца, арсенидами и антимонидами этих металлов, магнетитом, металлическим свинцом, медью и железом [1]. Найдены халькозин, борнит и их эвтектика, а также шлаковые включения.

Авторы [11] на основании исследования сульфидных и штейно-шлаковых систем нашли, что физико-химические свойства этих систем и распределение в них элементов находятся в непосредственной связи со строением штейна в расплавленном состоянии, а минералогический состав штейна в твердом состоянии ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$) изменяется (в некоторых пределах) в зависимости от скорости охлаждения.

Микроструктура исходного медно-свинцового штейна на примере штейна отражательной плавки операции обезмеживания свинца (ЧСЗ), являющегося наиболее представительным по содержанию сульфидного свинца в расплаве, представлена на рис. 2. 25.

Исходный штейн в основном ($\sim 70 \%$) состоит из халькозина, представленного изометричными зёрнами размером до 100 мкм ; редко встречается халькозин с мелкими включениями галенита. Галенит присутствует в значительном количестве ($12-15 \%$). Металлический свинец ($7-10\%$) находится в виде отдельных зёрен и округлых включений. Наблюдаются единичные зёрна Cu_2Sb , пирита и металлической меди.

Микроструктура свинцово-железистого штейна, полученного в результате шахтной восстановительной плавки вторичного свинцово-

го сырья (завода «Укрцинк»), отображена на рис. 2.26. Содержание свинца в штейне колеблется в пределах $14-20 \text{ масс. } \%$

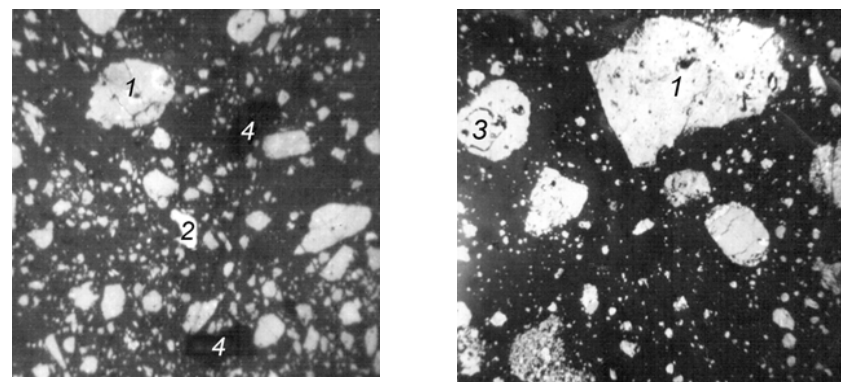


Рис. 2.25. Микроструктура исходного медно-свинцового штейна: 1 – халькозин; 2 – галенит; 3 – шпейза; 4 – свинец. Увеличение 540.

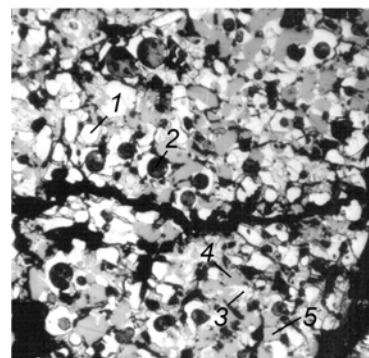


Рис. 2.26. Микроструктура исходного свинцово-железистого штейна: 1 – пирротин; 2 – свинец металлический; 3 – галенит; 4 – сфалерит; 5 – магнетит. Увеличение 270.

Исходный штейн состоит из пирротина с включениями в него остальных минералов, свинец металлический в виде корольков распределен повсеместно. Галенит и сфалерит заполняют промежутки между зёрнами пирротина, но отмечаются лишь в некоторых участках шлифа. Халькозин – борнитовая составляющая преобладает, магнетит в виде включений неправильной формы распределен довольно равномерно, а вюстит лишь в некоторых зёрнах пирротина в виде тон-

ких ситовидных включений. Свинец в штейне находится в виде металлического и галенита при соотношении 1:1. Шпейза малочисленна.

В штейне сурьмяного производства обнаружены металлическая сурьма, трехсернистая сурьма, сульфид натрия, магнетит, тетраэдрит, пирротин, гематит.

2.5.1 Выбор технологических параметров процесса дистилляционного разделения штейнов

Технологические исследования по дистилляционному разделению полиметаллических штейнов выполнены в простейших устройствах, представляющих собой вертикальную или горизонтальную реторту, выполненную, как правило, из кварца и обогреваемую электропечью сопротивления, в которой размещен тигель с расплавом, соединенную с откачной системой.

О разделении летучих составляющих штейнов с нелетучими сульфидами судили по степени испарения, найденной на основании химического анализа пробы на содержание элементов до и после вакуум-термической обработки.

В технологических исследованиях использованы свинец содержащие штейны различных переделов (табл. 2.8) и содержания элементов в них (табл. 2.9).

Исследования показали, что свинец и цинк при температурах 1000-1100 °С и давлении около 100 Па могут быть достаточно полно переведены в паровую фазу (рис. 2. 27) из жидкой ванны штейна глубиной до 30 мм. Исключение составляет лишь переработка высоко свинцовистого штейна, содержащего 33,7 масс. % Pb, полученного в результате шахтной плавки рудного сырья на заводе Курилы (Болгария). Высокая степень испарения свинца (98,2%) в данном случае достигается при температуре 900 °С, однако, степень испарения цинка не превышает 76 %, вследствие относительно низкой температуры дистилляции.

Степень перевода сурьмы и мышьяка в паровую фазу и, в конечном итоге в сульфидный конденсат, сильно зависит от температуры процесса. Достаточно полное испарение сурьмы и мышьяка (в виде сульфидов) достигается при несколько большей температуре, чем это имеет место для свинца и цинка. Объяснением этому может быть относительно низкое содержание указанных сульфидов в исходном

штейне с одной стороны, и образование прочных халькогенидов железа и меди.

Таблица 2.8. Штейны, использованные в технологических исследованиях

№ п.п.	Обозначен.	Штейн:	Источник
1.	I	концентрационной плавки УК СЦК	[19]
2.	II	отражат. плавки обезмеживания свинца ЧСЗ	[19]
3.	III	концентрационной плавки ЧСЗ	[2]
4.	IV	шахтной плавки ЧСЗ	[2]
5.	V	шахтной плавки завода Курилы (Болгария)	[8]
6.	VI	медный ИМЗ	[2]
7.	VII	сурьмяный Кадамджайского комбината	[126]
8.	VIII	сурьмяный Кадамджайского комбината	[2]
9	IX	шахтной плавки вторичного сырья УКРЦИНК	-

Таблица 2.9. Составы исследованных штейнов

Штейн	Содержание, масс. %:								
	Cu	Pb	Zn	Fe	Sb	As	S	Na	Пр.
I	35,6	14,2	11,8	13,0	-	-	23,5	-	-
II	49,5	26,2	2,5	4,5	-	-	16,5	1,0	-
III	30,3	21,6	4,8	9,3	-	-	28,9	0,7	-
IV	32,8	12,0	5,2	23,0	0,1	0,47	20,0	-	-
V	21,0	33,7	5,3	15,4	-	-	20,3	-	4,29
VI	45,9	8,0	-	14,3	0,93	0,23	22,4	-	7,7
VII	0,28	0,2	0,17	47,5	5,21	0,12	27,8	-	18,7
VIII	0,60	0,08	0,15	40,4	13,4	0,06	26,1	13,4	6,29
IX	5,1	20,5	2,9	41,5	0,5	0,2	23,5	-	5,18

Микроструктура проб медно-свинцового (рис. 2.28) и свинцово-железистого штейнов (рис. 2.29) после вакуум-термической обработки значительно изменяется.

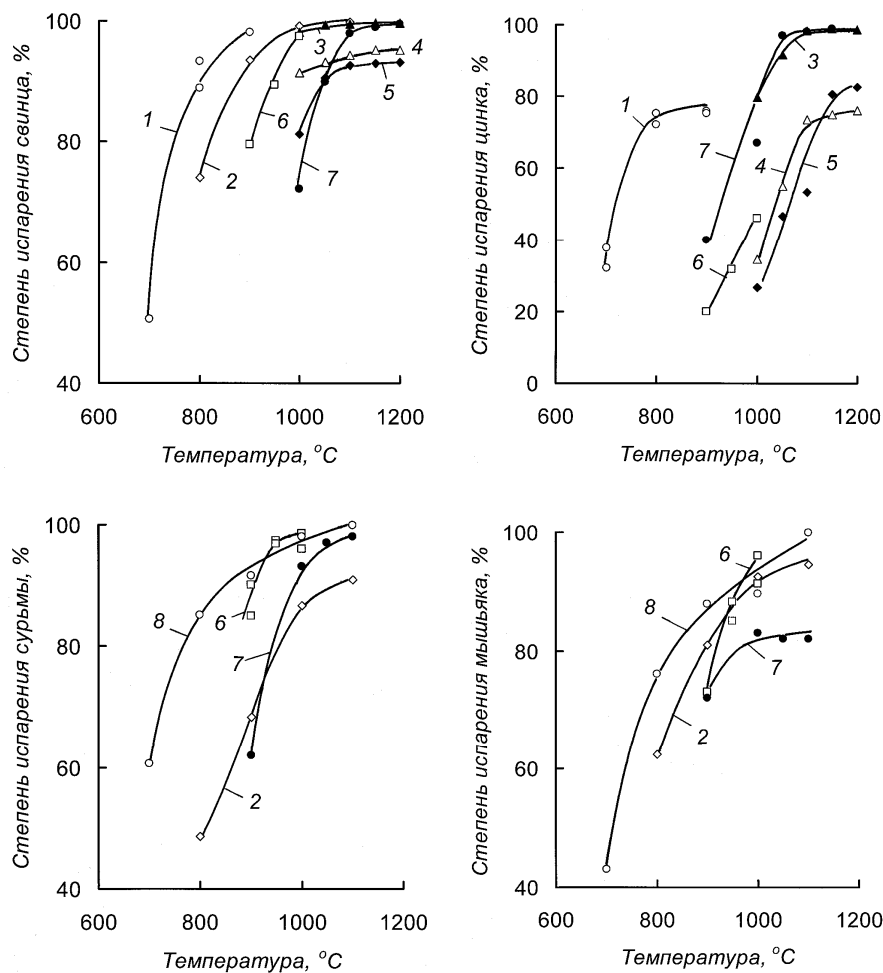


Рис. 2.27. Зависимость степени испарения свинца, цинка, сурьмы и мышьяка от температуры из штейнов (давление, Па; время, мин): 1 - V (133; 20); 2 - VI (13; 30); 3 - I (13; 60); 4 - II (13; 60); 5 - III (13; 60); 6 - IV (133; 20); 7 - IX (6600-133; 30); 8 - VII (26; 30).

Медно-свинцовый штейн после вакуумной дистилляции сульфидов свинца и цинка представлен в основном халькозином (80-85 %)

с мелкими включениями королек металлического свинца в количестве, не превышающем 3-5 %. В виде единичных зерен встречаются мелкие включения галенита.

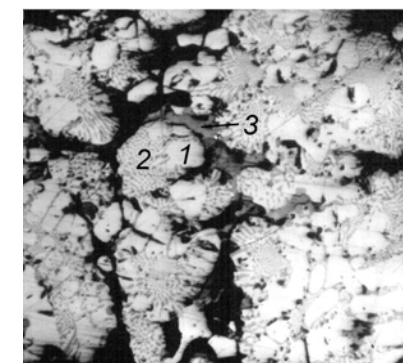
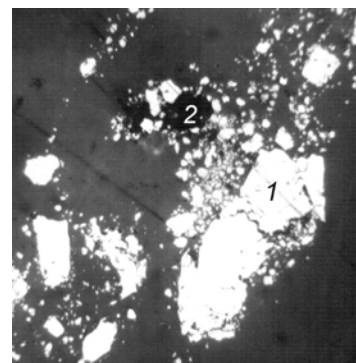


Рис. 2.28. Микроструктура медно-свинцового штейна после вакуум-термической обработки: 1 - халькозин; 2 - свинец металлический. Увеличение 540.

Рис. 2.29. Микроструктура свинцово-железистого штейна после вакуум-термической обработки: 1 - пирротин; 2 - вюстит; 3 - халькозин-борнитовый твердый раствор. Увеличение 270.

Минералогический и рентгеноструктурный анализ свинцово-железистого штейна после вакуум-термической обработки показал, что основными фазами являются пирротин, вюстит, халькозин-борнитовый твердый раствор, идаит, а также незначительное количество когенита (Fe_3C).

Появление последнего обусловлено тем, что исследование проведено в графитовых тиглях (при 1050 °C). Повышение температуры до 1200 °C сопровождается появлением металлического железа, образование которого обусловлено восстановлением соединений железа углеродом.

Процесс восстановления железа должен быть принят во внимание при выборе материалов конструктивного оформления технологического процесса.

Очень заметно влияние технологического давления на степень испарения сульфидов в вакууме (рис. 2.30).

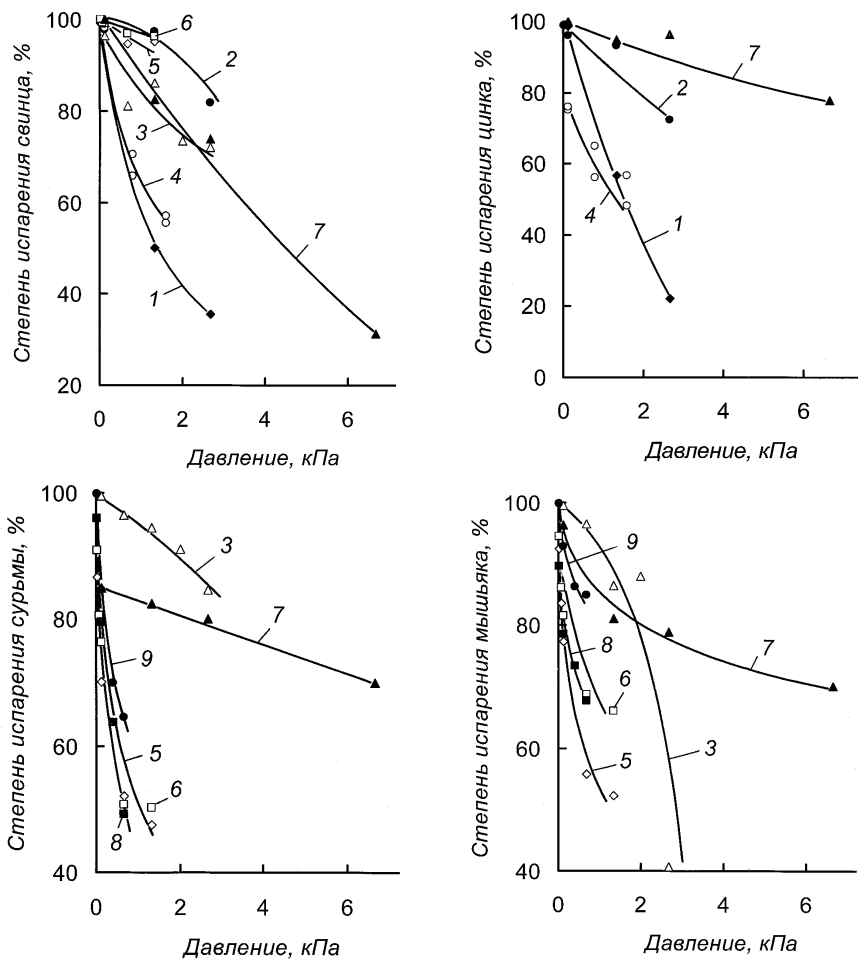


Рис. 2.30. Зависимость степени испарения свинца, цинка, сурьмы и мышьяка от давления из штейнов (температура, °С; время, мин): 1 - I (1100; 60); 2 - I (1200; 60); 3 - IV (1000; 60); 4 - V(900; 20); 5 - VI (1000; 30); 6 - VI (1100; 30); 7 - IX (1150; 30); 8 - VIII (1000; 60); 9 - VIII (1100; 60).

Изменение давления в интервале 13-130 Па не оказывает существенного влияния на степень отгонки свинца, последующее повыше-

ние давления влечет за собой значительное снижение степени перевода его в паровую фазу. С повышением температуры степень влияния разрежения на процесс испарения несколько снижается. Степень испарения сульфидов цинка, сурьмы и мышьяка снижается во всем интервале давлений от 0,013 до 6,6 кПа.

Обращает на себя внимание повышенная степень испарения всех названных сульфидов при высоком технологическом давлении (до 6,6 кПа) из свинцово-железистого штейна завода «Укрцинк» [127].

При определении влияния глубины жидкой ванны штейна на степень испарения летучих сульфидов при изохронном дистилляционном процессе установлено, что высота расплава до 50 мм мало влияет на полноту удаления сульфидов свинца, цинка, сурьмы и мышьяка.

При глубине расплава 180 мм практически полное испарение свинца (97,5 %) из штейна сократительной плавки ЧСЗ при 1200 °С и давлении 50 Па протекает за 4 часа. При глубине ванны штейна 600 мм и ведении дистилляционного процесса в аналогичных условиях в течение 5 часов максимальное извлечение свинца в паровую фазу составило лишь 62,4 %. Причем, перемешивание жидкого штейна механической мешалкой (и повышение температуры процесса до 1250 °С) не повысило извлечение более 69,0 %.

Некоторое представление о подобном поведении свинца дают химический и минералогический состав штейна после дистилляции.

При определении содержания свинца в штейне после вакуумтермической обработки при 1200 °С и высоте слоя 170 мм (исходной массой 20 кг и глубиной 220 мм) на поверхности, на глубине 55, 110 и 170 мм найдено 0,7; 0,93; 0,62 и 7,5 масс. % соответственно, при среднем содержании 2,2 масс. % и извлечении в конденсат 88,8 %.

Минералогический анализ образцов (по глубине) показал, что основная масса штейна во всех пробах представлена халькозином Cu_2S голубовато-серого цвета. В верхнем слое в единичных случаях встречается металлический свинец. Присутствуют шпейзовые образования округлой формы, в состав которых входит свинец, примерного состава $Cu_{12}(As,Sb,Pb_4)$.

На глубине 55 мм металлический свинец присутствует в виде корольков размером от $8 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ мм. Шпейзовые образования распределены неравномерно. Встречается металлическая медь.

В третьем (сверху) слое количество металлической меди значительно меньше, чем в предыдущих пробах - ~1 % от общего количества, на некоторых участках ее вовсе нет. Свинец металлический встречается редко, присутствуют шпейзовые образования.

На дне ванны количество свинца значительно возрастает. Размер королек достигает 0,4 мм. Свинец ассоциирован со шпейзовыми образованиями и медью.

Во всех пробах шпейзовые образования присутствуют как самостоятельные, так и в виде твердого раствора с металлической медью.

Проведенное исследование показало, что при указанных технологических условиях в течение 2 часов степень испарения свинца достигает ~ 90 %, при этом сульфид свинца испаряется практически полностью. Оставшийся свинец присутствует в виде металлического и шпейзовых образований. Повышенное содержание свинца в донной части свидетельствует о ликвационном отстое королек свинца.

При внепечной конденсации паровой фазы с получением дисперсного конденсата летучих сульфидов конструктивно необходим паропровод от испарителя в конденсатор, сечение которого может влиять на полноту испарения летучих. Укрупненными испытаниями со штейном ЧСЗ было установлено, что отношение площади испарения к сечению паропровода менее (10÷12):1 снижает интенсивность перевода сульфидов в паровую фазу, что было учтено при разработке технологического оборудования.

Таким образом, технологическими исследованиями установлено, что при термообработке жидких полиметаллических штейнов в форвакууме при 1100-1200 °С практически весь свинец, и более 95-96 % цинка, сурьмы и мышьяка при соответствующей экспозиции дистилляционного процесса и конструктивном оформлении технологии могут быть переведены в тонкодисперсный само осыпающийся сульфидный конденсат.

2.5.2 Поведение редких элементов при вакуум-термической обработке штейнов

Исследование по распределению редких элементов по продуктам вакуум-термической переработки проведено со штейнами отражательной печи обезмеживания свинца Чимкентского свинцового завода. Содержание редких элементов в пробе исходного штейна состави-

ло, масс. %: кадмия – 0,3; висмута – 0,01; индия – 0,01÷0,03; германия -0,001, что представляет определенный практический интерес. Тем более, что поведение элементов с повышением температуры на примере индия неоднозначно.

Так при температуре дистилляционного процесса 1000 °С в вакууме содержание индия в обработанном штейне повышается с 0,01÷0,02 до 0,03 масс. %, конденсат при этом содержит по данным полуколичественного спектрального анализа менее 0,01 масс. % In. Последнее свидетельствует о накоплении индия в кубовом остатке.

Повышение температуры процесса до 1200 °С сопровождается преимущественным переходом сульфида индия в конденсат. Усредненное содержание редких элементов в продуктах вакуумной дистилляции штейна (нескольких опытов) при 1200 °С, давлении 13 Па и глубине слоя расплава 5 мм приведены в табл. 2.10.

Эксперименты проведены с использованием трубчатого конденсатора с постепенным снижением температуры от 700 до 100 °С.

Таблица 2.10. Содержание редких элементов в исходном штейне и продуктах дистилляции

Продукт	Выход, %	Содержание, масс. %			
		In	Ge	Bi	Cd
Штейн исходный	100	0,03	0,001	0,01	0,3
Конденсат (700 °С)	20-22	0,3	0,001	0,03	1,0
Конденсат (500 °С)	4-7	0,1	0,003	0,03	0,3
Конденсат (400 °С)	3-5	<0,1	0,001	0,03	0,3
Штейн после дистилляции	60-65	0,003	Н/о - 0,0001	0,001	Следы - 0,003

Из приведенных данных видно, что индий преимущественно переходит в конденсат – содержание его в кубовом остатке снизилось на порядок. Причем концентрация индия в высокотемпературном конденсате на порядок выше, чем в исходном штейне.

По данным анализа содержание германия в конденсате аналогично таковому в исходном штейне, однако концентрация его в средней (по температуре) фракции конденсата несколько завышена. Содержание Ge в кубовом остатке найдено на порядок ниже, чем в ис-

ходном штейне. Следует предположить, что сульфид германия также преимущественно переходит в паровую фазу.

Сульфид висмута, ожидаемо по аналогии с сульфидом свинца, переходит в конденсат без локализации содержания по температуре конденсации.

Сульфид кадмия переходит в паровую фазу и конденсируется преимущественно при 700 °С.

Более полное представление о распределении редких металлов на примере индия и кадмия в процессе дистилляционного разделения сульфидных расплавов дает укрупненное балансовое испытание со штейном отражательной плавки обезмеживания черного свинца ЧСЗ (табл. 2.11).

Технологические испытания проведены на периодической электропечи с выводом паровой фазы по обогреваемому паропроводу в отдельный конденсатор циклонного типа.

Индий, содержащийся в исходном штейне, на ~ 75 % концентрируется в сульфидном конденсате, а содержание его в кубовом остатке снижается почти на порядок. Кадмий практически нацело переходит в паровую фазу и, соответственно, в конденсат.

Таким образом, индий, германий, висмут и кадмий в процессе дистилляционной переработки медно-свинцовых штейнов преимущественно переходят в сульфидный конденсат, переработка которого, исходя из экономической целесообразности, возможна гидрометаллургическим способом после содовой плавки на штейно - шлаковый расплав. Другим и, вероятно, основным вариантом переработки сульфидного свинцового конденсата, содержащего редкие металлы, является возврат его на шихтовый двор в начало технологической схемы завода с последующим извлечением редких металлов из промпродуктов производства совместно с другими.

2.5.3 Укрупненные испытания дистилляционного разделения полиметаллических штейнов

Многолетние исследования по разработке технологии переработки сульфидных расплавов и конструктивного оформления процессов, осуществляемых в непрерывном режиме [19, 128, 71], оказались

Таблица 2.11. Материальный баланс вакуум-термической переработки штейна отражательной печи

Статьи баланса	Масса		Индий		Кадмий		Свинец		Сера		
	кг	%	Со- держ., %	Рас- пред., %	Со- держ., %	Рас- пред., %	Со- держ., %	Рас- пред., %	Со- держ., %	Рас- пред., %	
Загружено:											
1. Штейн отражательной плавки	98,45	100,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	100	0,33	100	28,02	100	16,35	100	
Получено:											
1. Конденсат * сульфидн., в т.ч.:	28,74	29,20	$3,1 \cdot 10^{-3}$	74,83	1,07	94,69	84,23	87,75	-	-	
- крупнокристаллический	0,40	0,41	$7,9 \cdot 10^{-2}$	26,78	0,40	0,49	85,50	1,24	-	-	
- мелкокристаллический	28,34	28,79	$2,0 \cdot 10^{-3}$	48,05	1,08	94,20	84,21	86,51	8,50	14,97	
2. Штейн после дистилляции	67,95	69,02	$3,5 \cdot 10^{-4}$	20,17	0,01	2,09	1,66	4,09	19,15	80,84	
Итого:	96,69	98,22		95,0		96,78		91,84		95,81	
Невязка баланса:	-1,76	-1,78		-5,0		-3,22		-8,16		-4,19	
Примечание: * - содержание элементов расчетное											

безуспешными вследствие трудности загрузки агрессивного по отношению к конструкционным материалам жидкого штейна при высокой температуре, выгрузки конденсата и остатка от дистилляции (твердого или жидкого) и поддержания разрежения в вакуумной системе.

В результате была разработана вакуумная электропечь с внепечной конденсацией пара периодического действия с возможностью садки 0,4 т, схема которой приведена на рис. 2.31.

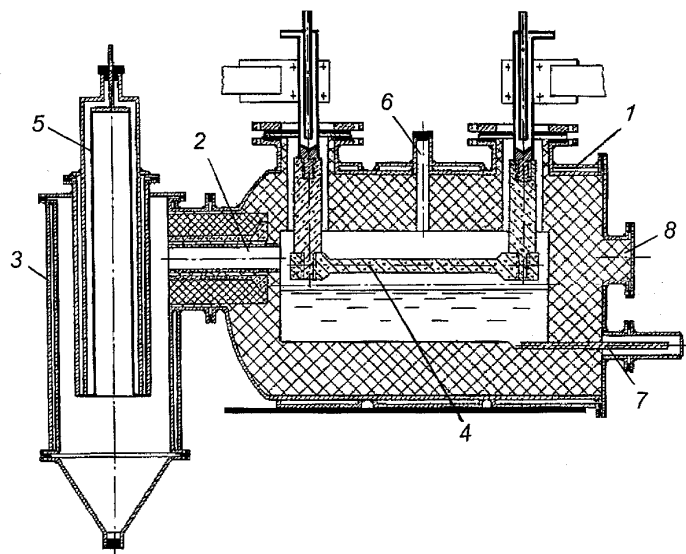


Рис. 2.31. Схема электропечи для переработки штейнов: 1 – корпус; 2 – паропровод; 3 – конденсатор; 4 – нагреватель; 5 – фильтр мешочный; 6 – люк загрузочный; 7 – шпур для слива остатка.

Установка включала горизонтальную вакуумную электропечь в виде футерованного герметичного кожуха, образующего испаритель, с графитовым нагревателем испарителя и охлаждаемый водой конденсатор, соединенный с испарителем обогреваемым паропроводом.

Во внутренней водоохлаждаемой трубе конденсатора циклонно-го типа установлен мешочный фильтр с возможностью встряхивания для улавливания образующегося тонкодисперсного конденсата.

Процесс осуществляли следующим образом. В разогретую и заполненную инертным газом электропечь через загрузочный люк загружали и плавил штейн порциями по 50-60 кг до заполнения ванны.

После окончания загрузки и расплавления штейна в загрузочном люке устанавливали чехол термопары для измерения температуры штейна. При достижении установленной технологией температуры посредством откачной системы эвакуировали газ из печного пространства, что считали началом дистилляционного процесса.

Пары сульфидов через электрообогреваемый паропровод выводились в охлаждаемый конденсатор, конденсировались на стенках с последующим осыпанием дисперсного материала в конусную часть корпуса конденсатора.

По завершении процесса установку заполняли инертным газом, снимали защитный чехол и сливали остаток от дистилляции через шпуровое отверстие в изложнице. Дисперсный конденсат выгружали в емкость через люк в конусной части конденсатора.

Отбор проб из испарителя в течение процесса дистилляции брали «на ломок» через загрузочный люк и после выгрузки продуктов - обычным способом.

При использовании штейна в качестве тела сопротивления при нагреве жидкой ванны горизонтальную часть нагревателя демонтировали, а вертикальные участки погружали в расплав.

Укрупненные технологические испытания проведены в основном со штейнами отражательной плавки обезмеживания чернового свинца Чимкентского свинцового завода, наиболее богатого по содержанию галенита и металлического свинца, и штейнами электроплавки сырья Кадамджайского сурьмяного комбината.

Общим, вне зависимости от перерабатываемого сырья, является бурное выделение газа и разбрызгивание расплава на начальной стадии технологического процесса (начиная с давления 27-40 кПа). Поэтому процесс вели с постепенным понижением давления от указанного до 0,6-1,2 кПа. Причиной этому, помимо бурного испарения летучих составляющих штейна, может быть, по нашему мнению, протекание реакций взаимодействия между сульфидами и оксидами с выделением газовой фазы.

Примером технологических показателей переработки медно-свинцового штейна может быть одна из балансовых плавков (табл.

2.12), проведенная при температуре 1200-1250 °С, начальной глубине жидкой ванны 200 мм и давлении 0,3-0,6 кПа.

Таблица 2.12. Материальный баланс вакуум-термической переработки медно-свинцового штейна отражательной печи ЧСЗ

Статьи баланса	Масса,		Свинец		Медь		Цинк	
	кг	%	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %
Загружено:								
Штейн	300,0	100	24,50	100	55,00	100	0,23	100
Получено:								
1.Конденсат	76,3	25,43	82,40	85,54	1,48	0,68	0,41	45,34
2.Остаток	207,4	69,13	5,60	15,80	73,40	92,26	0,10	30,06
Итого:	283,7	94,56		101,3		92,94		75,40
Невязка	-16,3	-5,47		+1,3		-7,06		-24,6
Статьи баланса	Масса,		Кадмий		Мышьяк		Сера	
	кг	%	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %
Загружено:								
Штейн	300,0	100	0,48	100	2,03	100	16,35	100
Получено:								
1.Конденсат	76,3	25,43	1,31	69,40	4,87	61,01	8,49	13,21
2.Остаток	207,4	69,13	0,05	7,20	1,42	48,39	18,08	76,45
Итого:	283,7	94,56		76,60		109,4		89,66
Невязка	-16,3	-5,47		-23,4		+9,4		-10,3

При проведении этого испытания прослежено за изменением концентрации свинца и меди через равные промежутки времени в течение технологической операции (рис. 2.32).

Видно, что увеличение продолжительности процесса более 8 часов практически не повышает степень отгонки свинца. Извлечение свинца в сульфидный конденсат составляет 85,5 %. Неполный перевод

свинца в паровую фазу обусловлен значительным содержанием металлического в исходном штейне, давление пара которого значительно ниже, чем у галенита. Кроме того, плотность свинца выше, чем у сульфидного расплава, что приводит к концентрации металлической фазы в придонном слое.

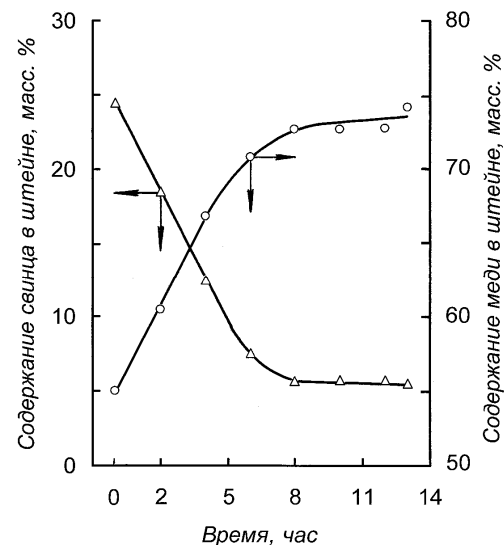


Рис. 2.32. Изменение содержания свинца и меди в штейне во время дистилляционного процесса

Результаты балансовой плавки сурьмяного штейна в вакууме [126], проведенной при температуре 1150 °С глубине ванны 200 мм, давлении 0,7 кПа в течение 5 часов, приведено в табл. 2.13.

Отличительной особенностью процесса стало образование шлакового слоя вследствие загрузки лежалого, гигроскопичного из-за наличия значительного содержания Na_2S штейна. Это затруднило испарение сульфида сурьмы и других летучих составляющих. Суммарное (в конденсат и пыль фильтра, одинаковые по составу) извлечение сурьмы в паровую фазу превысило 85 %, в шлак переходит ~5,1 % и примерно ~7,3 % остается в штейне, подвергшемся переработке.

Пыль мешочного фильтра и конденсат идентичны по составу и объединены в один продукт. Цинк, кадмий и мышьяк концентрируются преимущественно в сульфидном конденсате. Большая невязка баланса по кадмию обусловлена ошибками анализа малых содержаний в продуктах переработки. Медь практически полностью переходит в остаток от дистилляции, где ее концентрация достигает 73,4 %. Некоторое (до 1,5 %) содержание меди в конденсате объясняется уносом капель расплава на начальной стадии вакуумирования.

Таблица 2.13. Материальный баланс вакуум-термической переработки сурьмяного штейна электроплавки Кадамджайского комбината

Статьи баланса	Масса,		Сурьма		Железо		Мышьяк	
	кг	%	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %
Загружено:								
Штейн	230,0	100	5,21	100	47,50	100	0,12	100
Получено:								
1. Конденсат	11,2	4,87	71,73	67,06	10,55	1,08	1,14	46,26
2. Пыль из фильтра	3,0	1,30	72,03	18,04	10,55	0,29	1,18	12,83
3. Шлак	39,6	17,22	1,54	5,09	53,12	19,25	0,03	4,20
4. Остаток	158,8	69,04	0,55	7,29	52,7	76,60	0,06	34,52
Итого:	212,6	92,43		97,48		97,22		97,91
Невязка	-17,4	-7,57		-2,52		-2,78		-2,09
Статьи баланса	Масса,		Сера		Натрий		Свинец	
	кг	%	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %
Загружено:								
Штейн	230,0	100	27,85	100	13,34	100	0,20	100
Получено:								
1. Конденсат	11,2	4,87	4,81	0,84	2,00	0,73	2,32	56,49
2. Пыль из фильтра	3,0	1,30	3,17	0,15	2,02	0,20	2,3	15,00
3. Шлак	39,6	17,22	6,93	4,28	23,36	30,15	0,11	9,45
4. Остаток	158,8	69,04	26,46	65,60	12,60	65,21	0,03	10,36
Итого:	212,6	92,43		70,87		96,29		91,30
Невязка	-17,4	-7,57		-29,1		-3,71		-8,70

Мышьяк концентрируется в основном (~ 60 %) в конденсате и пыли мешочного фильтра, остальная часть распределяется между шлаковой и штейновой фазами.

Железо после вакуум-термической обработки распределено в основном между шлаковым и штейновым расплавами при равной концентрации в них.

Натрий в соединениях при условиях вакуумной дистилляции показал себя нелетучим компонентом. Свинец преимущественно (на ~71,5%) переведен в паровую фазу.

Наличие оксидной фазы – шлака предопределило низкое содержание серы в конденсате (3,17-4,81 %) и большую невязку баланса по этому элементу.

В процессе исследования прослежено также распределение меди и цинка по продуктам переработки. При исходном содержании 0,28 и 0,17 масс. % соответственно медь на 75 % сконцентрировалась в остатке от дистилляции, 14,1 % перешло в шлак, 64,2 % цинка переведено в паровую фазу, 12,8 % - в шлак.

Загрузка (заливка) жидкого расплавленного штейна в вакуумную электропечь предотвратит образование шлаковой фазы, а, следовательно, и осложнения, вызванные ее присутствием, в том числе, и значительный износ футеровки.

Переработка переплавленного перед загрузкой в печь лежалого сурьмяного штейна позволила снизить содержание сурьмы в обработанном штейне (остатке от вакуумирования) до 0,5 масс. %. Конденсат в этом случае содержал, масс. %: сурьмы – 70; мышьяка – 1,14; серы – 4,81; железа - 10. Использование подобного продукта целесообразно в процессе рафинирования черновой сурьмы в операции удаления железа.

В целом, несмотря на технологические и организационные затруднения, обусловленные загрузкой и наплавлением ванны исходным штейном, изменением состава в состоянии поставки и при хранении, состоянием футеровки, укрупненными технологическими испытаниями показана принципиальная возможность дистилляционного разделения полиметаллических штейнов переводом летучих сульфидов свинца, цинка, сурьмы, кадмия, редких металлов в паровую фазу с концентрацией малолетучих сульфидов меди и железа в кубовом остатке. Полученные результаты позволили рекомендовать технологию для заводских испытаний.

2.5.4. Заводские испытания дистилляционной технологии переработки полиметаллических штейнов

В результате проведения большого объема технологических испытаний в заводских условиях Чимкентского свинцового завода и совершенствования конструктивного оформления дистилляционного процесса разделения полиметаллических штейнов была разработана и смонтирована опытно-промышленная установка, производительностью 15 т в сутки, схема которой приведена на рис. 2.33.

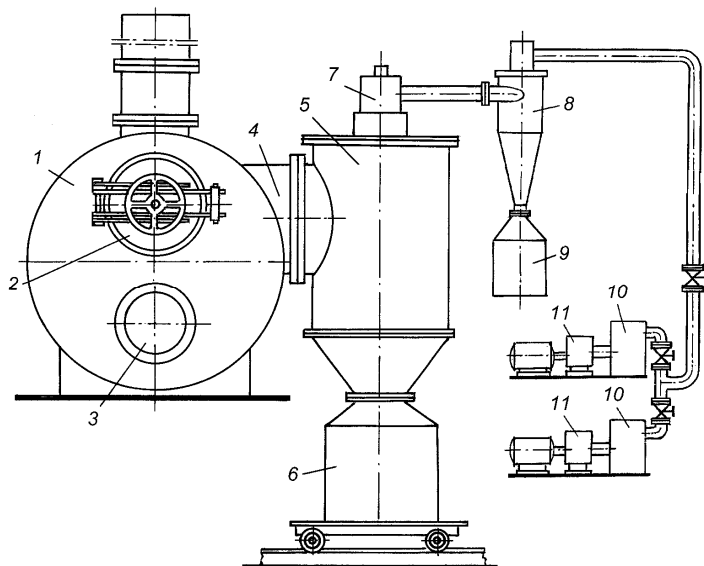


Рис. 2.33. Схема вакуумной установки для дистилляционной переработки штейнов: 1 – вакуумная электропечь; 2 – люк загрузочный; 3 – люк шпурового отверстия; 4 – паропровод; 5 – конденсатор; 6 – кубель для конденсата; 7 – фильтр мешочный; 8 – пылеуловитель циклонный; 9 – бункер; 10 – фильтры масляные; 11 – вакуумные насосы.

Установка предназначена для переработки штейнов сократительной плавки малой плавильной печи ЧСЗ. В основу проектирования заложены следующие исходные данные:

Состав штейна сократительной плавки, масс. %: свинца – 14,5; меди – 36; цинка – 9,5; железа – 12,5; серы – 19,8; прочих – 7,7.

Состав остатка после дистилляции летучих по данным укрупненных испытаний, масс. %: свинца – 2; меди – 45; цинка – 4,3; железа – 15,6; серы – 23,1; прочих – 9,6.

С учетом увеличенной глубины ванны в промышленном агрегате состав остатка, масс. %: свинца – 3; меди – 42,9; цинка – 5,7; железа – 14,9; серы – 22,3; прочих – 9,2.

Состав конденсата, масс. %: свинца – 60; цинка – 20; меди – 0,3; железа – 0,1; серы – 19,6.

Выход штейна после переработки – 84%, конденсата – 15 %, потери 1 %.

Степень испарения свинца – 90 %; температура дистилляции – 1200-1250 °С; давление 65-130 Па; глубина ванны вначале процесса – 370 мм; площадь испарения 2 м²; емкость печи по штейну 3,75 т; количество операций в сутки – 4; продолжительность операции 6 часов; удельная производительность ~ 9 т/(м²·сут.) поверхности испарения.

Установка для дистилляционной переработки штейнов включала вакуумную электропечь (рис. 2.34) с использованием штейна в качестве тела сопротивления при нагреве, снабженную загрузочным люком для заливки жидкого штейна и люком шпурового отверстия для слива штейна подвергнутого обработке, водоохлаждаемый конденсатор циклонного типа, соединенный с печным пространством электрообогреваемым паропроводом, выполненным в виде графитовой трубы. Снизу конденсатор снабжен кубелем для сбора мелкодисперсного конденсата, установленным на тележке для быстрой замены его порожним. В центральной водоохлаждаемой трубе конденсатора смонтирован мешочный фильтр. Между конденсатором и системой эвакуации газа установлены последовательно циклонный пылеуловитель с смонтированным мешочным фильтром для очистки газового потока от мелкодисперсных частиц конденсата и масляные фильтры для тонкой очистки газового потока.

На верхней крышке конденсатора установлен взрывной клапан, представляющий собой свинцовую надсеченную мембрану, размещенную на поддерживающей решетке, и смотровое окно для визуального контроля выхода парового потока из испарителя.

Смену кубелей, заливку штейна и выпуск обработанного штейна в изложницы осуществляли при заполнении вакуумной установки

азотом из газопровода. Съем кубеля с конденсатом, установку порожнего и герметизацию с корпусом конденсатора осуществляли с использованием простейшего механизма вертикального перемещения, приводимого в действие гидравлическим домкратом при длительности операции 3-5 мин.

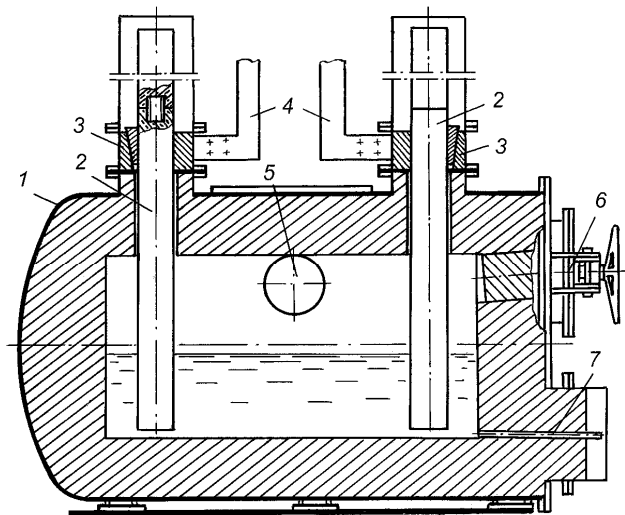


Рис. 2.34. Схема вакуумной электропечи для дистилляционной переработки штейнов: 1 – корпус футерованный; 2 – электроды графитовые; 3 – токовводы; 4 – шины токоподводящие; 5 паропровод; 6 – люк заливочный; 7 – шпур.

Вследствие возможного самовозгорания тонкодисперсный сульфидный конденсат в снятом кубеле увлажняли водой. Далее содержимое отправляли на шихтовый двор.

Остаток после вакуумной дистилляции, разлитый в изложницы, представляющий собой медный штейн с малым содержанием свинца и цинка, в виде дробленого материала направляли на конвертирование (на другое предприятие).

Процесс дистилляционной переработки полиметаллических штейнов включал последовательные операции заливки жидкого штейна при атмосферном давлении азота, герметизации заливочного

люка, эвакуации газов из печного пространства, подвода электрической мощности к электродам, нагрева и дистилляции летучих составляющих из загруженного штейна, заполнения установки азотом, вскрытия шпурового отверстия и слива обработанного штейна в изложницы. После удаления обработанного штейна из печного пространства вскрывали загрузочный люк и производили заливку (по желобу) следующей порции жидкого штейна. Одновременно с загрузкой штейна происходила замена кубеля с конденсатом на порожнюю емкость. После герметизации люка, шпурового отверстия и смены кубелей процесс повторялся.

При проведении заводских испытаний переработано более 500 т штейна, получено свыше 100 т сульфидного конденсата. Расход электроэнергии составил 400-500 кВт-ч/т штейна, плотность тока, обеспечивающая температурный режим процесса дистилляции, - 1000 кА/м².

Трудности, сопровождающие технологический процесс, заключались в синхронизации подачи жидкого штейна шахтной сократительной плавки в вакуумную электропечь и длительности операции загрузки вследствие малой емкости ковшей для перемещения жидкого штейна на переработку и соответствующей грузоподъемности кранового оборудования.

2.5.4.1 Распределение элементов при дистилляционной переработке полиметаллических штейнов

Основной объем заводских испытаний дистилляционной технологии переработки выполнен применительно к штейнам сократительной плавки Чимкентского свинцового завода, содержание элементов в котором колебалось в пределах, масс. %: меди - 35-40; свинца - 15-18; цинка - 6-12; сурьмы - 0,1-0,9; мышьяка - 0,6 -1,0.

Степень возгонки при температурах 1200-1250 °С, давлении 20-50 Па из ванны глубиной 330-360 мм в течение 6 часов составила, %: свинца - 90-91; цинка - до 80-85; сурьмы - 81-88; мышьяка - 83-91.

Наиболее полное представление о распределении сульфидов по продуктам переработки дают балансовые плавки (табл. 2.14, 2.15).

Видно, что извлечение свинца в конденсат составляет 88-91 % при остаточном содержании в обработанном штейне около 2 % (в некоторых случаях 1,6 %). Цинк преимущественно (на 80-89 %) переходит в паровую фазу. Медь и железо практически полностью концен-

трируются в остатке от дистилляции. Некоторое их содержание (десятые доли процента) в конденсате обусловлено уносом капель расплава при бурном испарении на первой стадии дистилляционного процесса.

Таблица 2.14. Материальный баланс вакуум-термической переработки медно-свинцового штейна сократительной плавки ЧСЗ (плавка 1)

Статьи баланса	Масса,		Свинец		Медь		Железо	
	кг	%	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %
Загружено:								
Штейн	3600	100	17,0	100	39,37	100	14,43	100
Получено:								
1.Конденсат	870	24,17	63,8	90,70	0,51	0,31	0,28	0,47
2.Остаток	2680	74,44	2,0	8,76	52,3	98,89	18,12	93,89
Итого:	3550	98,61		99,46		99,20		94,36
Невязка	-50	-1,39		-0,54		-0,80		-5,64
Статьи баланса	Масса,		Цинк		Сурьма		Мышьяк	
	кг	%	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %
Загружено:								
Штейн	3600	100	6,96	100	0,19	100	0,67	100
Получено:								
1.Конденсат	870	24,47	23,30	80,90	0,32	40,70	1,36	48,89
2.Остаток	2680	74,44	0,75	8,02	0,15	58,77	0,24	26,58
Итого:	3550	98,61		88,92		99,47		75,47
Невязка	-50	-1,39		-11,08		-0,53		-24,53

Сурьма и мышьяк распределяются по продуктам переработки. Причиной этому может быть образование шпейсовой фазы.

В процессе промышленных испытаний проверена возможность обесвинцевания медного штейна Иртышского полиметаллического

комбината (ИПК), содержащего, масс. %: меди – 36,0; железа – 25,5; свинца – 8,25; цинка – 1,74; сурьмы – 0,63; мышьяка – 0,45; серы – 19,73.

Таблица 2.15. Материальный баланс вакуум-термической переработки медно-свинцового штейна сократительной плавки ЧСЗ (плавка 3)

Статьи баланса	Масса,		Свинец		Медь		Железо	
	кг	%	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %
Загружено:								
Штейн	3450	100	17,4	100	36,85	100	14,32	100
Получено:								
1.Конденсат	900	26,09	0,61	91,60	1,23	0,87	0,95	1,73
2.Остаток	2520	73,04	2,10	8,82	49,50	98,12	18,10	92,32
Итого:	3420	99,13		100,42		98,99		94,05
Невязка	-30	-0,87		+0,42		-1,01		-5,95
Статьи баланса	Масса,		Цинк		Сурьма		Мышьяк	
	кг	%	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %	Со-держ, %	Рас-пред, %
Загружено:								
Штейн	3450	100	7,03	100	0,17	100	0,67	100
Получено:								
1.Конденсат	900	26,09	23,74	88,09	0,31	47,57	1,59	61,91
2.Остаток	2520	73,04	0,53	5,51	0,11	47,26	0,18	19,62
Итого:	3420	99,13		93,60		94,83		81,53
Невязка	-30	-0,87		-6,40		-5,17		-18,47

В связи с тем, что в состоянии поставки штейн ИПК представлял собой кусковой материал, загрузку его в электропечь (наплавление) вели в жидкий штейн сократительной плавки ЧСЗ, используемый в качестве нагревателя. Загрузку кускового штейна (размером до 150 мм) вели при температуре 1000 °С порциями по 15-20 кг в течение 10-

14 часов. В процессе промышленных испытаний переработана партия штейна ИПК общей массой 17 т.

В процессе переработки указанного штейна отмечено интенсивное парообразование уже при достижении давления порядка 20 кПа (150 мм рт.ст) при температуре 1000 °С. Эвакуация газов в этих условиях без дросселирования входного трубопровода вакуумного насоса приводила к работе конденсатора в режиме испарительного охлаждения. По истечении 50-70 мин давление в печи составляло 0,13-0,65 кПа.

При переработке штейна ИПК технологические условия изменяли в пределах: температура - 1020÷1350 °С; давление - 21÷0,13 кПа; глубина ванны - 230÷370 мм.

В результате промышленных испытаний дистилляционного разделения медного штейна установлено, что повышение температуры и понижение давления увеличивают степень отгонки свинца, цинка, сурьмы и мышьяка. В среднем за 4-5 часов свинец, цинк и сурьма на 80-90 % переходят в конденсат. Степень извлечения мышьяка в паровую фазу несколько ниже (70-80 %), что, по-видимому, связано с образованием арсенидов меди.

Распределение элементов по продуктам совместной переработки штейна ИПК и ЧСЗ можно проследить на примере одной из балансовых плавок, проведенной при температуре 1050 (вначале) – 1300 °С, давлении 2,1 - 0,13 кПа, глубине ванны расплава 280 мм в течение 5 часов (табл. 2.16).

Видно, что медь практически нацело концентрируется в остатке от дистилляции, некоторое содержание ее в конденсате и уловленной пыли обусловлено уносом капель расплава паро-газовым потоком на начальной стадии процесса.

Невысокое суммарное извлечение свинца и цинка (87,83 и 81,99 % соответственно) в сульфидный конденсат и пыль обусловлены относительно низким содержанием указанных сульфидов металлов в исходном штейне. Сурьма преимущественно переходит в паровую фазу, мышьяк распределяется в сопоставимых количествах по продуктам переработки.

Таблица 2.16. Материальный баланс вакуум-термической переработки штейна ИПК

Статьи баланса	Масса,		Медь		Свинец		Цинк		Сурьма		Мышьяк	
	кг	%	Содер. жан. %	Распр едел. %	Содер. жан. %	Распр едел. %	Содер. жан. %	Распр едел. %	Содер. жан. %	Распр едел. %	Содер. жан. %	Распр едел. %
Загружено:												
1. Штейн ЧСЗ	850	31,48	38,00	32,66	11,90	39,86	60,33	60,33	0,30	17,95	0,65	39,89
2. Штейн ИПК	1850	68,52	36,00	67,34	8,25	60,14	1,74	39,67	0,63	82,05	0,45	60,11
Итого:	2700	100	36,63*	100	9,40*	100	3,00*	100	0,53*	100	0,51*	100
Получено:												
1. Конденсат	345	12,78	1,30	0,45	57,60	78,31	16,66	70,83	3,14	76,26	2,23	55,55
2. Остаток	2255	83,52	43,45	99,07	1,20	10,66	0,51	14,17	0,06	9,53	0,13	21,17
3. Пыль циклона	45	1,67	0,30	0,01	53,7	9,52	20,12	11,16	4,11	13,02	4,87	15,82
Итого:	2645	97,97		99,53		98,49		96,16		98,81		92,54
Невязка баланса	-55	-2,03		-0,47		-1,51		-3,84		-1,19		-7,46
Примечание: * - расчетное содержание												

Таким образом, на штейнах разных производств и процессов показана универсальность разработанной технологии вакуум-термического дистилляционного разделения сульфидных расплавов с получением сортового медного штейна. В случае дистилляционной переработки железистого штейна электроплавки сурьмяного сырья значительно сокращаются потери сурьмы с промпродуктами основного производства.

1. *Абдеев М.А.* Полиметаллические штейны и их конвертирование. Алма-Ата, изд-во АН КазССР. 1962. 228с.
2. *Ибрагимов Е.Т.* Вакуумтермический способ переработки сурьмосодержащих полиметаллических штейнов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.03.- Алма-Ата: ИМиО АН Каз ССР. 1975.-165с.
3. *Цефт А.Л., Тараскин Д.А., Ермилов В.В. и др.* О гидрометаллургической переработке медного штейна. В кн. Цветная металлургия. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1962. Т.5. С.72-76.
4. *Калнин Е.И., Смирнов М.П.* Обогащение штейнов отражательной печи непрерывного обезмеживания/ Производительные силы Южного Казахстана. Тр. Чимкентской науч. сессии АН Каз ССР. Алма-Ата: Наука. 1966. Т.2. С.223-227.
5. *Бакуров Б.Т., Квятковский А.Н., Онаев И.А.* К вопросу извлечения свинца из полиметаллических штейнов в металлическую фазу/ В кн. Физико-химические исследования штейно-шлаковых систем. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1967. Т.24. С.36-41.
6. *Исакова Р.А.* Давление пара сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука. 1963. 129с.
7. *Цефт А.Л., Румянцев Ю.В., Кочкин В.П.* Вакуумный способ переработки полиметаллических сульфидных концентратов. В кн. Химия и металлургия. Иркутск. 1960. С.117-123.
8. *Меченов П.И.* Вакуум-термический способ возгонки свинца, свинцовых и цинковых соединений из свинцово-медного штейна//Цветные металлы. 1958. №1. С.48-52.
9. *Есютин В.С., Онаев И.А.* Дистилляция свинца и цинка из полиметаллических штейнов. /В кн. Цветная металлургия. Тр. ИМиО АН КазССР. 1962. Т.4. С. 43-47.

10. *Аветисян Х.К., Гнатышенко Г.И.* Термическое и металлографическое исследование системы PbS-ZnS-FeS//Изв. АН КазССР. Сер. горн.дела, строймат. и металлургии. 1956. №6. С.13-25.
11. *Курочкин А.Ф., Онаев И.А., Квятковский А.Н.* К вопросу о структуре медного штейна в твердом и жидком состоянии/ В кн. Физико-химические исследования штейно-шлаковых систем. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1967. Т.24. С.3-16.
12. *Бибенина Г.А., Смирнов М.П.* Система PbS-Na₂S-Cu₂S//ЖНХ. 1966. Т.11. №9. С.2133-2138.
13. *Смирнов М.П.* Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия. 1977. 280с.
14. *Копылов Н.И., Лата В.А., Тогузов М.З.* Взаимодействие и фазовые состояния в расплавах сульфидных систем. Алматы: Ғылым. 2001. 438с.
15. *Миллер О.Г., Абдеев М.А.* Изучение давления пара свинца и его соединений над штейновыми и шлаковыми расплавами/Тр. Алтайского ГМНИИ АН Каз ССР. 1958. Т.7. С.182-192.
16. *Адзума Киёси, Гото Сакити, Такэбэ Нобуя.* Активность сульфида свинца в системах Cu₂S-PbS, FeS-PbS и Cu₂S-PbS-Cu//J. Mining and Metallurg. Inst. Jap. 1968. V.84. № 959. P.367-369.
17. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендяпин А.С.* Давление пара сульфида свинца в системе PbS-Cu₂S/ В кн. Комплексные способы переработки цветных металлов. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1964. Т.9. С.28-31.
18. *Нестеров В.Н., Исакова Р.А., Шендяпин А.С.* Активность свинца в сульфидных расплавах//ЖФХ. 1969. Т.43. №12. С.3181-3182.
19. *Шендяпин А.С.* Извлечение свинца из полиметаллических штейнов: дис. ... канд. техн. наук: 05.322- Алма-Ата: ИМиО АН Каз ССР, 1969.-154с.
20. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендяпин А.С.* Давление пара сульфидов свинца и индия//ЖНХ. 1963. Т.8. №1. С.18-23.
21. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендяпин А.С.* Давление пара и диссоциация сульфидов меди и никеля/ Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1963. Т.6. С.156-159.
22. *Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П.* Термическая диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука. 1978. 272с.

23. *Спицын В.А., Кожрахметов С.М., Исакова Р.А.* Масс-спектрометрическое исследование состава пара сульфида свинца// Изв. АН СССР. Металлы. 1977. №3. С.57-62.
24. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. и др.* Равновесие конденсированной и паровой фаз в квазибинарных системах халькозина с галенитом и сфалеритом// Доклады НАН РК. 2010. № 3. С.70-75.
25. *Копылов Н.И., Тогузов М.З., Ярыгин*//Изв. АН СССР. Металлы. 1976. №6. С.80-83.
26. *Погорелый А.Д.* Термическая диссоциация сульфидов//ЖФХ. 1948. Т.22. №6. С.731-746.
27. *Зув Б.Н., Нестеров В.Н.* Определение давления паров и давления диссоциации сернистого цинка//Изв. АН Каз ССР. Сер. Горного дела, металлургии, строительства и стройматериалов. 1956. №9. С.105-111.
28. *Richards A.W.* The heats of formation and dissociation of zinc sulphide//J. Appl. Chem. 1959. V.9. №3. P.142-147.
29. *Исакова Р.А., Пономарев В.Д.* Определение давления пара сернистого цинка с использованием радиоактивного изотопа// Изв. АН Каз ССР. Сер. металлургии, обогащ. и огнеупоров. 1958. №3. С.3-8.
30. *Нестеров В.Н., Пономарев В.Д.* Давление пара сернистого цинка при 1200-1400°// Изв. АН Каз ССР. Сер. металлургии, обогащ. и огнеупоров. 1959. №1. С.80-87.
31. *Авербух Б.Д., Ветренко Е.А., Чуфаров Г.И.* О сублимации сернистого цинка//ЖПХ. 1959. Т.32. №1. С.1221-1224.
32. *Нестеров В.Н., Пономарев В.Д.* Давление пара сернистого цинка при 1200-1400°//Изв. АН Каз ССР. Сер. металлургии, обогащ. и огнеупоров. 1959. №1. С.80-87.
33. *Hirschwald W., Neumann G., Stranski J.N.* Anwendug der Effusionsmethode das Verdampfungsanalogy Dissociationsgleichgewicht des Zinksulfides//Z. Phys. Chem. 1965. Bd.45. S.170-185.
34. *Боев Э.И., Бундель А.А.* Термическая диссоциация сульфида и селенида цинка/В кн. Исследования в области физической химии, аналитической химии и электрохимии. М. 1965. С.84-90.
35. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н.* Давление и диссоциация сульфидов цинка и кадмия//ЖНХ. 1966. Т.11. №5. С.964-970.
36. *Munir Z.A., Mitchell M.J.* Studies on the sublimation of IIB-VIA compraunds (ZnS)//High Temper. Sci. 1968. №1. P.381-387.

37. *Адзума Киёси, Гото Сакити, Такэбэ Нобуя.* Термодинамическое изучение ZnS в медных штейнах. Сообщ.1//J. Mining and Metallurg. Inst. Japan. 1968. V.84. №964. P.1082-1088.
38. *Адзума Киёси, Гото Сакити, Такэбэ Нобуя.* Термодинамическое изучение ZnS в медных штейнах. Сообщ.2//J. Mining and Metallurg. Inst. Japan. 1969. V.85. №979. P.935-939.
39. *Спицын В.А., Исакова Р.А., Кожрахметов С.М.* Состав и давление пара над сульфидами цинка и кадмия//ЖПХ. 1976. Т.49. №5. С.1051-1056.
40. *Исакова Р.А.* Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука. 1968. 230с.
41. *Новоселова А.В., Пашилкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.:Наука. 1978. 112с.
42. *Нестеров В.Н., Пономарев В.Д.* Давление пара сульфида цинка над сплавами ZnS-Cu₂S и ZnS-FeS при 1000-1200°//Изв. АН Каз ССР. Сер. металлургии, обогащ. и огнеупоров. 1958. №3. С.33-44.
43. *Нестеров В.Н., Пономарев В.Д.* Давление пара и активность сернистого цинка в системе ZnS-Cu₂S при 1200-1400°// Изв. АН Каз ССР. Сер. металлургии, обогащ. и огнеупоров. 1959. №3 (6). С.64-72.
44. *Ильяшева Н.А.* Исследование системы Cu₂S-Sb₂S₃ при 320-400 °С // Неорганические материалы.1973. Т.9. №10. С.1677-1679.
45. *Рязанцев А.А., Пашилкин А.С., Новоселова А.В.* Давление пара над жидким сульфидом сурьмы// Вестн. МГУ. Химия. 1968. №5. С.95-96.
46. *Устюгов Г.П.* Давление насыщенного пара халькогенидов сурьмы// Изв. АН СССР. Неорганич. Материалы. 1969. Т.5. №3. С.589-590.
47. *Sullivan C.L., Prusaczyk L.E. Carlson K.D.* Molecules in the equilibrium vaporisatin of antimony sulphide and selenide//J. Chem. Phys. 1970. V.53. P.1289-1290.
48. *Faure F.M., Mitchell M.L., Bartlett R.W.* Vapor pressures study of stibnite (Sb₂S₃)// High. Temp. Sci. 1972. V.4. P.181-191.
49. *Нестеров В.Н., Исакова Р.А.* Давление пара сульфида сурьмы/ИМиО АН Каз ССР. Алма-Ата.1974. Деп. в ВИНТИ. 1974. №770-74.
50. *Шендяпин А.С., Нестеров В.Н., Ибрагимов Е.Т.* Давление пара трехсернистой сурьмы/ ИМиО АН Каз ССР. Алма-Ата. 1975. Деп. в ВИНТИ. 10.04.1975. №1037-75.

51. *Ибрагимов Е.Т., Шендяпин А.С., Нестеров В.Н., Хобдабергенов Р.Ж.* Давление пара трехсернистой сурьмы в системе $Sb_2S_3-Cu_2S$ // Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1977. Т.52. С.61-65.

52. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. и др.* Равновесие жидкость-пар в системе халькозин-антимонит при низких давлениях// Вестник НАН РК, 2010, № 3, С.45-51.

53. *Исакова Р.А., Шендяпин А.С., Нестеров В.Н.* Давление пара сульфида свинца в системе $PbS-FeS/B$ кн. Комплексная переработка рудного сырья. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1965. Т.11. С.160-162.

54. *Шендяпин А.С., Исакова Р.А., Нестеров В.Н.* Давление пара сульфида свинца в системе $PbS-FeS-Cu_2S/ B$ кн. Новые пирометаллургические способы переработки полиметаллического сырья. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1965. Т.13. С.25-31.

55. *Блатов И.А., Лопатин С.И., Павлинова Л.А. и др.* Определение активности компонентов в системах FeS, NiS и $Fe-Ni-S$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии/ Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов. Челябинск: Изд. ЮУрГУ. 1998. С.119-120.

56. *Лопатин С.И., Блатов И.А., Харланов А.С. и др.* Исследование активности компонентов в системе $Fe-S$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии//Металлы. 1999. №5. С.33-35.

57. *Морачевский А.Г., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш.* Термодинамика системы железо-сера/Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди. Санкт-Петербург: Изд. Политехнического университета. 2005. 155с.

58. *Cordier J.A., Chipman J.* Activity of sulfur in liquid $Fe-Ni$ alloys//J. Metals. 1955. V.7. №8. P.905-907.

59. *Нестеров В.Н., Пономарев В.Д.* Давление пара и активность сернистого цинка в системе $ZnS-FeS$ при $1200-1400^\circ$ //Изв. АН Каз ССР. Сер. металлург., обогащения и огнеупоров. 1960. №3(9). С.18-25.

60. *Лата В.А., Полювянный И.Р., Ивакина Л.П.* Изучение системы $Sb_2S_3-FeS/$ ИМиО АН Каз ССР. Алма-Ата.1972. Деп. в ВИНТИ. 22.06.72. №4470-72.

61. *Шендяпин А.С., Ибрагимов Е.Т., Исакова Р.А., Нестеров В.Н.* Давление пара трехсернистой сурьмы в системе $Sb_2S_3-FeS/$ ИМиО АН Каз ССР. Алма-Ата. 1975. Деп. в ВИНТИ. 15.04.1975. №1335-75.

62. *Гофман Г.О.* Металлургия свинца. М.-Л.: ГНТИ цветн. и золото-плат. промышл. 1932.687с.

63. *Пономарев В.Д., Исакова Р.А.* Давление пара трехсернистой сурьмы над расплавом $Sb_2S_3-PbS//$ Изв/ Изв. АН Каз ССР. Сер. горн. дела, стройматериалов и металлургии. 1956. №6. С.48-52.

64. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001, Т.3. кн. 1. 872 с.

65. *Chou N., Komarek K., Miller E.* Retrograde Solubility of $PbS, PbSe$ and $PbTe//$ Trans. Met. Soc. AIME. 1964. V.245. №4. P.1553-1560.

66. *Володченко С.Н., Индебаум Г.В., Васкевич А.Д. и др.* Исследование расплавов системы $Pb-PbS//$ Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1983. Т.19. №3. С.344-346.

67. *Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.* Система $Pb-PbS//$ ЖНХ. 1998. Т.43. №8. С1392-1394.

68. *Grant R.M., Russell B. A.* Thermodynamic Study of Dilute Sulfur and $Cu-S$ Solutions in Lead// Met. Trans. 1970. V.1. №1. P.75-83.

69. *Esdaile J.D.* Thermodynamics and Phase Diagram of the Lead-Lead Sulphide Binary System//Proc. Aust. Inst. Min. Met. 1972. №241. P.63-71.

70. *Ванюков А.В., Быстров В.П., Снурникова В.А., Коваленко Л.С.* Фазовые равновесия и состав паровой фазы в системе свинец-сера/В кн. Теория и практика процессов получения тяжелых цветных и благородных металлов. Тр. МИСиС. 1978. №111. С.12-19.

71. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Челохсаев Л.С.* Основы вакуумной пироселекции полиметаллического сырья. Алма-Ата: Наука. 1973. 255с.

72. *Липкин С.В., Абдеев М.А.* К вопросу отгонки цинка при конвертировании полиметаллических штейнов// Тр. Алтайского ГМИ. 1961. С 12-18.

73. *Нестеров В.Н., Пономарев В.Д.* Давление пара сернистого цинка в системе $ZnS-FeS-Cu_2S$ при $1200-1400^\circ$ // Изв. АН Каз ССР. Сер. металлург., обогащ. и огнеупоров. 1960. №3(9). С.77-87.

74. *Ибрагимов Е.Т., Шендяпин А.С., Исакова Р.А. и др.* Давление пара трехсернистой сурьмы в системе $Sb_2S_3-FeS-Cu_2S/$ ИМиО АН Каз ССР. Алма-Ата. 1975. Деп. в ВИНТИ. 12.11.1975. №3241-75.

75. *Галимов М.Д., Окунев А.И.* Влияние газовой среды на скорость улетучивания сульфидов германия// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1963. №2. С.127-132.

76. *Цыгода И.М., Пономарев В.Д.* К вопросу летучести сульфида цинка// В кн. Комплексная переработка рудного сырья Казахстана. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1964. Т.11. С.175-184.

77. *Кожрахметов С.М., Пензимонж И.И., Тумарбеков З.Т.* О скорости улетучивания сульфида цинка// Изв. АН СССР. Металлы. 1965. №2. С.62-64.

78. *Тумарев А.С., Филина Л.Н.* Кинетика возгонки сульфида олова// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1965. №3. С.82-85.

79. *Кожрахметов С.М., Пензимонж И.И., Цефт А.Л., Тумарбеков З.Т.* Скорость улетучивания сульфида свинца в атмосфере различных газов при 900÷1400 °С// Вестник АН Каз ССР. 1965. №4. С.64-70.

80. *Кожрахметов С.М., Пензимонж И.И., Цефт А.Л., Тумарбеков З.Т.* Скорость улетучивания сульфида кадмия при 1000÷1400 °С// Изв. АН СССР. Металлы. 1967. №2. С.59-63.

81. *Ревебцов В.В., Монтильо И.А., Хохлова А.М.* Особенности кинетики возгонки цинка и свинца из сульфидных расплавов// Тр. Унипромедь. 1970. Вып. 13. С.225-233.

82. *Сосновский Г.Н., Абдеев М.А.* Изучение скорости возгонки сульфидов германия в вакууме// Изв. АН Каз ССР. Сер. металлургии, обогащ. и огнеупоров. 1961. №2. С.3-9.

83. *Господинов Г.Г., Поповкин Б.А., Пашилкин А.С., Новоселова А.В.* Изучение поведения сульфидов висмута и сурьмы при возгонке в вакууме// Вестн. МГУ. Сер. химия. 1967. №2. С.54-57.

84. *Исакова Р.А., Угрюмова Л.Е., Челохсаев Л.С.* Скорость испарения сульфидов свинца и цинка в вакууме// В кн. Комплексная переработка рудного сырья Казахстана. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1964. Т.11. С.150-159.

85. *Исакова Р.А., Цефт А.Л., Угрюмова Л.Е., Челохсаев Л.С.* Скорость испарения сульфидов цветных металлов в вакууме//Изв. АН СССР. Металлы. 1967. №3. С.74-80.

86. *Назимова Е.К.* Вакуумная отгонка сульфидов свинца и цинка// Записки Ленинградского горн. ин-та. 1970. Т.50. №3. С.169-170.

87. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Угрюмова Л.Е.* Скорость возгоки сульфида свинца из штейновых расплавов в вакууме// В кн. Новые пирометаллургические способы переработки полиметаллического сырья. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1965. Т.13. С.16-21.

88. *Палатник Л.С., Комник Ю.Ф.* К вопросу о механизме конденсации металлов в вакууме// Доклады АН СССР. 1959. Т.124. №4. С.808-811.

89. *Палатник Л.С., Комник Ю.Ф.* О кинетике конденсации металлов в вакууме// Доклады АН СССР. 1959. Т.126. №1. С.74-77.

90. *Палатник Л.С., Гладких Н.Т.* Об эффекте микрогетерогенной конденсации металлов в вакууме// Доклады АН СССР. 1961. Т.140. №3. С.567-570.

91. *Палатник Л.С., Комник Ю.Ф.* О механизме конденсации металлов в вакууме// В кн. Рост кристаллов. М.: Изд. АН СССР. 1961. Т.3. С.174-183.

92. *Палатник Л.С., Гладких Н.Т.* Об условиях конденсации Zn и Cd во второй (нижней) граничной области температур// ФТТ. 1962. Т.4. №2. С.424-428.

93. *Палатник Л.С., Федоров Г.В., Богатов П.Н.* Некоторые закономерности объемной конденсации металлов и сплавов// ФТТ. 1965. Т.7. №9. С.2648-2659.

94. *Палатник Л.С., Сорокин В.К., Лебедева М.В.* О влиянии подложки на структуру и свойства пленок PbTe// ФТТ. 1965. Т.7. №6. С.1699-1705.

95. *Палатник Л.С., Гладких Н.Т., Набока М.Н.* исследование конденсированных пленок ZnS-CdS и Zn – Cd – S переменного состава// ФТТ. 1965. Т.7. №9. С.2850-2852.

96. *Sumiaki Ibuki.* On the Cristal Growth of Cadmium Sulphide// J. Phys. Soc. Japan. 1959. V.14. №9. P.1181-1195.

97. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендятин А.С. и др.* К вопросу конденсации летучих составляющих при вакуумировании штейнов свинцовых заводов/ ИМиО АН Каз ССР. Алма-Ата. 1973. Деп. в ВИНИТИ. 11.06.1973. №6264-73.

98. *Исакова Р.А., Спивак М.М., Челохсаев Л.С.* О конденсации сульфидов металлов в среднем вакууме// ЖПХ. 1974. Т.47. №5. С.959-963.

99. *Исакова Р.А., Ткаченко О.Б., Морозова Т.П.* К вопросу конденсации паров сульфидов металлов/ ИМиО АН Каз ССР. Алма-Ата. 1983. Деп. в ВИНИТИ. 4.03.1983. №1171-83.

100. *Храпунов В.Е., Володин В.Н., Исакова Р.А.* Размерный эффект при жидкофазной конденсации сульфида мышьяка// Докл. НАН РК, 2009, № 1, С.21-25.

101. *Исабаев С.М., Пашинкин А.С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И.* Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений. Алма-Ата: Наука. 1986. 184 с.
102. *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.:Наука. 1984. 232с.
103. *Скоков В.Н., Коверда Скрипов В.П.* Фазовый переход жидкость-кристалл в островковых пленках галлия//ФТТ. 1982. Т.24. №2. С.562-567.
104. *Peppiatt S.J.* The melting of particles. II. Bismuth // Proc. Roy. Soc. London. 1975. V.A345. № 1642. P.401-412.
105. *Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П.* Влияние флуктуаций и неравновесной огранки на плавление маленьких металлических кристаллов // ФММ. 1981. Т.51, № 6. С.1238-1244.
106. *Sambles J.R.* An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles // Proc. Roy. Soc. London. 1971. V.A324, № 2. P.339-351.
107. *Buffat Ph., Borel J-P.* Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A.1976.V.13, № 6.P.2287-2298.
108. *Палатник Л.С., Бойко Б.Т.* О диаграмме состояния сплавов Al-Cu в тонких пленках // ФММ.1961.Т.11, № 1. С.123-127.
109. *Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И. и др.* Исследование структуры двойных сплавов в конденсированных пленках // Изв. АН СССР. Металлы. 1987.№1.С.176-184.
110. *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж.* Размерный эффект, структура и свойства двойных пленочных систем. Караганда: Tengri Ltd. 2014. 245с.
111. *Храпунов В.Е., Исакова Р.А.* Переработка упорных золото-мышьяковых концентратов с применением вакуума. Алматы: Ғылым. 2002. 252 с.
112. *Pound G.M., Derge G., Osuch G.* Electrical in Molten Cu-Fe Sulphide Mattes//J. Metals. 1955. V.7. №3. P.481-484.
113. *Яблонский Ю.А., Смирнов В.И.* Электропроводность сульфидов меди, железа и никеля при высоких температурах// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1958. №2. С.44-55.

114. *Востряков А.А., Ватолин Н.А., Есин О.А.* Вязкость и электросопротивление жидких сплавов железа с фосфором и серой//ФММ. 1964. Т.18. №3. С.476-477.
115. *Дубровинский И.Е., Чучмарев С.К.* Вязкость и электропроводность жидких сплавов железа, никеля и кобальта с серой// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1968. №2. С.19-23.
116. *Глазов В.М., Крестовников А.Н., Охотин А.С. и др.* Об изменении электропроводности и термо-э.д.с. при плавлении халькогенидов меди// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1970. №4. С.27-31.
117. *Добровинский И.Е., Есин О.А., Бармин Л.Н.* Электросопротивление расплавов, содержащих сульфиды железа, никеля, кобальта и меди// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1970. №2. С.73-77.
118. *Быстров В.П., Соболев Н.Ф., Фадин В.Г., Ванюков А.В.* Исследование структурно-чувствительных свойств расплавов системы медь-сера// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1971. №4. С.15-19.
119. *Эйчис Б.А., Соколова Т.Г., Кусницына Т.А. и др.* Электропроводность расплавов систем Cu-S, Cu-Se и Cu-Te// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1972. №5. С.108-110.
120. *Курочкин А.Ф., Потапова Г.М., Онаев И.А., Турисбеков М.Т.* Изучение некоторых физико-химических свойств расплавов системы Cu₂S-FeS// Вестник АН Каз ССР. 1972. №8. С47-54.
121. *Фишер Ю.В., Вайсбурд С.Е., Кричевский Е.С.* Удельное электросопротивление расплавов, образующих основу никелевых и медных штейнов. Сообщение 1. Система железо-никель-сера/Металлургия никеля и кобальта. Тр. НИИ ГИПРОНикель. 1973. Вып.57. С.28-34.
122. *Фишер Ю.В., Вайсбурд С.Е., Кричевский Е.С.* Удельное электросопротивление расплавов, образующих основу никелевых и медных штейнов. Сообщение 2. Система железо-медь-сера/Металлургия никеля и кобальта. Тр. НИИ ГИПРОНикель. 1973. Вып.57. С.34-38.
123. *Вайсбурд С.Е.* Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: Металлургия. 1996. 304с.
124. *Белашенко Д.К.* Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат. 1970. 399с.
125. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука. 1980. 295с.

126. *Нестеров В.Н., Исакова Р.А., Мельников С.М., Ибрагимов Е.Т.* Вакуумтермический способ переработки штейнов сурьмяного производства// Цветные металлы. 1974. №1. С.32-35.

127. *Исакова Р.А., Шендяпин А.С., Ибрагимов Т.А.* К вопросу переработки свинцово-железистых штейнов вторичного свинцового производства/ ИМиО АН Каз ССР. Алма-Ата. 1986. Деп. в ВИНТИ. 22.07.1986. №5396-В.

128. *Нестеров В.Н., Шендяпин А.С., Исакова Р.А. и др.* Вакуумтермический способ переработки полиметаллических штейнов/ В кн. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата: Наука. 1971. С.265-267.

Глава 3. ДИСТИЛЛЯЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРЕБРИСТОГО СВИНЦА И СЕРЕБРИСТОЙ ПЕНЫ

В технологической схеме рафинирования черного свинца для извлечения благородных металлов проводят операцию обессеребрения, где получают так называемую богатую пену, которую подвергают переработке тем или иным способом [1]. Пена имеет в своем составе, масс. %: серебра -6-11; золота – 0,01-0,02; цинка – 25-30; свинца – 60-70; меди – до 1; сурьмы - 0,2-0,3; висмута – 0,05; кадмия 0,2-0,6.

На всех заводах постсоветского пространства используют электротермический способ переработки серебристой пены [2-5]. В результате плавки пены в высоко восстановительной атмосфере получают серебристый свинец, в который практически полностью переходят серебро (более 99 %), золото (~99 %) и медь. Концентрация цинка в нем уменьшается до 1,5-2 %. Большая часть испарившегося цинка конденсируется в жидком виде в орошаемом конденсаторе и возвращается на операцию обессеребрения свинца, а также в виде пыли в инерционном пылеуловителе.

Многочисленные исследования и технологические испытания по вакуумтермической переработке серебристой пены [6-12], в том числе и переплавленной, выявили затруднения, обусловленные наличием оксидов, ухудшающих разделение и распределение металлов и приводящих к образованию дроссов, необходимостью отработки технологии по получению сплава, связанной с введением дополнительных операций, введением твердого восстановителя и т.п. В результате наиболее предпочтительной признана технология, включающая электротермическую переработку пены и последующее вакуумтермическое разделение золото-серебряно-свинцового сплава (ЗСС).

Для обоснования разрабатываемой технологии в лаборатории вакуумных процессов Института металлургии и обогащения АН КазССР (ныне АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения») выполнен большой объем физико-химических исследований, в частности термодинамических исследований двойных систем металлов, имеющихся в исходном ЗСС, позволяющих судить о возможности разделения или отсутствии таковой. Изучена кинетика испарения летучих металлов ЗСС, а также проведен полный комплекс технологических испытаний с разработкой конструкций вакуумных печей для реализации процесса на производстве.

3.1 Фазовое равновесие жидкость-пар в двойных металлических системах, присутствующих в серебряном свинце

В результате электроплавки богатой серебряистой пены получают ЗСС, в котором присутствуют свинец, серебро, золото, медь, цинк, образующие двойные системы, ставшие объектом исследований. В основу изучения положено построение полных диаграмм состояния, включающих поля существования твердой, жидкой и парообразной фаз. Границы полей сосуществования жидкой и паровой фаз: температура кипения сплавов и соответствующий ей состав пара, позволяют судить о возможности дистилляционного разделения систем в форвакууме и приемлемой степени разрежения.

Основой методики определения границ существования конденсированной и паровой фазы являются величины давления пара составляющих систему металлов [13]. Температура кипения сплавов принята равной температуре, при которой сумма парциальных давлений металлов равна атмосферному давлению или другому, соответствующему технологическим условиям. Состав паровой фазы при температуре кипения определен как часть парциального давления компонента в суммарном давлении над сплавом.

Система свинец-серебро. Диаграмма состояния свинец-серебро относится к системам эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии [14]. Термодинамические свойства сплавов свинца с серебром определялись в ряде работ, наиболее ранними из которых являются исследования Грановской А.А. и Любимова А.П. [15, 16]. Ими методом испарения с открытой поверхности с использованием радиоактивного изотопа серебра определены парциальные давления свинца и серебра при 1200, 1358 и 1490 К во всем интервале концентраций компонентов. Отмечено положительное отклонение от закона идеальных растворов и приближение системы к ним при повышении температуры.

В работе [17] методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей определена активность свинца при 800-1050 К для сплавов, содержащих до 40 мас. % серебра (0,5616 ат. д.). Автором вычислены активности, коэффициенты активности и относительные парциальные молярные энтальпии и энтропии свинца в жидких растворах системы Pb-Ag. Установлено положительное отклонение от закона Рауля, уменьшающееся с ростом температуры для сплавов со-

держащих более 25 ат. % серебра. Этим же методом выполнены работы [18] для температур 773, 873 и 973 К и [19] для интервала 973-1273 К, где подтверждено положительное отклонение системы от идеальной.

Aldred A.T. и Pratt J.N. [20] торзионно-эффузионным методом определили давление пара и активности свинца и серебра при 880-1050 К, интегральную теплоту образования и теплоемкость жидких растворов свинец-серебро, установлено положительное отклонение от идеальной системы.

В работе [21] методом переноса определено давление пара свинца при 1000-1200 °С над двенадцатью сплавами (от 2,9 до 97,1 ат. % Ag) и показано положительное отклонение системы от закона Рауля. Этим же методом с аналогичным результатом выполнено исследование [22] при 500-700 °С.

Авторами [23] калориметрическим методом в атмосфере аргона определены парциальные и интегральные энтальпии образования сплавов серебра с различными элементами, в том числе, со свинцом.

В исследовании [24], выполненном с использованием метода э.д.с. при 500-620 °С, найдено положительное отклонение активности серебра, практически исчезающее при 620°С около 60 ат. % Ag.

Terpilowski J. [25] рассчитал с применением уравнения Дюгема-Маргулеса активность серебра в системе свинец-серебро при 1273 К. Расчетными данными [26] показано также отличие состава поверхности, термодинамической активности и энергии Гиббса на поверхности раствора и в его глубине.

Назарбековым К.Т. и Исаковой Р.А. [27] косвенным вариантом статического метода определено давление пара свинца над сплавами с серебром (в интервале концентраций 0-80,69 ат. % Ag) и медью при температурах 1373-1473 К (табл. 3.1). Установлено положительное отклонение от идеальной системы. При этом температурная зависимость парциального давления пара свинца соответствует выражению: $\ln p_{Pb}[Па] = -21752 \cdot T^{-1} + 22,263$, концентрационная при 1373 К (рассчитана нами) - уравнению: $p_{Pb}[Па] = -558,5x_{Pb}^2 + 1385,5x_{Pb}$. Здесь и далее x_i - атомная доля металла в сплаве, T - температура, К.

В более позднем исследовании масс-спектрометрическим методом [28], выполненном при 1310 К, подтверждено положительное от-

клонение активности свинца и заметное отрицательное отклонение активности серебра от идеального поведения.

Таблица 3.1. Давление пара свинца над сплавами Pb-Ag [27]

Температура, К	Давление пара свинца (кПа) при содержании его в сплаве, ат. %:				
	19,31	34,24	54,80	68,48	100
1323	-	-	-	-	0,350
1373	0,264	0,414	0,591	0,662	0,827
1398	-	-	-	0,742	0,970
1423	-	-	-	1,055	1,400
1448	-	-	-	1,410	-
1473	-	-	-	1,817	2,560

Анализируя выполненные исследования, следует отметить достаточно малый разброс результатов исследований, за исключением данных работ [16] и [21], выполненных в первом случае с использованием радиоактивного изотопа серебра и методом переноса – во втором. Общим является положительное отклонение системы от закона идеальных растворов. При расчете температурно-концентрационной зависимости давления пара свинца нами использованы усредненные данные большинства исследований. Давление пара серебра получено на основании интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема. Давление пара свинца (p_{Pb}) и серебра (p_{Ag}) над жидкими растворами представлено зависимостями:

$$\ln p_{Pb} [Pa] = (-1082x_{Pb}^3 + 3256x_{Pb}^2 - 3721x_{Pb} - 20618,3) \cdot T^{-1} + 2,504x_{Pb}^4 - 4,829x_{Pb}^3 + 1,951x_{Pb}^2 + 0,805x_{Pb} + 22,09 + \ln x_{Pb}$$

$$\ln p_{Ag} [Pa] = (1082x_{Ag}^3 - 1613x_{Ag}^2 + 435x_{Ag} - 30839 - 455 \ln x_{Ag}) \cdot T^{-1} + 2,504x_{Ag}^4 - 8,526x_{Ag}^3 + 10,268x_{Ag}^2 - 5,212x_{Ag} + 25,003 + 1,236 \ln x_{Ag}$$

Давление пара чистого серебра заимствовано из [29] и приведено к виду: $\ln p_{Ag}^0 [Pa] = 24,037 - 30935 \cdot T^{-1}$.

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы свинец-серебро, рассчитанные на основании величин давления пара, приведены на рис. 3.1.

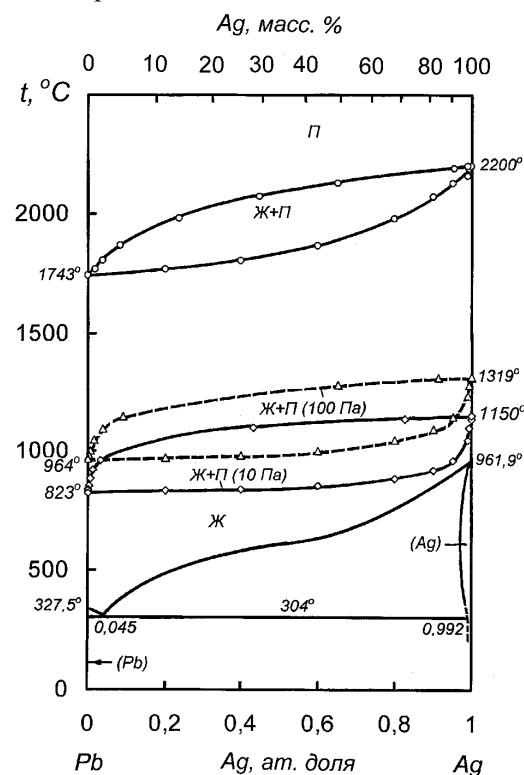


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма свинец-серебро

Форма границ фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме свидетельствует о возможности разделения жидких растворов свинец-серебро на отдельные компоненты дистилляцией. Понижение давления от 100 до 10 Па положительно сказывается на качестве паровой фазы по содержанию серебра – концентрация Ag снижается в два раза при 90 масс. % и в 1.2 раза при 0,2 масс. % свинца в сплаве.

При дистилляции свинца в вакууме до накопления ~70-80 масс. % Ag в остатке (в зависимости от технологического разрежения) содержание серебра в паровой фазе не будет превышать 1 масс. %. Превышение содержания серебра в остатке от дистилляции, более указанного, будет сопровождаться повышенным переводом его в оборотный свинцовый конденсат, возвращаемый в операцию обессеребрения технологической схемы рафинирования свинца, что снизит прямое извлечение Ag в металл Доре.

Изменение парциальных и интегральных функций смешения и испарения жидких сплавов свинец-серебро, рассчитанных по известным зависимостям приведены в табл. I.8, II.8, III.8 и IV.8 Приложения.

Изменение интегральных термодинамических функций системы свинец-серебро соответствует выражениям:

$$\Delta S_{Pb-Ag}^{смеш} = -36,268x_{Pb}^4 + 77,55x_{Pb}^3 - 77,817x_{Pb}^2 + 36,535x_{Pb}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Pb-Ag}^{смеш} = -8,558x_{Pb}^4 + 16,126x_{Pb}^3 - 21,184x_{Pb}^2 + 13,616x_{Pb}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Pb-Ag}^{исп} = 36,535x_{Pb}^4 - 77,973x_{Pb}^3 + 77,99x_{Pb}^2 - 49,19x_{Pb} + 104,02$$

Дж/(моль·К)

$$\Delta H_{Pb-Ag}^{исп} = 0,586x_{Pb}^3 + 11,236x_{Pb}^2 - 84,824x_{Pb} + 257,2, \text{ кДж/моль}$$

Система свинец-золото. Сведения о термодинамических исследованиях системы ограничены публикациями [30, 31], где приведены избыточные функции при температуре 1200 К, использованные нами при построении фазовых переходов жидкость-пар.

Парциальные давления пара свинца и золота над жидкими растворами определены следующими выражениями:

$$\ln p_{Pb} [Pa] = -22165,3 \cdot T^{-1} + 1,594x_{Pb}^4 - 2,291x_{Pb}^3 - 0,966x_{Pb}^2 + 2,96x_{Pb} + 21,224 + \ln x_{Pb};$$

$$\ln p_{Au} [Pa] = -41546 \cdot T^{-1} - 2,547x_{Au}^4 + 6,043x_{Au}^3 - 5,662x_{Au}^2 + 3,343x_{Au} + 23,314 + \ln x_{Au}.$$

Температурная зависимость давления пара над жидким золотом заимствована из [29].

Температура кипения сплавов и состав паровой фазы, соответствующие границам фазовых переходов жидкость-пар системы свинец-золото [13], рассчитанные на основании величин давления пара для атмосферного и низких давлений, приведены на рис. 3.2.

Исходя из формы границ областей сосуществования жидких растворов и паровой фазы системы свинец-золото, технологических затруднений для разделения компонентов дистилляцией в форвакууме нет. Поле жидкой фазы вблизи золотого края диаграммы состояния при низких давлениях сильно сужено по температуре, однако, не накладывается на двухфазную область $Ж+(Au)$, что не предполагает

кристаллизации твердой фазы из сплавов в процессе испарения свинца.

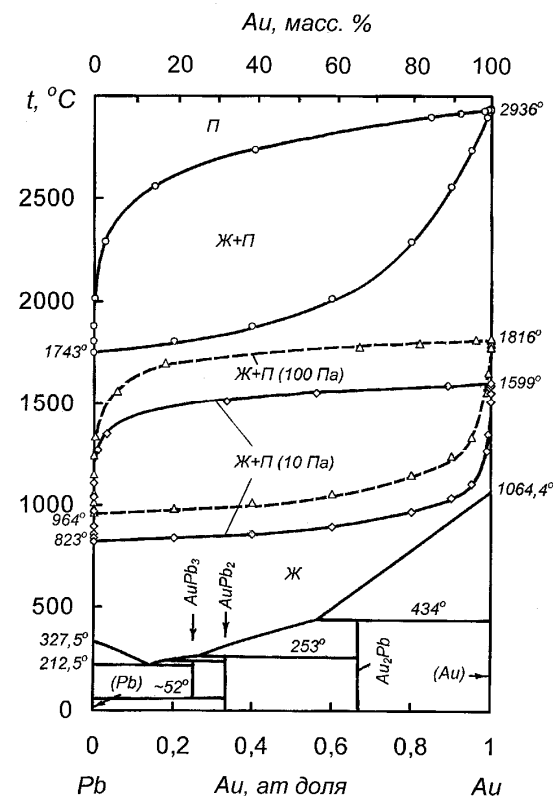


Рис. 3.2. Фазовая диаграмма свинец-золото

$$\Delta S_{Pb-Au}^{смеш} = -49,42x_{Pb}^4 + 101,3x_{Pb}^3 - 97,65x_{Pb}^2 + 45,77x_{Pb}, \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S_{Pb-Au}^{исп} = 49,49x_{Pb}^4 - 101,43x_{Pb}^3 + 97,71x_{Pb}^2 - 62,22x_{Pb} + 107,8,$$

Дж/(моль·К)

Система свинец-медь. Диаграмма состояния системы свинец-медь [14] характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии, монотектического и эвтектического равновесий. Область расслаивания при монотектической температуре простирается

Понижение давления в пределах 100-10 Па сопровождается кратным уменьшением концентрации золота в паровой фазе, особенно над сплавами, богатыми свинцом. В связи с тем, что коэффициенты активности свинца и золота приняты независимыми от температуры (из-за отсутствия данных о избыточных функциях при других температурах), определены лишь энтропии смешения и испарения жидких сплавов (табл. I.9 и III.9 Приложения). Интегральные функции энтропии представлены в виде концентрационных зависимостей:

от 15,5 до 65 ат. % Pb. Критическая точка на кривой раслаивания соответствует температуре 995 ± 5 °C и 35 ± 1 ат. % Pb.

Определением термодинамических свойств расплавов системы свинец-медь занимался ряд исследователей. В работе [32] определены термодинамические характеристики и выполнено построение диаграммы состояния жидкой двойной системы медь-свинец. Авторами [33] изучена область раслаивания в системе свинец-медь. В [34] диффузионным методом Кнудсена определено давление пара свинца при малых его содержаниях (до 1,51 ат. %) в сплавах с медью при 1173-1373 К и установлено большое положительное отклонение от идеальных растворов.

Исследование термодинамических свойств жидких сплавов меди со свинцом (10-90 ат. % Pb) методом э.д.с. при температурах 1373-1473 К выполнено в работе [35] и установлено положительное отклонение от закона Рауля.

Авторы [36] исследовали термодинамические свойства жидких сплавов свинец-медь методом переноса при 1273 и 1473 К и концентрации свинца в сплаве 0,1-0,9 мольных долей. Аналогичным методом при температурах 1373, 1423 и 1473 К для сплавов до 0,32 атомных долей меди выполнено исследование [37]. Общим является положительное отклонение от закона Рауля и приближение системы к идеальным растворам с повышением температуры.

Наиболее точным, на наш взгляд, является исследование [38] выполненное статическим методом (косвенный вариант) в запаянных ампулах при 1000-1200 °C (через 50 °C). Автором проанализированы результаты работ, выполненных ранее, и определены термодинамические свойства жидких растворов во всем интервале концентраций компонентов, согласующиеся с диаграммой состояния. Результаты данного исследования использованы нами при расчете фазовых переходов жидкость-пар системы свинец-медь [13].

Давление пара свинца и меди над жидкими растворами, в том числе и в области раслаивания, с учетом давления пара чистой меди [12]: $\ln p_{Cu}^0 [Па] = 23,778 - 36077 \cdot T^{-1}$, представлено зависимостями:

$$\ln p_{Pb} [Па] = (-1811x_{Pb}^3 + 5649x_{Pb}^2 - 7193x_{Pb} - 18810,3) \cdot T^{-1} + 5,299x_{Pb}^4 - 14,093x_{Pb}^3 + 13,409x_{Pb}^2 - 4,87x_{Pb} + 22,776 + \ln x_{Pb}$$

$$\ln p_{Cu} [Па] = (1811x_{Cu}^3 - 2500x_{Cu}^2 + 896x_{Cu} - 36284 - 1328 \ln x_{Cu}) \cdot T^{-1} + 5,299x_{Cu}^4 - 14,168x_{Cu}^3 + 13,579x_{Cu}^2 - 6,713x_{Cu} + 25,781 + 1,865 \ln x_{Cu}$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы свинец-медь приведены на рис. 3.3.

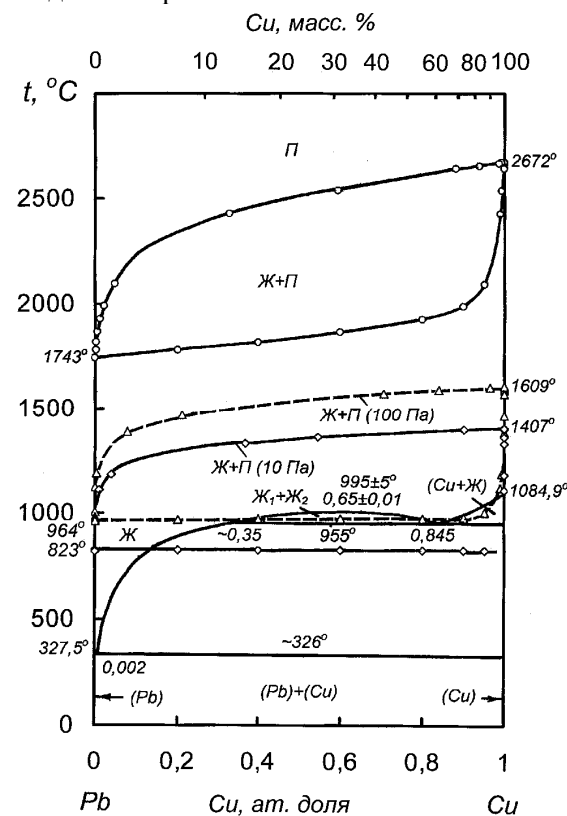


Рис. 3.3. Фазовая диаграмма свинец-медь

ответствующего составу сплава в точке пересечения температуры кипения при этом давлении и линии ликвидуса.

Дистилляция будет сопровождаться обогащением паровой фазы свинцом и накоплением меди в остатке от дистилляции. При малых

Форма границ фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме свидетельствует о возможности разделения жидких растворов свинец-медь на отдельные компоненты дистилляцией. Однако при понижении давления до 100 Па температура кипения растворов опускается в поле раслаивания, при 10 Па – в область кристаллизации из сплава твердого раствора свинца в меди. В последнем случае дистилляция будет протекать из жидкого раствора со-

содержаниях меди в свинце технологических затруднений дистилляционного процесса не предполагается.

Изменение функций смешения и испарения жидких сплавов приведены в табл. I.10, II.9, III.10 и IV.9 Приложения.

Интегральные зависимости представлены следующими выражениями:

$$\Delta S_{Pb-Cu}^{смеш} = -40,158x_{Pb}^4 + 70,181x_{Pb}^3 - 61,877x_{Pb}^2 + 31,854x_{Pb},$$

Дж/(моль·К)

$$\Delta H_{Pb-Cu}^{смеш} = -24,742x_{Pb}^4 + 40,925x_{Pb}^3 - 46,203x_{Pb}^2 + 30,02x_{Pb}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Pb-Cu}^{исп} = 8,702x_{Pb}^3 + 14,707x_{Pb}^2 - 33,579x_{Pb} + 101,65, \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$\Delta H_{Pb-Cu}^{исп} = 28,19x_{Pb}^2 - 144,57x_{Pb} + 299,96, \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, разделение жидких растворов свинец-медь на компоненты может быть затруднено лишь кристаллизацией твердого раствора свинца в меди и выпадением его на элементах конструкции оборудования при концентрации меди в сплаве более 15 ат. % (5,13 масс. %) Cu при давлении 10 Па.

Система цинк-серебро. Диаграмма состояния системы цинк-серебро характеризуется наличием области неограниченной растворимости [39], ограниченными полями твердых растворов друг в друге (Ag) и (Zn) и образованием промежуточных фаз β , γ , ϵ и ζ .

Наиболее ранние сведения о величинах давления пара над сплавами серебро-цинк, имеющими в своем составе 0,5-1 атомных долей цинка, при 873 К и 1023 К приведены в работе [40], которые затем были перенесены в виде избыточных функций в справочные издания [30, 31]. Определение величин давления пара методом переноса над твердыми и жидкими растворами системы цинк-серебро выполнено Башаратьяном Э.И. [12]. Данные полученные в этом исследовании для 10 составов сплава приведены в табл. 3.2 (давление пара в Па пересчитано нами).

Результаты данного исследования использованы при расчете фазовых переходов жидкость-пар системы цинк-серебро. Давление пара серебра найдено численным интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Давление пара цинка и серебра над жидкими растворами, с учетом давления пара серебра [29]: $\ln p_{Ag}^0 [Па] = 24,037 - 30935 \cdot T^{-1}$, представлено зависимостями:

Таблица 3.2. Давление пара цинка над сплавами Zn-Ag [12]

Температура, К	Давление пара цинка (кПа) при содержании его в сплаве, ат. %:				
	98,87	96,88	94,20	86,75	78,90
773	0,16 0,16	0,16 0,17	0,17 0,17	0,14 0,13	- -
823	0,50 0,52	0,53 0,48	0,48 0,50	0,50 0,49	- -
873	1,44 1,49	1,36 1,29	1,23 1,25	1,20 1,26	- -
913	2,86 2,67	2,85 2,79	2,67 2,87	2,33 2,39	2,59 2,53
964	6,41 6,48	6,01 6,73	6,58 5,92	6,00 5,20	6,45 5,99
1013	14,23 12,48	13,10 13,70	13,97 13,97	11,07 11,70	12,90 13,97
1073	26,60 28,20	28,06 27,40	25,94 30,32	25,27 24,21	22,21 20,62
1133	59,32 58,25	54,80 52,93	59,05 54,53	50,54 45,22	32,32 -
1173	86,18 81,93	83,52 75,41	70,22 82,19	78,87 73,15	59,32 62,11
Температура, К	Давление пара цинка (кПа) при содержании его в сплаве, ат. %:				
	72,4	61,60	52,80	41,30	24,40
973	4,66 4,83	4,06 3,80	2,31 2,38	1,35 1,36	- -
1020	9,10 9,12	8,59 8,05	5,52 5,59	2,38 2,51	- -
1073	19,68 17,96	13,17 14,80	9,31 8,78	6,44 5,77	1,81 1,93
1110	26,87 23,28	22,48 19,95	13,70 13,25	9,18 8,25	3,10 3,33
1063	51,21 44,68	38,84 37,51	24,34 23,28	16,76 18,09	5,41 5,99

$$\ln p_{Zn} [Па] = (-5043x_{Zn}^4 + 21306x_{Zn}^3 - 28689x_{Zn}^2 + 16488x_{Zn} - 18267) \cdot T^{-1} + 5,774x_{Zn}^4 - 18,119x_{Zn}^3 + 17,644x_{Zn}^2 - 5,727x_{Zn} + 24 + \ln x_{Zn}$$

$$\ln p_{Ag} [Па] = (-5043x_{Ag}^4 + 5590x_{Ag}^3 + 6672x_{Ag}^2 - 12798x_{Ag} - 25356 + 2856 \ln x_{Ag}) \cdot T^{-1} + 5,774x_{Ag}^4 - 12,676x_{Ag}^3 + 5,396x_{Ag}^2 + 5,838x_{Ag} + 19,705 - 0,7 \ln x_{Ag}.$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы свинец-медь приведены на рис. 3.4.

Форма границ фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме свидетельствует о возможности разделения жидких растворов цинк-серебро на отдельные компоненты дистилляцией. Однако, при 100 Па и накоплении в остатке 99,39 масс. % Ag (0,61 масс. % Zn) наблюдается значительный перевод последнего в паровую фазу (0,53 масс. %). То есть процесс дистилляции целесообразно завершать при меньшем извлечении цинка в пар.

Кроме того, при понижении давления до 10 Па температура кипения цинка (395 °С) становится ниже точки кристаллизации (419,58 °С), что делает невозможным процесс испарения из жидкой фазы. То есть технологическое давление необходимо

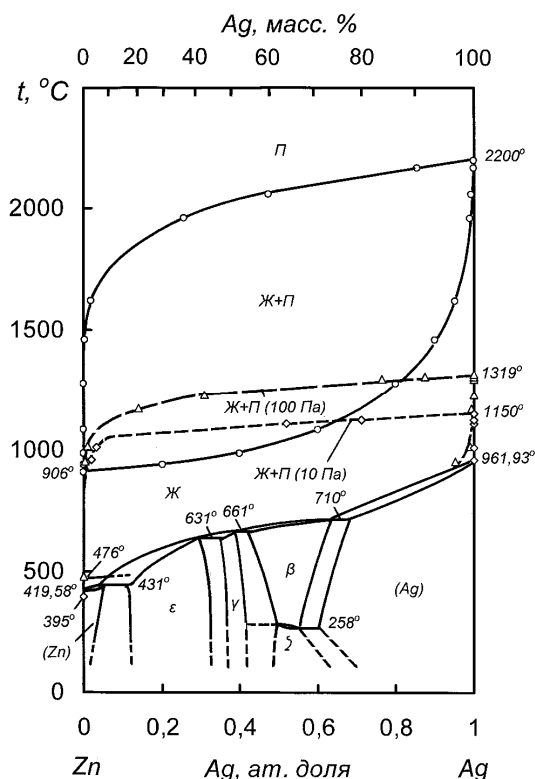


Рис. 3.4. Фазовая диаграмма цинк-серебро

поддерживать более 30 Па. При разработке технологии следует принимать во внимание следующее – в интервале давлений 30-600 Па (что соответствует примерно 430-550 °С) ширина поля существования жидких растворов по концентрации серебра незначительна, что может привести к кристаллизации твердой фазы из растворов вследствие обеднения сплава по цинку вследствие его испарения.

Изменение функций смешения и испарения жидких сплавов, рассчитанных на основании термодинамической активности компонентов и их парциального давления пара, приведены в табл. I.11, II.10, III.11 и IV.10 Приложения.

Интегральные зависимости имеют вид:

$$\Delta S_{Zn-Ag}^{смеш} = 8,711x_{Zn}^4 - 7,988x_{Zn}^3 - 27,053x_{Zn}^2 + 26,33x_{Zn}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Zn-Ag}^{смеш} = 66,957x_{Zn}^4 - 131,96x_{Zn}^3 + 103,27x_{Zn}^2 - 37,267x_{Zn}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Zn-Ag}^{исп} = -9,121x_{Zn}^3 + 37,104x_{Zn}^2 - 31,848x_{Zn} + 104,02 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Zn-Ag}^{исп} = 0,884x_{Zn}^3 - 25,964x_{Zn}^2 - 114,02x_{Zn} + 257,2, \text{ кДж/моль}$$

Система цинк-золото. Диаграмма состояния системы цинк-золото имеет сложный характер [39]. При кристаллизации образуются твердые растворы на основе исходных компонентов и несколько промежуточных фаз.

Сведения о термодинамических исследованиях жидкой системы ограничено публикацией [40], сведения об избыточных функциях из которой для температуры 1080 К приведены позднее в [30, 31] и использованы нами при построении фазовых переходов жидкость-пар.

Парциальные давления пара цинка и золота над жидкими растворами определены следующими выражениями:

$$\ln p_{Zn} [Па] = -14205 \cdot T^{-1} + 13,97x_{Zn}^4 - 37,188x_{Zn}^3 + 23,916x_{Zn}^2 + 7,399x_{Zn} + 15,475 + \ln x_{Zn};$$

$$\ln p_{Au} [Па] = -41550 \cdot T^{-1} + 13,97x_{Au}^4 - 37,319x_{Au}^3 + 24,21x_{Au}^2 + 8,109x_{Au} + 15,52 + 0,547 \ln x_{Au}.$$

Температура кипения сплавов и состав паровой фазы, соответствующие границам фазовых переходов жидкость-пар системы свинец-золото, рассчитанные на основании величин давления пара, приведены на рис. 3.5.

Положение границ фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном и низких давлениях свидетельствует о возможности разделения жидких растворов цинк-золото на отдельные компоненты дистилляцией в вакууме. При 100 Па в равновесных условиях до накопления в остатке 92,34 масс. % Au концентрация золота в паровой фазе не превышает нескольких тысячных долей процента ($2,5 \cdot 10^{-4}$ масс. %). Бóльшее накопление золота в остатке сопровождается значительным переводом последнего в паровую фазу (0,53 масс. %).

Следовательно, процесс дистилляционного разделения сплава целесообразно завершать при концентрации золота ~ 90 масс. % в остатке.

При понижении давления до 10 Па температура кипения цинка (395 °С) становится меньше точки кристаллизации (419,58 °С), что делает невозможным процесс испарения из жидкой фазы. Технологическое давление необходимо поддерживать более 30 Па. В интервале давлений пара цинка 30-600 Па (что соответствует примерно 430-550

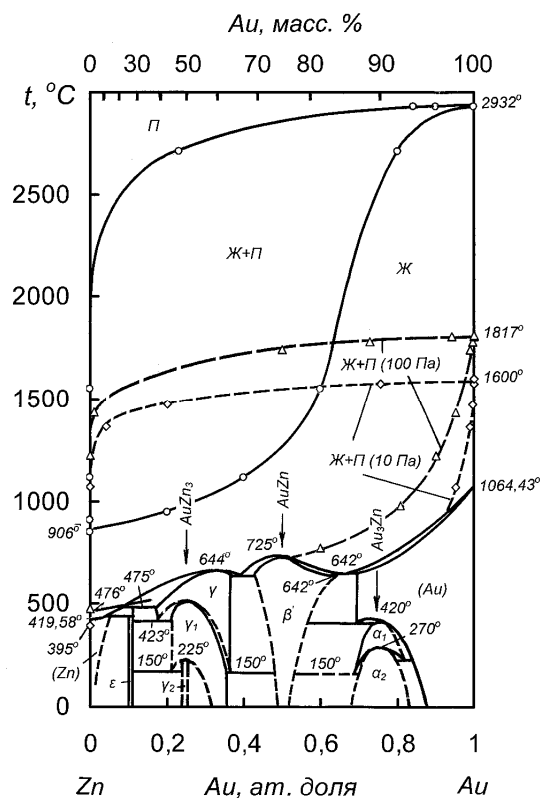


Рис. 3.5. Фазовая диаграмма цинк-золото

°С) ширина поля существования жидких растворов по концентрации золота относительно не велика. Это может привести к кристаллизации твердой фазы из растворов при обеднении сплава по цинку вследствие испарения.

Вследствие того, что коэффициент активности цинка принят в расчетах независимым от температуры, определены лишь энтропии смешения и испарения сплавов. Изменение термодинамических функций сплавов цинк-золото, рассчитанных на основании известных зависимостей, приведены в табл. I.12 и III.12 Приложения.

Интегральные энтропии смешения и испарения соответствуют выражениям:

$$\Delta S_{Zn-Au}^{смеш} = -98,756x_{Zn}^2 + 98,756x_{Zn}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta S_{Zn-Au}^{исп} = -5,67x_{Zn}^3 + 106,58x_{Zn}^2 - 108,56x_{Zn} + 107,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Система цинк-медь. На диаграмме состояния системы цинк-медь [41] присутствуют поля твердых растворов на основе цинка и меди и шесть промежуточных интерметаллических фаз.

Избыточная энергия Гиббса для составов 0,5-0,7 атомных долей цинка при температуре 773 К (500 °С), что соответствует кристаллическому состоянию системы, приведена в [40, 30]. В работе [31] приведены коэффициенты активностей компонентов при 1073 К (800 °С) и 1200 К для концентрационного интервала 0,1-1 ат.д. Zn. Отмечено в первом случае положительное отклонение от закона Рауля, во втором – отрицательное. Кроме того, существование жидкой конденсированной фазы при 800 °С возможно лишь в интервале 67-100 ат. % Zn. В связи с этими противоречиями нами для расчетов фазовых переходов использованы величины коэффициентов активности цинка при 1200 К [31] для сплавов, имеющих в своем составе 35-100 ат. % Zn. Коэффициенты активности меди найдены интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

Парциальные давления пара цинка и меди над жидкими растворами представлены в следующем виде:

$$\ln p_{Zn}[Па] = -14205 \cdot T^{-1} + 5,325x_{Zn}^3 - 15,703x_{Zn}^2 + 15,703x_{Zn} + 17,819 + \ln x_{Zn};$$

$$\ln p_{Cu} [Па] = -37143 \cdot T^{-1} - 5,325x_{Cu}^3 + 8,688x_{Cu}^2 - 2,528x_{Cu} + 23,7 + 2,128 \ln x_{Cu}.$$

Температура кипения сплавов и состав паровой фазы, соответствующие границам фазовых переходов жидкость-пар системы цинк-медь, приведены на рис. 3.6.

Границы полей сосуществования жидкости и пара в вакууме свидетельствуют о возможности достаточно полного дистилляционного разделения жидких растворов цинк-медь на отдельные элементы. При 100 Па в равновесных условиях при накоплении в остатке ~99 масс. % Cu концентрация меди в паровой фазе составляет 4,33 масс. %. Следовательно, процесс дистилляционного разделения сплава целесообразно завершать при концентрации меди несколько меньшей. Предельную концентрацию меди в остатке от дистилляции с точки зрения минимизации перевода ее в конденсат установить не представилось возможным из-за того, что температура кипения сплавов при низком давлении ниже линии ликвидуса.

Технологическое давление необходимо поддерживать более 30 Па из-за снижения температуры кипения цинка меньше точки кристаллизации. В интервале давлений пара цинка 30-600 Па (что соот-

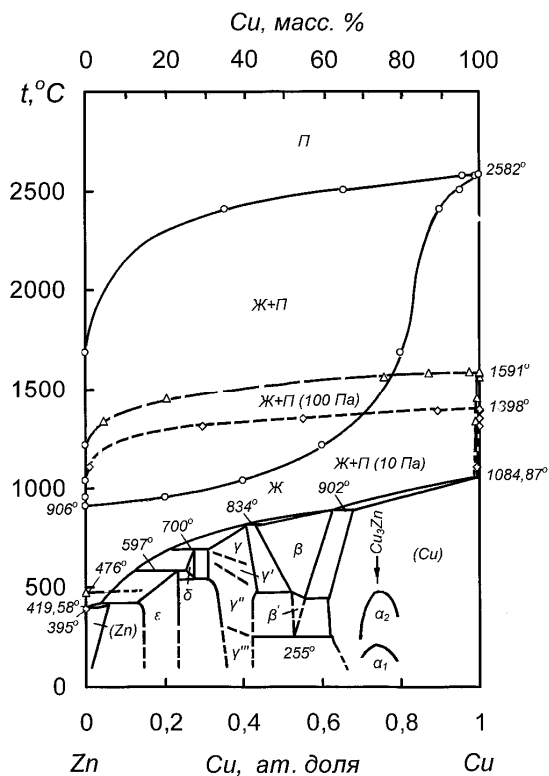


Рис. 3.6. Фазовая диаграмма цинк-медь ее в конденсат установить не представилось возможным из-за того, что температура кипения сплавов при низком давлении ниже линии ликвидуса.

ветствует примерно 430-550 °C) ширина поля существования жидких растворов по концентрации меди не велика. Это может сопровождаться кристаллизацией твердой фазы из растворов при обеднении сплава по цинку за счет испарения.

Вследствие того, что коэффициент активности цинка принят в расчетах независимым от температуры, определены лишь энтропии смешения и испарения сплавов. Изменение термодинамических функций сплавов цинк-медь приведены в табл. I.13 и III.13 Приложения.

Концентрационные зависимости интегральных энтропий смешения и испарения соответствуют выражениям:

$$\Delta S_{Zn-Cu}^{смеш} = 11,224x_{Zn}^3 - 88,581x_{Zn}^2 + 70,357x_{Zn}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta S_{Zn-Cu}^{исп} = 65,215x_{Zn}^2 - 73,225x_{Zn} + 108,16 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Система свинец-цинк. Диаграмма состояния системы свинец-цинк характеризуется образованием широкой области несмешиваемости и отсутствием соединений [14].

Термодинамическому исследованию системы свинец-цинк посвящено несколько работ. Авторами [42] методом переноса в азоте определено давление пара цинка над сплавами со свинцом при 1027 К и 926 К. Активности цинка в области расслаивания найдены равными 0,973-0,979, не изменяющимися с концентрацией элементов в исходном сплаве и с температурой. Отмечено сильное положительное отклонение от закона идеальных растворов.

В работе [43] также методом переноса в струе азота определено давление пара цинка при 873-1073 К для сплавов, содержащих 0.0001, 0.0005, 0.001, 0.003 и 0.0047 массовых долей цинка.

В более позднем термодинамическом исследовании жидких сплавов свинец-цинк [44] методом точки росы определено давление пара цинка и его термодинамическая активность во всем интервале концентраций сплавов при 600-850 °C (873-1123 К) и также установлено сильное положительное отклонение от закона Рауля. Автором получены результаты, незначительно отличающиеся от данных ранних исследований других авторов, в том числе [42]. Эта работа наиболее цитируема и использована в более поздних публикациях [1].

Исследованию зависимости теплоты образования жидких металлических сплавов (Pb-Zn, Pb-Sn, Pb-Cd) эвтектических систем от тем-

пературы термографическим методом посвящена работа [45], где показано, что с повышением температуры тепловой эффект смешения в системах с областью расслаивания возрастает, а в эвтектических – несколько уменьшается. При этом значительное поглощение тепла при образовании сплавов эвтектических систем отмечается при температурах, на 400-500 °С превышающих температуру плавления компонентов.

Авторами [46] с использованием эффузионного метода Кнудсена выполнено термодинамическое исследование жидких сплавов свинец-цинк в области гомогенности при 833-933 К, имеющих в своем составе 0.0044-0.187 атомных долей цинка. Ими определено давление пара цинка и установлено, что образование гомогенных растворов сопровождается поглощением тепла. При изучении термодинамических свойств системы цинк-свинец в исследовании [47] уточнены границы области расслаивания.

При анализе результатов опубликованных исследований следует отметить, что лишь одна работа [44] выполнена для интервала температур, которому соответствуют область гомогенных металлических растворов и область существования двух жидкостей на диаграмме состояния. В этой связи нами выполнено исследование по определению давления пара в системе свинец - цинк, на основании которого найдены термодинамические функции жидкой [48] и паровой фаз [49] и определены границы фазового перехода жидкость-пар [50].

Определенные методом точек кипения величины давления пара цинка над сплавами при температурах выше области расслаивания приведены в табл. 3.3, в области расслаивания - в табл. 3.4. Общая погрешность измерений определена как сумма относительных погрешностей независимых измерений и равна 8,61%.

Величины давления пара свинца (p_{Pb}) и цинка (p_{Zn}) над жидкими растворами свинец-цинк выше области расслаивания представлены выражениями:

$$\ln p_{Zn}[Па] = (-14795 x_{Zn}^4 + 30667 x_{Zn}^3 - 23047 x_{Zn}^2 + 5771 x_{Zn} - 12801) \cdot T^{-1} + 12,278 x_{Zn}^4 - 24,769 x_{Zn}^3 + 19,205 x_{Zn}^2 - 7,136 x_{Zn} + 23,994 + \ln x_{Zn} ,$$

$$\ln p_{Pb}[Па] = (-14795 x_{Pb}^4 + 48240 x_{Pb}^3 - 62586 x_{Pb}^2 + 47134 x_{Pb} -$$

$$- 40158 - 7502 \ln x_{Pb}) \cdot T^{-1} + 12,278 x_{Pb}^4 - 40,714 x_{Pb}^3 + 55,081 x_{Pb}^2 - 43,211 x_{Pb} + 39,087 + 7,079 \ln x_{Pb}$$

Таблица 3.3. Давление пара цинка и его активность в сплавах со свинцом в области неограниченной растворимости

Содержание цинка в сплаве, ат. %	Температура, К	Давление пара цинка (эксперимент.), кПа	Активность эксперимент.	Активность расчетная	Давление пара цинка (расчет.), кПа	Погрешность, относит. Δ, %
9,83	803	0,254	0,707	0,799	0,287	-11,50
9,62	803	0,305	0,850	0,783	0,281	+8,54
8,89	1123	22,480	0,406	0,393	21,776	+3,23
8,91	1123	21,610	0,390	0,394	21,816	-0,94
29,39	1003	12,860	1,054	0,994	12,132	+6,00
28,94	1003	11,688	0,958	0,989	12,072	-3,18
28,40	1123	44,378	0,801	0,812	45,033	-1,15
28,12	1123	43,987	0,794	0,809	44,867	-1,96
47,56	1053	22,699	0,949	0,996	23,811	-4,67
47,42	1053	23,322	0,975	0,996	23,808	-2,04
46,85	1123	49,100	0,886	0,911	50,511	-2,79
46,67	1123	51,300	0,926	0,911	50,487	+1,61
68,18	1083	34,833	1,003	0,964	33,505	+3,96
67,98	1083	34,520	0,994	0,964	33,504	+3,03
67,32	1143	62,350	0,902	0,911	63,036	-1,09
67,27	1143	67,192	0,972	0,911	63,038	+6,59
87,80	1033	18,230	0,990	1,010	18,608	-2,03
87,65	1033	18,744	1,018	1,010	18,608	+0,73
86,83	1143	61,380	0,888	0,947	65,465	-6,24
86,78	1143	68,006	0,983	0,946	65,453	+3,90
						\Delta_{cp} =3,76

Таблица 3.4. Давление пара цинка и его активность в сплавах со свинцом в области раслаивания

Содержание цинка в сплаве, ат. %	Температура, К	Давление пара цинка (эксперимент.), кПа	Активность эксперимента	Активность расчетная	Давление пара цинка (расчет.), кПа	Погрешность, относит. Δ, %
10,33	723	0,055	1,092	0,974	0,049	+12,17
10,33	723	0,052	1,025	0,974	0,049	+5,27
30,45	723	0,045	0,885	0,966	0,049	-8,38
30,45	723	0,052	1,035	0,966	0,049	+7,16
29,40	923	3,587	1,003	0,968	3,461	+3,64
28,95	923	3,470	0,971	0,969	3,465	+0,14
49,36	723	0,047	0,924	0,973	0,049	-5,07
49,36	723	0,049	0,966	0,973	0,049	-0,81
47,61	1023	15,965	0,992	0,970	15,620	+2,21
47,42	1023	16,013	0,995	0,970	15,616	+2,54
69,88	723	0,051	1,001	0,985	0,050	+1,81
69,88	723	0,049	0,962	0,985	0,050	-2,21
68,12	1023	15,413	0,958	0,985	15,859	-2,81
67,98	1023	15,364	0,954	0,985	15,860	-3,13
89,53	723	0,053	1,045	0,965	0,049	+8,18
89,53	723	0,045	0,897	0,965	0,049	-7,16
87,62	1003	11,187	0,917	0,965	11,776	-5,00
86,96	1003	10,742	0,880	0,965	11,778	-8,80

$|\Delta_{\text{ср.}}| = 4,81$

Внутри области раслаивания давление пара цинка и свинца (p_{Zn}^* , p_{Pb}^*) соответствуют зависимостям:

$$\ln p_{\text{Zn}}^* [\text{Па}] = -13807 \cdot T^{-1} + 22,912$$

$$\ln p_{\text{Pb}}^* [\text{Па}] = -21012 \cdot T^{-1} + 21,350$$

Общая погрешность измерений определена как сумма относительных погрешностей независимых измерений в области неограниченной растворимости равная 7,56 %, в области раслаивания - 8,61%.

На основании зависимостей давления пара цинка и свинца рассчитаны границы фазовых переходов, а диаграмма состояния свинец-цинк [14] дополнена фазовыми переходами жидкость-пар (рис. 3.7) при разном давлении.

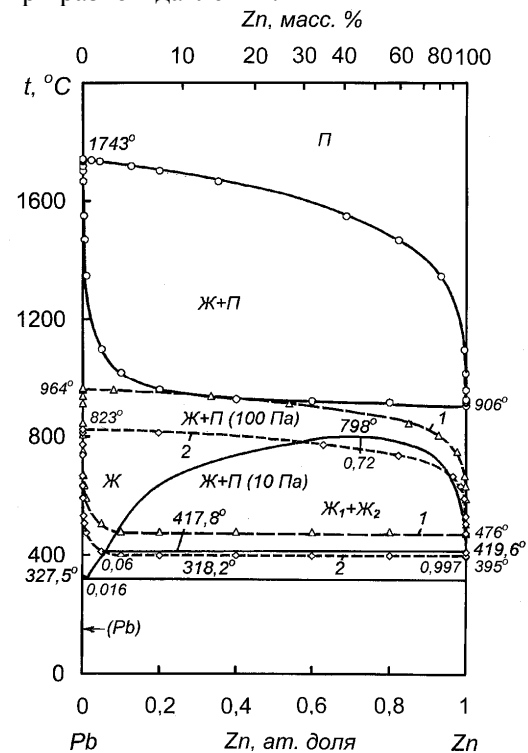


Рис. 3.7. Фазовая диаграмма свинец-цинк: 1-при давлении 100 Па; 2- при 10 Па

Понижение давления положительно влияет на степень разделения цинка и свинца - количество свинца в паровой фазе снижается монотонно с понижением давления над растворами.

В соответствии с фазовой диаграммой область существования жидких гомогенных растворов вблизи цинкового края диаграммы состояния очень ограничена по температуре и значительно расширяется при увеличении концентрации свинца. Границы поля сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении свидетельствуют о том, что при дистилляции свинца с малым содержанием цинка паровая фаза будет значительно обогащена цинком.

Понижение давления изменяет форму области сосуществования жидкости и пара в сторону улучшения процесса разделения компонентов сплава на составляющие и сдвигает поле сосуществования жидкости и пара на область раслаивания диаграммы состояния.

Так при концентрации цинка в сплаве 1 ат. % (0,32 мас. %) паровая фаза над ним представлена 93,22 ат. % (81,27 мас. %) Zn при атмосферном давлении, 99,95 ат. % (99,85 мас. %) Zn при 100 Па и 99,99 ат. % (99,97 мас. %) Zn при 10 Па.

Таким образом, дистилляционное разделение свинца и цинка в вакууме не составит технологических затруднений. На основании величин термодинамической активности определены парциальные и интегральные энтропии (табл. I.14) и энтальпии (табл. II.11 Приложения) смешения системы в области неограниченной растворимости. Интегральные зависимости соответствуют выражениям:

$$\Delta S_{Pb-Zn}^{смеш} = -119,68x_{Pb}^4 + 279,9x_{Pb}^3 - 241,02x_{Pb}^2 + 80,8x_{Pb}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Pb-Zn}^{смеш} = -111,16x_{Pb}^4 + 277,9x_{Pb}^3 - 249,76x_{Pb}^2 + 83,52x_{Pb}, \text{ кДж/моль}$$

В области расслаивания: изменение парциальной энтальпии смешения цинка $\Delta \bar{H}_{Zn}^{*смеш} = 0$, парциальной энтропии $\Delta \bar{S}_{Zn}^{*смеш} = 0,462$ Дж/(моль·К); свинца - $\Delta \bar{H}_{Pb}^{*смеш} = 0$ Дж/моль, энтропии смешения $\Delta \bar{S}_{Pb}^{*смеш} = 0,444$ Дж/(моль·К) соответственно.

Термодинамические функции испарения приведены в табл. III.14 и IV.11 Приложения. Интегральные выражения зависимостей от состава сплава приведены ниже:

$$\Delta S_{Pb-Zn}^{исп} = 81,18x_{Pb}^4 - 193,96x_{Pb}^3 + 178,68x_{Pb}^2 - 74,18x_{Pb} + 99,7, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Pb-Zn}^{исп} = 102,74x_{Pb}^4 - 258,23x_{Pb}^3 + 234,18x_{Pb}^2 - 11,81x_{Pb} + 117,67, \text{ кДж/моль.}$$

В области расслаивания изменение парциальной энтальпии смешения цинка равно $\Delta \bar{H}_{Zn}^{*исп} = 114,8$ кДж/моль, парциальной энтропии смешения $\Delta \bar{S}_{Zn}^{*исп} = 94,67$ Дж/(моль·К); парциальной энтальпии испарения свинца $\Delta \bar{H}_{Pb}^{*исп} = 174,7$ кДж/моль, энтропии испарения $\Delta \bar{S}_{Pb}^{*исп} = 81,86$ Дж/(моль·К).

* * *

При анализе построенных полных диаграмм состояния рассмотренных систем при низком давлении видно, что металлы, присутствующие в серебристом свинце, можно разделить на две группы: ле-

тучие при температуре 1000 °С в форвакууме свинец, цинк и нелетучие – серебро, медь и золото. Причем, цинк практически полностью испаряется из сплавов при температуре, гораздо ниже указанной. Из нелетучих металлов наибольшей величиной давления пара, а, следовательно, и вероятностью перехода в пар, обладает серебро.

В условиях вакуумтермической переработки ЗСС свинец и цинк будут переведены в паровую фазу, металлы IB группы будут концентрироваться в остатке от дистилляции. При значительном содержании цинка в ЗСС будет получен свинцово-цинковый конденсат с возможным расслаиванием. Учитывая высокую агрессивность цинка по отношению к легированной стали, используемой, как правило, при аппаратурном оформлении технологического дистилляционного процесса, представляется целесообразным предварительное обесцинкование ЗСС во избежание коррозии узлов установки, соприкасающихся с расплавленным конденсатом.

Исходя из состава паровой фазы двойных систем свинца и цинка с серебром, золотом и медью можно сделать заключение о том, что суммарное накопление металлов IB группы, особенно серебра, предпочтительно вести до содержания 80-85 масс. %. Превышение концентрации серебра, золота и меди в остатке от дистилляции более указанного будет сопровождаться увеличением концентрации этих металлов в паровой фазе. Это приведет к увеличению количества возвращаемых драгоценных металлов со свинцовым конденсатом на операцию обессеребрения и снижению прямого извлечения их в металл Доре на стадии купелирования.

В связи с тем, что медь аккумулируется в остатке от дистилляции и трудно ошлаковывается в процессе купелирования целесообразно выведение ее из ЗСС на предварительном этапе перед дистилляционным переделом.

3.2 Кинетика испарения сплавов металлов, присутствующих в серебристом свинце

Одним из основных параметров, определяющих качество дистилляционного разделения жидких сплавов, является скорость испарения, которая зависит от многих технологических параметров, в том числе, от температуры, давления, примесей исходного свинца, их

свойств и состава и др. Скорость испарения свинца из его сплавов с металлами IB подгруппы периодической системы приведена в ряде исследовательских работ, однако, скорость испарения свинца, что важно для сопоставления интенсивностей процесса, определена одним из авторов настоящей монографии гораздо позже [51].

Схема установки для определения кинетических параметров, схема которой приведена на рис. 3.8.

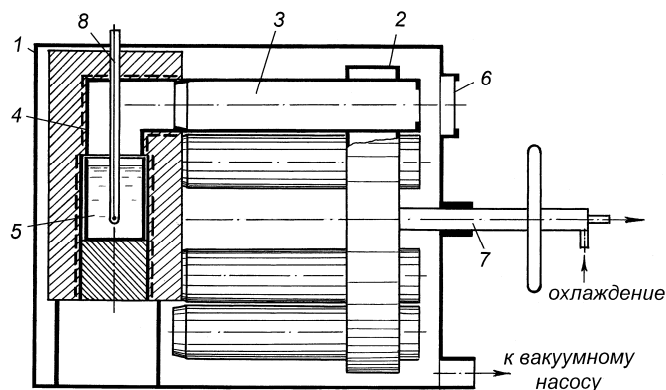


Рис. 3.8. Схема установки для определения степени и скорости испарения свинца: 1 - корпус; 2 - магазин для конденсаторов; 3 - конденсатор; 4 - электропечь; 5 - тигель с навеской; 6 - окно смотровое; 7 - поворотный охлаждаемый шток; 8 - термопара.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. Тигель с исследуемым металлом или сплавом помещали в электропечь. Установку герметизировали, эвакуировали воздух, заполняли инертным газом и нагревали до температуры, предусмотренной в эксперименте.

При достижении заданной температуры давление в установке понижали в течение 2-3 минут до определенного, что считали началом опыта. Пар металла выводился по паропроводу, имеющему ту же, что и электропечь температуру, в трубчатый прямоточный конденсатор.

Площадь испарения за вычетом занимаемой чехлом термопары составляла около $1,25 \text{ см}^2$, площадь конденсации 60 см^2 . Температура конденсатора по длине изменялась от температуры дистилляции (около устья паропровода) до $40\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ на противоположном охлаж-

даемом конце. Степень конденсации колебалась в зависимости от температуры дистилляции и времени смены конденсаторов и составляла 96-99 %. Смену конденсаторов производили через определенные промежутки времени, выбранные на основании предварительных опытов. По окончании эксперимента установку заполняли инертным газом, охлаждали, продукты дистилляции взвешивали и при необходимости анализировали. По изменению массы конденсата во времени определяли степень отгонки, производная зависимости изменения массы по времени соответствовала скорости испарения свинца.

В опытах использован свинец с содержанием 99,9997 мас. % основного элемента, в качестве инертного газа - аргон. Результаты определений скорости испарения в зависимости от температуры и давления приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Скорость испарения свинца при изменении температуры и давления

Давление, Па	Скорость испарения свинца ($\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$) при температуре:			
	900 $^\circ\text{C}$	1000 $^\circ\text{C}$	1050 $^\circ\text{C}$	1100 $^\circ\text{C}$
13	$1,2\cdot 10^{-2}$	$4,8\cdot 10^{-2}$	$9,0\cdot 10^{-2}$	0,192
53	$6,0\cdot 10^{-3}$	$2,2\cdot 10^{-2}$	$4,5\cdot 10^{-2}$	$9,5\cdot 10^{-2}$
133	$4,0\cdot 10^{-3}$	$1,3\cdot 10^{-2}$	$2,7\cdot 10^{-2}$	$5,3\cdot 10^{-2}$
667	$2,0\cdot 10^{-3}$	$6,5\cdot 10^{-3}$	$1,1\cdot 10^{-2}$	$2,0\cdot 10^{-2}$
1333	$1,3\cdot 10^{-3}$	$4,6\cdot 10^{-3}$	$7,8\cdot 10^{-3}$	$1,3\cdot 10^{-2}$
4000	-	$1,7\cdot 10^{-3}$	$2,6\cdot 10^{-3}$	$4,0\cdot 10^{-3}$

Из графического отображения (рис. 3.9, 3.10) видно, что температурная зависимость соответствует уравнению Аррениуса $\lg V = B - A/T$ и несколько изменяется с повышением давления.

Коэффициенты уравнения и кажущаяся энергия активации процесса испарения свинца приведены в табл. 3.6. Откуда следует, что кажущаяся энергия активации процесса испарения при давлениях 13-53 Па, равная 182,5-182,6 кДж/моль практически совпадает с энтальпией испарения 184,2-184,3 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что процесс характеризуется кинетическими параметрами. Повышение давления сопровождается наложением диффузионных процессов и

уменьшением величины кажущейся энергии активации в полтора раза до 124,24 кДж/моль, причем влияние повышения давления заметно начиная с 133 Па (рис. 3.10).

Рис. 3.9. Зависимость скорости испарения свинца от температуры при давлении, Па: 1 - 13; 2 - 53; 3 - 133; 4 - 667; 5 - 1333; 6 - 4000.

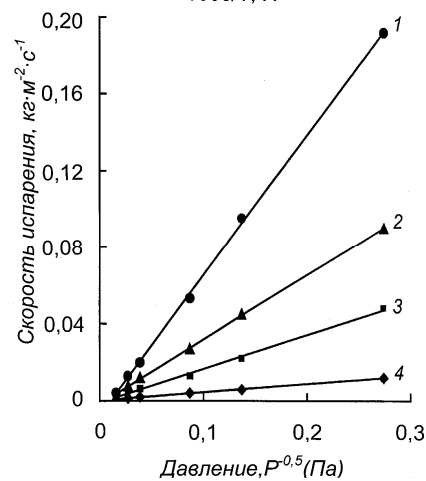
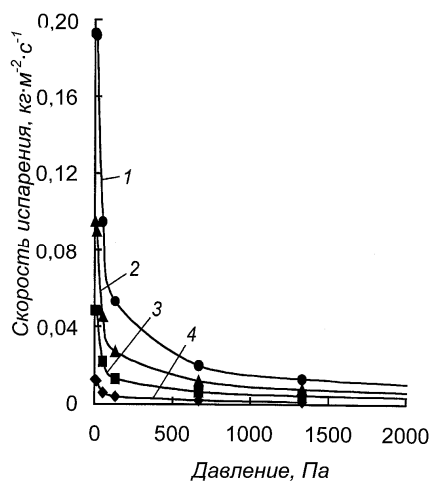
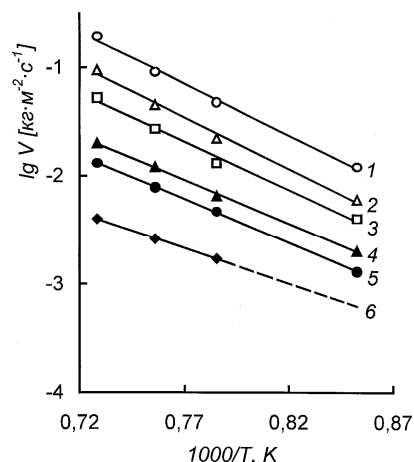


Рис. 3.10. Зависимость скорости испарения свинца от давления при температуре, °С: 1 - 1100; 2 - 1050; 3 - 1000; 4 - 900.

Изменение скорости испарения с давлением аналогично таковому для других металлов и соединений: многократное уменьшение в пределах

10 Па, слабая зависимость при больших давлениях и соответствие линейной зависимости в координатах $V-1/\sqrt{p}$.

Таблица 3.6. Коэффициенты уравнения Аррениуса и кажущаяся энергия активации процесса испарения свинца

Давление, Па	E, кДж/моль	A	B
13	182,61	9541,0	6,1969
53	182,53	9537,0	5,8812
133	171,50	8960,7	5,2124
667	154,37	8065,7	4,1694
1333	153,94	8043,3	3,9741
4000	124,24	6491,3	2,3270

Учитывая, что давление 13 Па достаточно велико с точки зрения применимости уравнения Лэнгмюра, выведенного на основании кинетической теории газов [глава 1, (18)], определен коэффициент α , оказавшийся равным $0,16 \pm 0,1$. Найденная величина α может быть использована при расчете скорости испарения свинца при давлении менее 10 Па.

Процесс дистилляции двойного сплава с медью сопровождается испарением свинца и накоплением примеси меди в кубовом остатке, что понижает активность свинца по мере накопления Cu и как следствие скорость испарения, основную технологическую характеристику, определяющую производительность аппаратуры и ее конструкцию. В этой связи проведено изучение степени испарения и на ее основании скорости испарения свинца в присутствии меди. В экспериментах использован сплав на основе свинца с концентрацией 2,7 масс. % Cu. На основании априорной информации температуру проведения экспериментов изменяли в пределах 1000-1100 °С.

Исходя из результатов опытов, приведенных на рис. 3.11, вытекает, что изменение степени испарения свинца, практически не имеющего примесей, и из сплава значительно отличаются. Это особенно хорошо видно по изменению скорости испарения во времени.

При общем монотонном возрастании функции степень отгонки чистого свинца составляет бóльшую величину. Скорость испарения из сплава, достигая максимума, изменяется по нисходящей с накоплением

ем примеси меди, в то время как отгонка чистого протекает практически с постоянной скоростью. Незначительное понижение скорости до конечного периода испарения навески в случае чистого свинца связано с понижением уровня расплава в тигле и увеличением аэродинамического сопротивления для выхода пара.

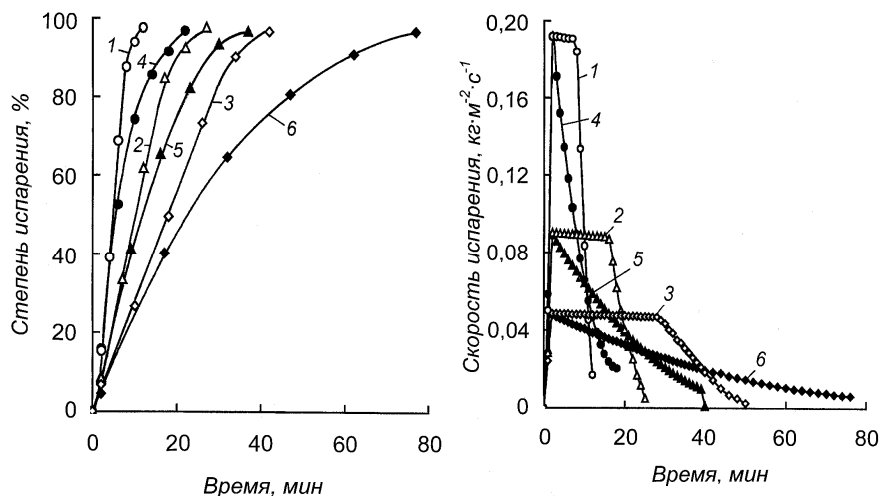


Рис. 3.11. Зависимость степени и скорости испарения свинца из особо чистого (1-3) и сплава с медью (4-6) от времени при температуре, °С: 1,4 -1100; 2,5 – 1050; 3,6 – 1000.

Причем величины скорости испарения в начале процесса совпадают 0,0476 и 0,0484 кг·(м²·с⁻¹) при 1000 °С и 0,191 и 0,192 кг·(м²·с⁻¹) при 1100 °С. Изменение скорости отгонки свинца с температурой в соответствии с повышением давления пара - экспоненциальное. Вместе с тем, величина скорости испарения свинца, приемлемая для технологических условий и при 1000°С, более предпочтительна при 1050-1100 °С.

Ранее Reichi Ohno [52] определил скорость испарения свинца и серебра из свинцово-медных и медно-серебряных сплавов при 1200 и 1300 °С в вакууме (1-10)·10⁻⁴ кПа и электродинамическом перемешивании. Концентрация свинца и серебра в сплавах составила, масс. %: 0,5-0,97 и 4,69 соответственно. Было показано, что скорость испаре-

ния свинца и серебра возрастает с повышением температуры и интенсивности перемешивания. При температуре выше 1300 °С скорость испарения лимитируется скоростью диффузии в паровой фазе и последующей конденсацией пара. Константы скорости испарения свинца и серебра при 1300°С равны соответственно 2,2 и 1,7·10⁻² кг·м⁻²·с⁻¹.

Головки В.В. и Исаковой Р.А. [53] при проведении в ретортной печи лабораторных исследований по испарению свинца из медно-свинцовых сплавов (0,10 и 0,34 масс. % Pb) при давлении 13-26 Па из слоя расплава толщиной 5-10 см в течение 5-10 мин установлено, что свинец на 98 % переходил в паровую фазу. Нами по изменению степени испарения во времени рассчитана скорость испарения свинца (рис. 3.12).

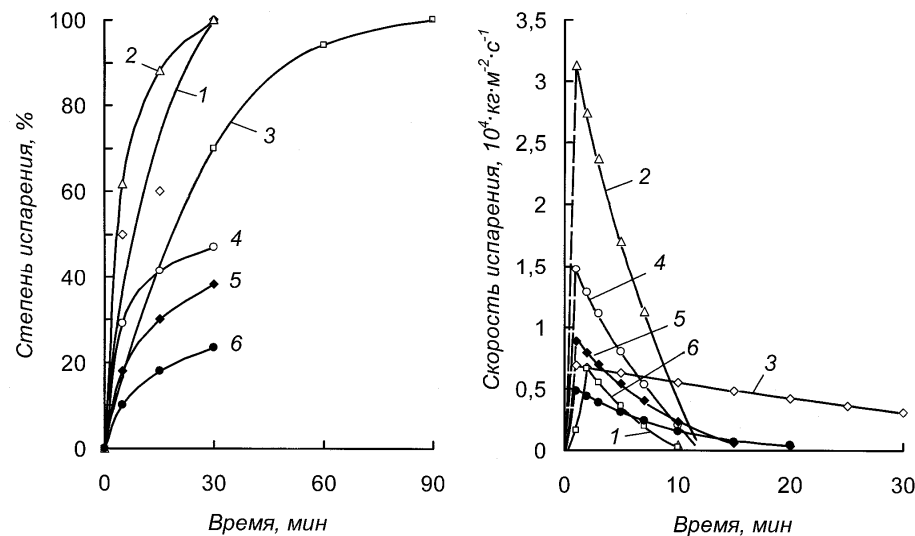


Рис. 3.12. Степень и скорость испарения свинца из медно-свинцового сплава: 1- 0,1% свинца в меди; 2-6 -0,34% свинца в меди; 1,2, 4-6 -1200 °С; 3 -1100 °С; 1-3 –Толщина слоя расплава 5 мм; 4 - 20мм; 5 – 40 мм; 6 – 80 мм.

Видно, что с ростом температуры и концентрации свинца в сплаве скорость его испарения несколько повышается. С увеличением глубины ванны расплава с 5 до 80 мм скорость испарения свинца по-

нижается более чем в два раза (рис. 3.12, кривые 2 и 4) вследствие влияния процесса диффузии Pb из внутренних слоев к поверхности испарения.

Аналогичным способом нами рассчитана скорость испарения свинца (рис. 3.13) по результатам процесса его рафинирования от примеси меди (0,9 масс. %), выполненного Нурғалиевым Д.Н. и Есютиным В.С. [54]. Изучено распределение металлов при испарении свинца из синтетического сплава при температурах 1050 и 1100 °С. Массу и анализ конденсата определяли через определенные промежутки времени.

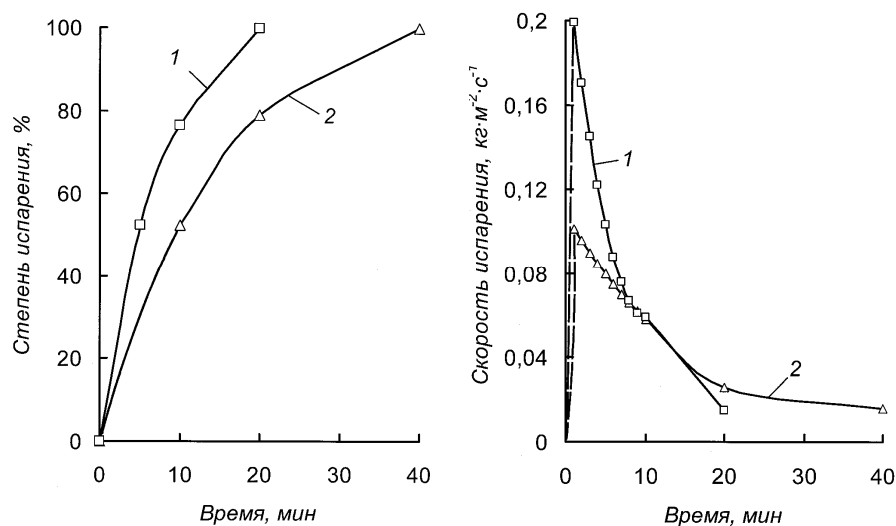


Рис. 3.13. Степень и скорость испарения свинца из сплава с медью 0,9 масс. % при температуре, °С: 1 - 1100; 2 - 1050.

При сравнении интенсивности процесса испарения бедного и богатого по свинцу сплавов системы свинец-медь видно, что скорость испарения на границах концентрационного интервала изменяется практически вдвое.

Ким Г.В. [55] определил степень испарения свинца из сплава с медью (3,5 масс. % Pb) при температурах 1100 и 1200 °С при давлении 26-40 Па. По истечении одного часа дистилляции при 1100°С концен-

трация свинца в остатке составила 0,9 масс. %, при 1200°С – 0,08 масс. %, что сопоставимо с данными [56].

Kametani Hiroshi и Yamauchi Chikabumi [56] испаряли примеси при 1150-1200 °С из синтетической черновой меди, содержащей, в числе примесей 0,25 масс. % свинца в навеске 600 г при постепенном понижении давления вначале до 9,3-2,6 кПа при выдержке 3мин, затем до 1,33-0,13 кПа. Авторами установлено, что возможная степень испарения свинца составляет 30-60 % от исходного количества.

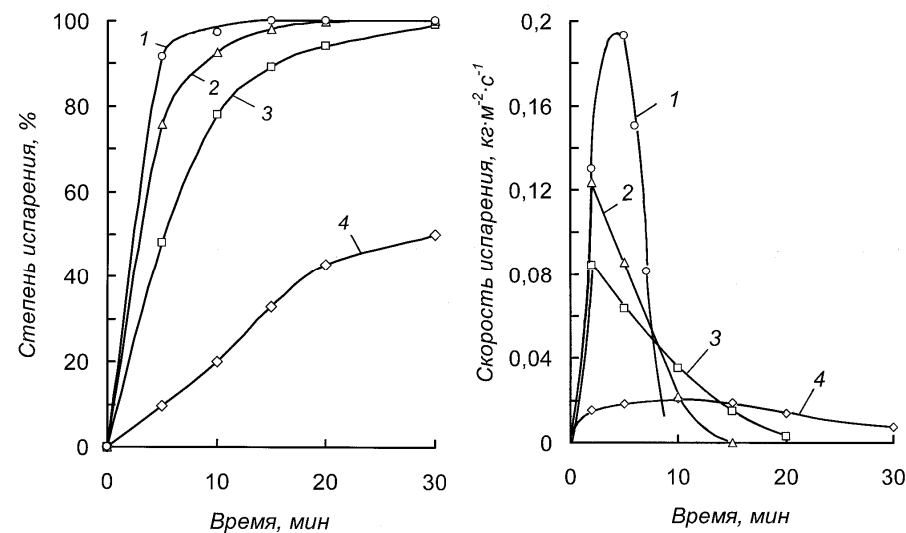


Рис. 3.14. Степень и скорость испарения свинца из серебристого свинца при температуре, °С: 1-1200 2-1150 3-1100 4 -1050.

Хобдабергеновым Р.Ж., Нестеровым В.Н., Башаратьяном Э.И. и др. [57] при разработке технологии переработки серебристого свинца вакуумдистилляционным методом изучено распределение металлов в системе свинец-серебро. Исследование выполнено с ЗСС следующего состава, масс. %: свинца – 88,15; серебра и золота – 10,2; меди – 1,2; цинка – 0,45; мышьяка – 0,24; висмута - 0,15. Прослежено влияние температуры (рис. 3.14), давления глубины слоя расплава на степень испарения свинца во времени, на основании которой нами рассчитана скорость испарения свинца при 13 Па.

Авторами установлено, что скорость испарения свинца увеличивается с повышением температуры, понижением давления над сплавом и ростом концентрации свинца в расплаве. Величины скорости испарения свинца свидетельствуют о достаточной для промышленных условий интенсивности процесса испарения.

Авторами [58, 59] изучена скорость испарения свинца из сплавов его с серебром и медью в зависимости от различных технологических параметров, с перемешиванием расплава и без него. В качестве объекта исследования использован синтетический сплав содержащий, масс. %: свинца – 80,0; серебра – 15,0; меди - 5,0. Отличием методики от общепринятой с непрерывным взвешиванием навески являлось непрерывное взвешивание конденсата испарившегося металла. Схема установки приведена на рис. 3.15.

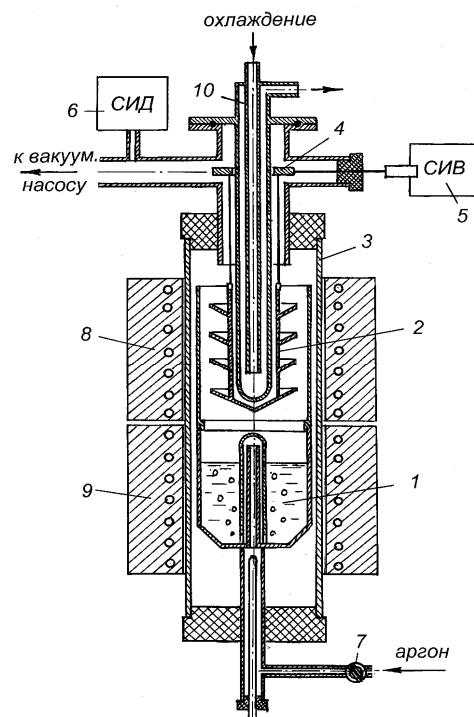


Рис. 3.15. Схема установки для определения скорости испарения методом непрерывного взвешивания конденсата: 1 – тигель с навеской; 2 – конденсатор; 3 - реторта кварцевая; 4 – емкостный измеритель; 5 система измерения веса; 6 – система измерения давления; 7 - кран-накататель; 8,9 – электроды; 10 – холодильник.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Навеску (15 г) помещали в тигель, который в свою очередь устанавли-

вали в реторте. Установку проверяли на герметичность, промывали и заполняли вакуумный объем очищенным от кислорода и осушенным от влаги аргоном. Нагрев тигля и зоны конденсации осуществляли электропечами сопротивления в атмосфере аргона. Устанавливали температуру процесса испарения, и внешнего нагрева зоны конденсации при постоянном охлаждении конденсатора холодильником, посредством протока воды. После установления температуры испарения в течение 1 мин понижали давление в реторте, до заданного в эксперименте.

Пары свинца конденсировались на непрерывно взвешиваемом (тарельчатом) конденсаторе, подвешенном на емкостном измерителе системы измерения веса с записывающим на бумажном носителе устройством. По увеличению массы конденсата, которое считали равным уменьшению массы навески, рассчитывали степень и далее скорость испарения свинца во времени.

В экспериментах с перемешиванием через расплав пропускали аргон, дозируемый краном - натекателем и подаваемый под погруженный в расплав колпак, размещенный в испарительном тигле. Результаты определений при давлении 130 Па приведены на рис. 3.16.

При проведении экспериментов авторами прослежено распределение серебра по продуктам дистилляции. Концентрация серебра в конденсате при различных температурах испарения с перемешиванием расплава и без него приведена в табл. 3.7.

Таблица 3.7. Содержание серебра в конденсате

Температура, °С	Содержание серебра в конденсате, (масс. %) при давлении, Па:				
	65	130	400	800	130
	Без перемешивания сплава				С перемешиванием
1050	0,140	0,080	0,050	0,046	0,104
1100	-	0,090	-	-	0,108
1150	-	0,093	-	-	0,270

Рассматривая полученные авторами [58,59] результаты следует отметить кратное увеличение скорости испарения свинца, как с перемешиванием расплава, так и без него, в сравнении с другими выше

приведенными исследованиями (например [54, 57]). Это, возможно, связано с достаточно близким к испарителю размещением конденсационной зоны - увеличением градиента давления пара над сплавом и над конденсатом, ускоряющего отвод пара из зоны испарения.

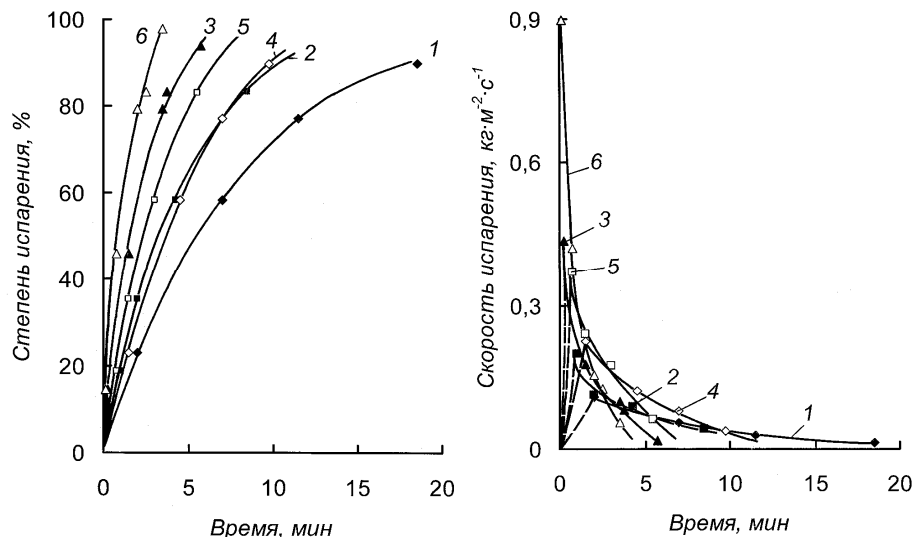


Рис. 3.16. Степень и скорость испарения свинца из сплава свинец-серебро-медь при температуре, °С : 1,4-1050; 2,5-1100; 3,6-1150; 1-3 без перемешивания; 4-6 с перемешиванием.

Пузырьковое перемешивание расплава сопровождается значительным повышением (в 1,2-3 раза) концентрации серебра в паровой фазе, что необходимо учитывать при конструктивном оформлении дистилляционного процесса разделения серебристого свинца.

Подробное изучение скорости испарения **цинка из сплавов с серебром** выполнено в исследовании [12]. Определение скорости испарения методически выполнено традиционно - с непрерывным взвешиванием навески во времени.

Интенсивность испарения цинка из сплавов с серебром определена в зависимости от температуры, давления, концентрации Ag, продолжительности в условиях, близких к технологическим.

Температурная зависимость максимальной скорости испарения цинка определена для синтетических сплавов с концентрацией серебра в интервале 1,84 – 84,24 масс. % при давлении 2660 Па.

При изучении влияния постоянно повышающейся температуры на скорость испарения установлена ее пропорциональность давлению насыщенного пара цинка до концентрации его в сплаве 20,08 масс. % (рис. 3.17, кривые 1-3). Нисходящие участки кривых в этих случаях соответствуют концу процесса испарения летучего компонента и накоплению серебра.

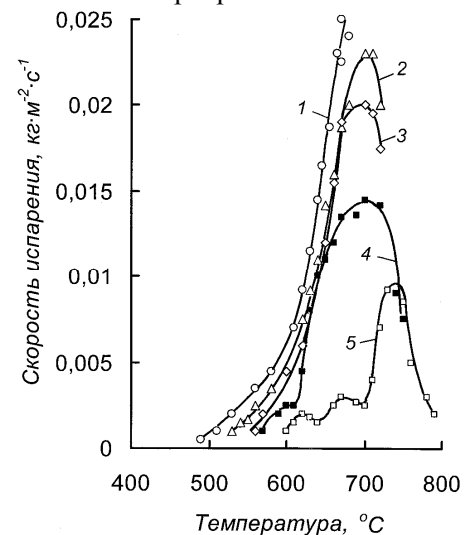


Рис. 3.17. Зависимость скорости испарения цинка от температуры при давлении 2,66 кПа для сплавов с концентрацией серебра, масс. %: 1- 1,84; 2 - 9,25; 3 - 20,08; 4 - 30,55; 5 - 59,57.

При увеличении содержания серебра наблюдается отклонение от экспоненциальности. Так, при 30,55 масс. % серебра в сплаве скорость испарения возрастает с температурой до 615 °С, затем наблюдается замедление процесса и вновь ускорение испарения. Объяснение этому вытекает из диаграммы состояния. Сплав этого состава начинает плавиться при 560 °С. При испарении цинка состав сплава переместится в область концентраций с более высокой температурой плавления, то есть будет наблюдаться кристаллизация жидкости, что соответствует участку кривой с уменьшением скорости испарения. При повышении температуры до 615 °С происходит переход кристаллической фазы в жидкую и испарение протекает также, как из бедных по серебру сплавов с той лишь разницей, что повышение концентрации нелетучего компонента происходит быстрее. Аналогично, но более сложно, протекает испарение цинка из сплава, более богатого по содержанию серебра (59,57 масс. %, рис. 3.17, кривая 5).

Изменение скорости испарения цинка из относительно бедных и богатых по серебру сплавов во времени в изотермических условиях различно (рис. 3.18, 3.19).

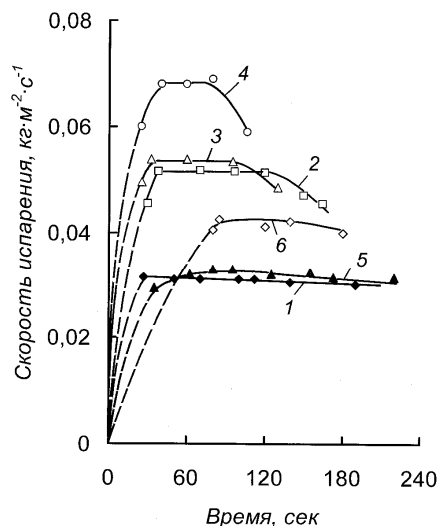


Рис. 3.18. Изменение во времени скорости испарения цинка из сплавов, содержащих 1,84 масс. % (1-4) и 9,25 масс. % (5,6) серебра при температуре, °С: 1,3 – 700; 2 – 750; 4 – 480; 5 – 710; 6 – 740; при давлении, Па: 1,2,5 – 2660; 3,4 – 660; 6 – 1660.

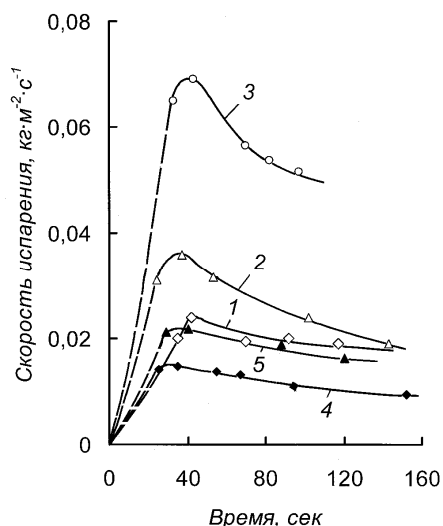


Рис. 3.19. Изменение во времени скорости испарения цинка из сплавов, содержащих 38,57 масс. % (1-3) и 84,24 масс. % (4,5) серебра при давлении 2660 Па и температуре, °С: 1 – 705; 2 – 750; 3 – 815; 4 – 880; 5 – 930.

На кривых изменения скорости испарения для бедных по серебру сплавов (рис. 3.18) наблюдается выраженный горизонтальный участок с относительно постоянной интенсивностью испарения. Для богатых (более 38,57 % Ag) – после момента достижения навеской температуры эксперимента наблюдается спад скорости процесса, обусловленный снижением концентрации цинка, уменьшением его термодинамической активности и, следовательно, парциального давления пара над раствором.

Зависимость максимальной скорости испарения в изотермических условиях от температуры для нескольких составов растворов (при 2,66 кПа) приведена на рис. 3.20.

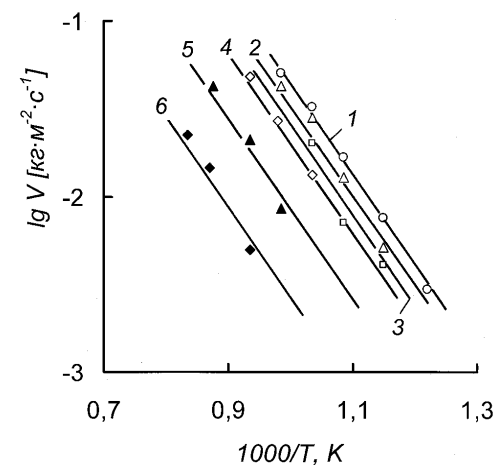


Рис. 3.20. Зависимость скорости испарения цинка от температуры при давлении 2660 Па из сплавов с концентрацией серебра, масс. %: 1 – 1,84; 2 – 5,03; 3 – 20,08; 4 – 50,70; 5 – 59,57; 6 – 84,24.

Скорости испарения цинка в координатах $\lg V-1/T$ линейны, представлены линейными зависимостями, на основании которых определены кажущиеся энергии активации [12], равные для сплавов 1,84 % Ag + 98,16 % Zn и 30,55 % Ag + 69,45 % Zn 112,1 и 114,6 кДж/моль, что близко к теплоте испарения 117,6 и 120,9 кДж/моль соответственно.

3.2 Кинетика испарения свинца и цинка из серебристой пены

При дистилляции летучих составляющих из серебристой пены до 30 % и более от загруженной на переработку массы выносилось в конденсат [6, 7]. Часть металлов в пене представлена оксидной формой. В этой связи определение степени испарения цинка и свинца выполнено (Башаратьяном Э.И. [12]) из брикетов диаметром 16 мм и высотой 35-40 мм с добавлением 2 масс. % восстановителя – углерода. Расчет скорости испарения на основании степени испарения металлов произведен нами.

Эксперименты выполнены на установке, схема которой приведена на рис. 3.21.

В экспериментах использована серебрястая пена Чимкентского свинцового завода, имеющая в своем составе, масс. %: серебра и золота (в сумме) – 9,57; свинца – 62,40; цинка – 26,24; меди – 0,34; мышьяка 0,11; сурьмы – 0,15.

Методика определения отличалась от общепринятой для вакуумных дистилляционных процессов вертикальным расположением тигля с зеркалом испарения $2,2 \text{ см}^2$, в котором с небольшим зазором ($\sim 0,5 \text{ мм}$) размещалась навеска пены в виде цилиндрического брикета, и отводом пара вниз во избежание стекания жидкого конденсата в зону испарения. При расчете удельной скорости испарения убыль массы отнесена к зеркалу испарения тигля.

Результаты определения степени испарения цинка и свинца при давлении 133 Па, различной температуре и продолжительности приведены на рис. 3.22.

Сравнивая величины скорости испарения цинка из серебрястой пены и сплавов его с серебром можно отметить сопоставимость интенсивности процесса испарения в обоих случаях (даже при разных давлениях), тем более, что зависимость степени испарения летучих компонентов от давления изменяется лишь на $\sim 15\%$ при повышении давления от 130 до 660 Па и далее остается постоянной до 2,66 кПа (рис. 3.23).

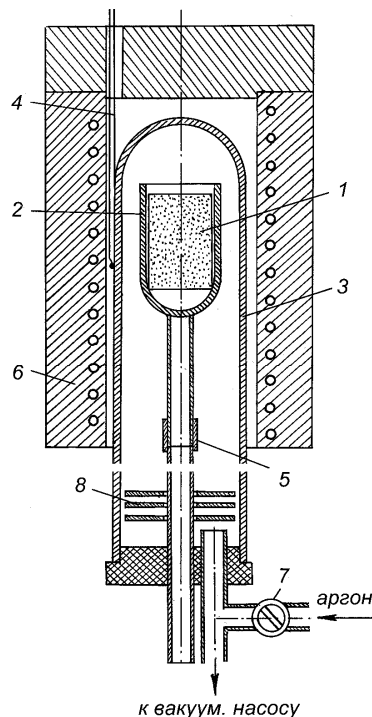


Рис. 3.21. Схема установки для определения степени испарения цинка и свинца из серебрястой пены: 1 – навеска; 2 – тигель; 3 – реторта; 4 – термопара; 5 – держатель; 6 – электрод; 7 – кран-нагреватель; 8 – экраны.

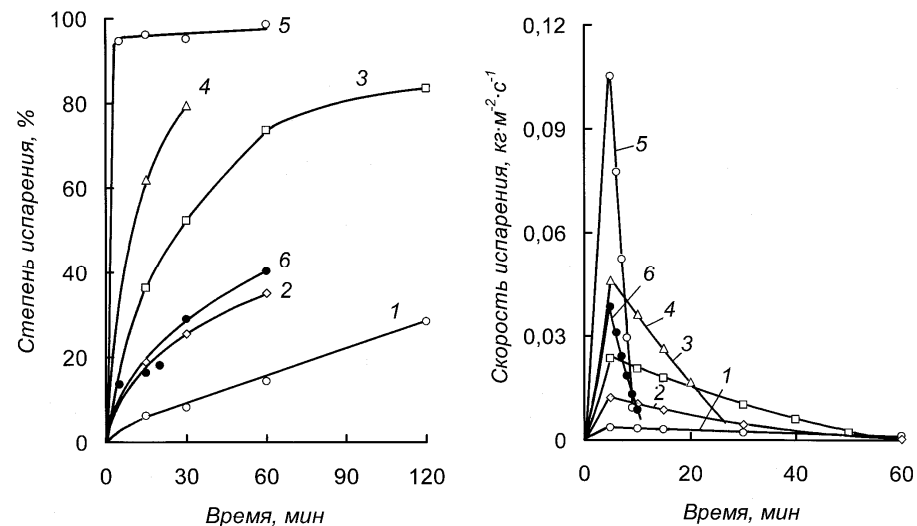


Рис. 3.22. Изменение степени и скорости испарения цинка (1-5) и свинца (6) из брикетированной серебрястой пены при 133 Па и температуре, °C: 1 - 500; 2 - 600; 3 - 700; 4 - 800; 5, 6 - 1000.

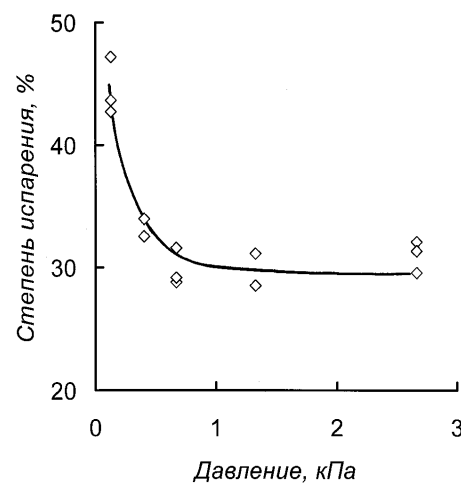


Рис. 3.23. Зависимость суммарной скорости испарения цинка и свинца из серебрястой пены от давления при 1000 °C и продолжительности дистилляции 30 мин [12].

* * *

Рассматривая результаты исследований по определению скорости испарения летучих составляющих – свинца и цинка из жидких сплавов с серебром и медью следует отметить следующее.

Скорость испарения свинца из сплавов, достигая максимума, изменяется во времени по нисходящей с накоплением примесей меди и серебра, в то время как отгонка чистого Pb протекает практически с постоянной скоростью. Изменение скорости отгонки свинца с температурой в соответствии с повышением давлением пара - экспоненциальное. Величина скорости испарения свинца приемлема для технологических условий и при 1000 °С, но более предпочтительна при 1050-1100 °С и давлении менее 130 Па.

Скорость испарения цинка из сплавов с концентрацией нелетучих (полагая, что процесс испарения цинка из сплавов с медью, аналогично таковому с серебром) до некоторого содержания (~10 %) остается практически постоянной, затем понижается вследствие нарастания диффузионного фактора, обусловленного подводом летучего компонента расплава к поверхности испарения. Испарение цинка из сплавов приемлемо с достаточной скоростью при температурах более 500 °С и давлении менее 130 Па.

Непостоянство интенсивности испарения летучих во времени, обусловленное снижением парциального давления насыщенного пара свинца и цинка над металлическими растворами, следует учитывать при разработке технологии дистилляционного разделения сплавов. Так как введение богатого по летучему элементу, имеющему большее давление насыщенного пара, сплава в дистилляционный процесс, осуществляемый в некотором объеме, делает возможным подавление процесса испарения этого же летучего металла из сплава с меньшей его концентрацией.

При подаче на дистилляцию сплавов, имеющих в своем составе цинк и свинец, возможно изменение состава конденсата во времени, так как вначале будет происходить испарение цинка и лишь затем свинца, что потребует использования соответствующих материалов при конструктивном оформлении процесса.

Изменение интенсивности процесса испарения свинца и цинка из брикетированной серебристой пены во времени аналогично таковому для металлических расплавов, с той лишь разницей, что замедляющим фактором здесь является диффузия паров металлов через поры твердой фазы.

3.4 Дистилляционная переработка серебристой пены

Серебристая пена, полученная в результате рафинирования черного свинца, представляет собой сложный по химическому и фазовому составу дисперсный продукт, влияющий на условия дистилляционного разделения.

В технологических экспериментах использована серебристая пена Чимкентского свинцового завода, следующего химического состава, масс. %: серебра и золота (в сумме) – 9,57; свинца – 62,40; цинка – 26,24; меди – 0,34; мышьяка 0,11; сурьмы – 0,15.

Фракционный состав серебристой пены [12] приведен в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Фракционный состав серебристой пены

Фракция, мм	+3,0	-3,0+0,246	-0,246+0,124	- 0,124
Содержание, %	5,2	62,5	19,8	12,5

В результате кристаллооптических исследований и рентгеновской дифрактометрии установлен фазовый состав [12] каждой из фракций пены, приведенный в табл. 3.9.

Во всех фракциях преобладающей фазой является твердый раствор на основе интерметаллического соединения $AgZn_3$, тесно связанный с металлическим свинцом (рис. 3.24). С понижением размера фракций появляется и увеличивается количество халькозинборнитового твердого раствора со структурой распада в нем галенита, достигающее в просеве 5%. В наиболее мелкой фракции пены обнаружены также в незначительном количестве (0,5%) сфалерит и халькопирит, не наблюдаемые в более крупных фракциях. Металлическая медь и неизвестные фазы X , X_1 и X_2 представлены единичными зернами. В мелкой фракции (- 0,124 мм) предположительно в очень небольших количествах присутствует соединение Ag_5Zn_8 .

Присутствие фазы окисированного цинка делает необходимым добавку восстановителя для перевода оксида металла в металлическое состояние и его последующего испарения.

Таблица 3.9. Фазовый состав серебристой пены

Обнаруженные фазы	Фракции, мм			
	+3,0	-3,0+0,246	-0,246+0,124	- 0,124
Твердый раствор на основе $AgZn_3$, %	50	50	50	50
Свинец металлический Pb, %	40	40	40	30
Оксид цинка ZnO, %	2	5	8	8
Тверд. раствор халькозин-борнит. с галенитом, %	-	Единичные зерна	0,5	5
Медь металлическая Cu, %	-	Единичные зерна	-	Единичные зерна
Сфалерит ZnS, %	-	-	-	0,5
Халькопирит $CuFeS_2$, %	-	-	-	0,5
Неизв. фаза X (серая), %	-	Единичные зерна	0,5	-
Неизв. фаза X ₁ (желтая), %	Единичные зерна	Единичные зерна	-	0,5
Неизв. фаза X ₂ (розовая), %	Единичные зерна	-	-	-

3.4.1 Распределение металлов при дистилляции серебристой пены

При изучении распределения основных металлов при дистилляции серебристой пены испарение осуществляли из брикетов с добавлением 2 % углерода в виде измельченного коксика на установке, схема которой приведена на рис. 3.21.

Предварительно установлено оптимальное давление прессования, обеспечивающее достаточную механическую прочность

брикетов и пористость для выхода пара летучих составляющих (рис. 3.25). Эксперименты по дистилляции цинка выполнены при температуре 750 °С, давлении меньше 130 Па в течение 30 мин.

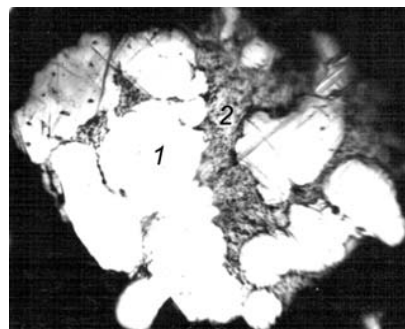


Рис. 3.24. Микрофотография шлифа серебристой пены (фракция -0,124 мм; увеличение 575; масло): 1 – твердый раствор на основе интерметаллического соединения $AgZn_3$; 2 – свинец.

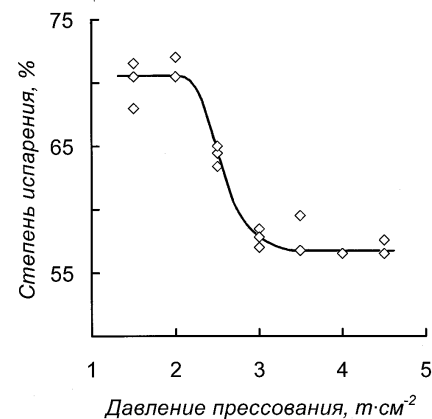


Рис. 3.25. Зависимость степени испарения цинка из брикетов от давления прессования.

Масса брикетов была постоянной и составляла 50г.

Изменение давления прессования брикетов от 2 до 4,5 т·см⁻² снижает степень испарения цинка на 18-20 %. Однако, оптимальной выбрана величина давления, равная 2,5 т·см⁻², так как при меньшем давлении брикеты обладают малой механической прочностью, при более высоком – снижается степень перевода цинка и свинца в паровую фазу.

Сформированные таким образом брикеты использованы в технологических опытах по распределению цинка, свинца и серебра по продуктам дистилляционной переработки. Температуру изменяли в интервале 600 – 1100 °С, давление поддерживали равным 130 Па, продолжительность дистилляции 30 мин. В табл. 3.10 приведены лишь концентрация металлов в конденсате и их извлечение в него, так как из-за отсутствия потерь оставшаяся часть металлов, не перешедшая в пар, остается в остатке от вакуумирования.

Продукты дистилляции на содержание золота не ана-

лизировали из-за меньшего по сравнению с серебром испарения вследствие малой величины давления насыщенного пара.

Таблица 3.10. Концентрация металлов в конденсате и их извлечение в него

Температура дистилляции, °С	Цинк		Свинец		Серебро	
	Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, %	Извлечение, %
600	99,54	23,7	0,13	$1 \cdot 10^{-3}$	не обн.	-
700	99,02	52,1	0,24	$5 \cdot 10^{-2}$	не обн.	-
800	95,58	79,5	4,40	1,5	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$
900	89,30	90,7	10,40	4,4	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$
1000	59,00	96,5	40,60	27,7	$7,8 \cdot 10^{-2}$	0,38
1100	28,20	>99,9	70,50	99,5	$6,4 \cdot 10^{-2}$	0,60

Содержание цинка в остатке от дистилляции закономерно понижается с ростом температуры и при 1100 °С составляет лишь 0,13%. Заметное испарение свинца из пены начинается при 1000 °С. Практически полное испарение свинца наблюдается при 1100 °С. Концентрация серебра в конденсате до температуры дистилляционного процесса 700 °С не обнаруживается, при 800-900 °С составляет примерно десятую долю процента и несколько выше (0,38-0,60%) при полном совместном испарении цинка и свинца при 1000-1100°С. Концентрация серебра в остатке от дистилляции при этом достигает 94,0%.

Таким образом, на этом этапе подтверждена принципиальная возможность разделения цветных и благородных металлов.

3.4.2 Полупромышленные испытания дистилляционного разделения серебристой пены

Полупромышленные испытания по дистилляционной переработке серебристой пены Чимкентского свинцового завода проведены на вакуумной электропечи периодического действия [12], схема которой приведена на рис. 2.30 (глава 2).

Испытания проведены с пеной, имеющей в своем составе, масс. %: свинца 68,1; суммы серебра и золота – 6,73; цинка - 23,6; меди – 0,5. Баланс металлов одного из испытаний приведен в табл. 3.11.

Порядок проведения испытания был следующим. После герметизации установки воздух эвакуировали до давления 65-250 Па и разогревали печь до 1200 °С. После прогрева печь заполняли аргоном, открывали загрузочный люк, через который загружали брикеты цилиндрической формы диаметром 35 мм и высотой 40-50 мм. При этом температура печного пространства снижалась до 750-800 °С. Затем после герметизации объема создавали разрежение и поднимали температуру до заданной технологическими условиями.

Конденсация паров цинка и свинца производилась в из-за конструктивных особенностей водоохлаждаемого конденсатора в порошкообразную форму – по сути, происходила закалка паровой фазы, что не рационально с точки зрения конструктивного оформления технологии.

Условия проведения испытания были следующими. Загружено брикетов серебристой пены 120 кг с содержанием в них 3% восстановителя. Продолжительность дистилляции 3 часа. Остаточное давление в системе колебалось от 6,66- 4,9 кПа в начале операции при дистилляции цинка (1 период) до 0,66 -1,06 кПа при испарении свинца (2 период). Температуру печного пространства в первом периоде поддерживали в интервале 950-1000 °С, во втором – 1100-1200 °С.

В результате испытания достигнуто практически полное испарения из пены цинка (98,0 %) и (87,5%) свинца. Для повышения степени извлечения свинца в конденсат необходимо увеличение времени дистилляции.

Выход остатка от дистилляции составил 17,4 % от загруженного, при извлечении в него 98,3% суммы благородных металлов и меди, что значительно сокращает и упрощает процесс дальнейшей переработки. Высокие технологические показатели позволили рекомендовать предложенный процесс для опытно-промышленных испытаний.

Последующие конструктивные разработки, имеющие целью исключение из технологической схемы процесса брикетирования пены, фильтрацию паров летучих металлов через пористый материал - графит (перфорированный и без перфорации), получение жидкого конденсата, разработку непрерывного процесса дистилляции сыпучего

Таблица 3.11. Материальный баланс переработки серебристой пены

Статьи баланса	Масса		Серебро+ золото		Свинец		Цинк		Медь	
	кг	%	Содер жание , %	Распр еделе ние, %	Содер жание , %	Распр еделе ние, %	Содер жание , %	Распр еделе ние, %	Содер жание , %	Распр еделе ние, %
Загружено:										
Серебристой пены	116,4	97,00	6,73	100	68,1	100	23,6	100	0,5	100
Кокса	3,6	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Итого:	120,0	100		100		100		100		100
Получено:										
Остаток от дистилляции	17,4	14,50	44,42	98,30	50,6	11,10	0,17	0,11	3,28	98,30
Конденсат	97,1	80,92	0,125	1,55	71,4	87,50	27,7	98,00	-	-
Итого:	114,5	95,42		99,85		98,60		98,11		98,30
Невязка баланса	-5,5	-4,58		-0,15		-1,40		-1,89		-1,70

материала и т.д. не нашли к настоящему времени технического применения.

Вместе с тем, наличие в технологической схеме переработки пены электротермического передела, позволяющего испарять и конденсировать цинк в жидкую фазу, с последующим розливом в блоки через сифон и возврат последних на операцию обессеребрения, сделало предпочтительной переработку серебристого свинца, получаемого при восстановительной электротермической плавке серебристой пены.

3.5 Дистилляционная переработка серебристого свинца

При разработке технологии переработки серебристого свинца [57] изучено распределение металлов при дистилляции летучих металлов из серебристого свинца. Исследование выполнено с ЗСС следующего состава, масс. %: свинца – 88,15; серебра и золота – 10,2; меди – 1,2; цинка – 0,45; мышьяка – 0,24; висмута - 0,15. Определено влияние температуры, давления, глубины слоя расплава на степень испарения свинца во времени. Распределение свинца, серебра и меди прослежено в дистилляционных процессах для температурного интервала 1050-1250 °С. Эксперименты выполнены на горизонтальной ретортной печи с площадью испарителя 6,8 см². Масса навески 40 г, давление 13 Па, продолжительность дистилляции 15 мин. В табл. 3.12 приведены лишь концентрации металлов в конденсате и извлечение их в конденсат, так как неиспарившаяся часть металлов сконцентрирована в кубовом остатке.

При указанных выше условиях свинец достаточно полно может быть переведен в паровую фазу, а при 1200 °С практически нацело переходит в конденсат. Серебро и медь на 99,8-97,7% и на 99,8-98,1% (соответственно) при ведении дистилляционного процесса в вакууме концентрируются в остатке от дистилляции, однако при температуре более 1200 °С количество мало летучих металлов, перешедшее в конденсат, становится заметным – 4-12%.

Относительно низкое содержание серебра в остатке (85-90%) обусловлено наличием меди (до 12%). Следовательно, для более полного сохранения драгоценных металлов в остатке от дистилляции процесс необходимо вести при температуре менее 1200 °С, а для получения в кубовом остатке товарного металла Доре необходимо обезживание серебристого свинца.

Таблица 3.12. Концентрация металлов в конденсате и их извлечение в него

Температура дистилляции, °С	Свинец		Серебро		Медь	
	Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, %	Извлечение, %
1050	99,5	32,4	0,08	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	0,20
1050	99,3	33,0	0,13	0,35	-	-
1100	99,2	88,0	0,21	0,64	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,85
1100	99,0	89,0	0,20	1,56	$2 \cdot 10^{-2}$	1,15
1150	99,2	98,0	0,38	3,28	$3 \cdot 10^{-2}$	1,90
1150	98,8	97,6	0,27	2,34	$3,5 \cdot 10^{-2}$	2,20
1200	99,0	>99,9	0,55	4,80	$6,5 \cdot 10^{-2}$	4,20
1200	98,8	>99,9	0,58	5,18	$7 \cdot 10^{-2}$	4,60
1250	97,6	>99,9	1,33	12,00	0,12	8,00
1250	97,3	>99,9	1,33	11,80	0,15	9,80

Предпочтительным является обезмеживание ЗСС перед загрузкой его в вакуумный аппарат, так как помимо удаления меди, при котором используют каустическую соду, происходит и обесцинкование сплава, что положительно сказывается на сроках службы конструктивных материалов загрузочного и сливного металлопроводов.

3.5.1 Обезмеживание серебряного свинца

Авторами работы [60] испытан способ подготовки серебряного свинца к дистилляции ликвацией меди, не давший положительных результатов, и разработан способ обезмеживания свинцово-серебряного расплава сульфидированием меди [61]. Присутствие цинка в ЗСС осложняет процесс сульфидирования, тем, что образует на поверхности ванны слой порошковидных оксидов, препятствующих вмешиванию реагентов, поэтому удалению меди должно предшествовать обесцинкование расплава.

Большой объем исследований по обезмеживанию серебряного свинца выполнен Башаратьяном Э.И. в заводских условиях. Рафини-

рование производили в стальном электрообогреваемом котле емкостью 5 т. Реагенты вмешивали стальной мешалкой с электроприводом.

После расплавления серебряного свинца ванну перемешивали в течение 30-40 мин при температуре 550-600 °С с образованием сухих съёмов, выход и состав которых зависел от состава сплава, температуры процесса и колебался в пределах, масс. %: меди - 0,9-2,5; свинца - 63-72; цинка - 5-17; сумма серебра и золота - 8-14.

После съема сухих оксидов содержание цинка в жидкой ванне снижается с 1-3 до $3 \cdot 10^{-2}$ %. Удаление оставшегося цинка производили каустической содой (NaOH) с получением жидких щелочных плавов. При температуре 600-650 °С цинк удалялся практически нацело. Расход NaOH на обесцинкование зависел от концентрации цинка в ЗСС и колебался в пределах 2,0-2,5 % от массы сплава, потери благородных металлов при этом не превышали $(4-6) \cdot 10^{-2}$ %, свинца 0,2 % от их количества в исходном ЗСС.

Отработка технологии обезмеживания серебряного свинца проводилась с использованием в качестве сульфидизатора элементарной серы, сульфидного свинцового концентрата и пирита, а также сочетаний этих реагентов с каустической содой.

Серу вмешивали под поверхность расплава при температуре 450 °С в количестве 1,4 % от массы рафинируемого свинца, сульфидный концентрат - 1,1-1,3 % при 450-600 °С.

Лучшие результаты обезмеживания получены при использовании в качестве сульфидизатора пирита при температуре 500-530 °С. Остаточное содержание меди в ЗСС составило 0,1- 0,2 %. Однако переход благородных металлов в съемы оказался значительным и достигал 6%.

Удовлетворительные результаты по обезмеживанию ЗСС получены при использовании смеси серы и каустической соды с получением легкоплавких медно-натриевых штейнов. При этом, вначале в рафинируемый расплав вмешивали серу при 500 °С, затем - NaOH, после чего содержимое котла перемешивали в течение 12-15 мин до удаления штейна. Для достижения нужной остаточной концентрации меди в ЗСС проводили 2-3 присадки серы со щелочью. Расход реагентов при этом составил серы 0,9 %, каустической соды 2,7-3 % от массы серебряного свинца.

Лабораторные и укрупненные технологические испытания по дистилляционной переработке обезмеженного серебряного свинца

показали возможность получения товарного металла Доре с концентрацией золота и серебра более 97,5 %, при извлечении - более 99,5%.

3.5.2 Разработка непрерывно действующего дистилляционного аппарата

На основании термодинамических и кинетических исследований, лабораторных и укрупненных технологических испытаний, а также имевшегося опыта эксплуатации полупромышленных и промышленных вакуумных аппаратов непрерывного действия [62-64], была разработана и изготовлена опытно-промышленная установка непрерывного действия производительностью 3 т в сутки для дистилляционного разделения серебристого свинца, схема которой приведена рис. 3.26.

Непрерывно действующая установка включала вакуумную тарельчатую электропечь непрерывного действия (рис. 3.27), котлы плавильный и заборный, из которого расплавленный серебристый свинец по подающему металлопроводу поступал на дистилляцию, а также приемные котлы для свинцового конденсата и остатка от дистилляции.

Последовательность операций была следующей: серебристый свинец (разлитый в чушки) загружали в плавильный котел. После расплавления посредством клапана сливали в промежуточный (заборный) котел, откуда по подающему металлопроводу вследствие перепада давления заливали в вакуумную электропечь на приемную тарель. Далее стекая вниз по (20) тарелям испарителя серебристый свинец нагревался до температуры дистилляции, вследствие чего при температуре 1050-1150 °С и давлении 13-65 Па происходило испарение свинца. Пар свинца, проходя через перфорированный брызгоуловитель, и далее через перфорированные экраны-конденсаторы, конденсировался на них в жидкую фазу, стекал вниз в сборную тарель и далее посредством барометрического затвора через соответствующий металлопровод выводился из электропечи в приемный котел. Из котла конденсат свинца разливали в изложницы. Остаток от дистилляции аналогичным образом выпускали в соответствующий электрообогреваемый котел.

Мощность нагревателя, представляющего собой три параллельные графитовые штанги, составила 54 кВт, плотность тока на нагревателе 50-80 А·см⁻².

Металлопроводы представляли собой трубы из легированной стали с внешним нагревом. Скорость подачи серебристого свинца на дистилляцию регулировали дозатором с игольчатым клапаном.

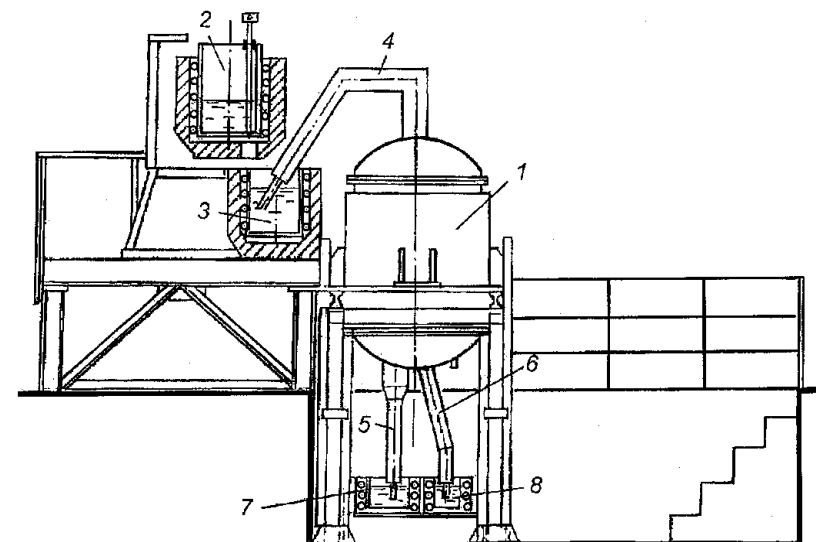


Рис. 3.26. Схема непрерывно действующей установки для дистилляции серебристого свинца: 1 – вакуумная электропечь; 2 – котел плавильный; 3 – котел промежуточный (заборный); 4 – металлопровод подающий; 5 – металлопровод для остатка; 6 – металлопровод конденсата; 7 – котел для приема остатка; 8 – котел конденсата.

После опробования и отработки отдельных узлов установки и вакуумной электропечи, режимов нагрева, дистилляции были установлены затруднения с выпуском остатка от дистилляции, имеющего высокую температуру плавления и кристаллизующегося в сливном металлопроводе. В этой связи испытания проведены с неполным извлечением свинца в конденсат, что позволило снизить температуру плавления остатка от дистилляции и устранить кристаллизационный процесс.

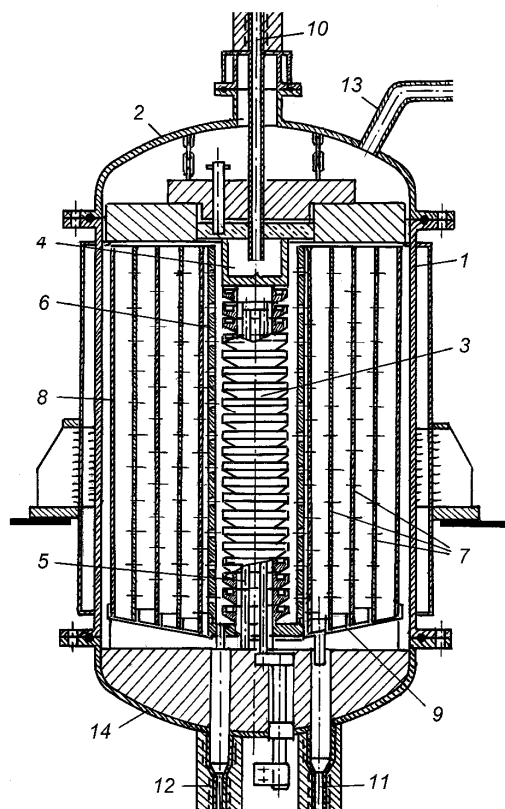


Рис. 3.27. Вакуумная непрерывно действующая дистилляционная электропечь: 1 – корпус; 2 – крышка верхняя; 3 – тарельчатый испаритель; 4 – приемная тарель; 5 – нагреватель; 6 – брызгоуловитель; 7 – экраны- конденсаторы; 8 – экран глухой; 9 – тарель сборная; 10 - металлопровод подающий; 11 – металлопровод конденсата; металлопровод остатка; 13 – вакуумпровод; 14 – крышка нижняя.

Некоторые результаты испытаний непрерывного процесса дистилляции с частичным испарением свинца из серебристого сплава приведены в табл. 3.13.

Степень испарения свинца в большинстве своем составляла 52-67 %. Концентрация благородных металлов в остатке от дистилляции

в самом представительном случае (испытание № 6) достигала 63 %, содержание серебра в конденсате – 1 %. Причем, опробование остатка после остановки электропечи на средних и нижних тарелях показало наличие 95,97 и 96,21 % (соответственно) суммы благородных металлов. Это косвенно свидетельствует о подавлении процесса испарения свинца из обедненных сплавов его с благородными металлами.

Таблица 3.13. Условия и результаты технологических испытаний непрерывного процесса дистилляции серебристого свинца

№ Испытан.	Температура, °С	Давление, Па	Загружено, кг	Средняя скорость подачи, кг/час	Выход конденсата, от загруз.. %
1	980	260	5160	258	47,13
2	980-1030	13-40	4147	143	30,24
3	1030	13	7247	213	52,64
4	1030	40	2496	208	52,08
5	1050	50	1760	176	67,05
6	970-1050	26	11560	165	61,04

При проведении испытаний стабильно работали все узлы установки за исключением узла выпуска остатка от дистилляции. Неполноценности были вызваны кристаллизацией остатка от дистилляции в металлопроводе и выходом из строя нагревателя при попытке расплавления образовавшейся твердой фазы при более высокой температуре.

Необходимо отметить также наличие, так называемого «лавинного схода» серебристого свинца по тарелям испарителя. Серебристый свинец, накапливаясь на верхних тарелях, образовывал выпуклый мениск вследствие высокой величины поверхностного натяжения и при превышении некоторой критической величины интенсивно сливался на нижележащую, уже заполненную сплавом тарель, что вызывало цепной процесс перетекания расплава по колонне в целом. Это явление и вызывало вытеснение (без перемешивания) богатого благородными металлами и тугоплавкого остатка от дистилляции с нижней тарели в сливной металлопровод с последующей кристаллизацией в нем порции остатка.

Совершенствование конструкции деталей и узлов непрерывно действующей установки как то: использование ручейковых тарелей [65], разделение испарительного пространства с независимым выводом пара свинца на конденсацию, монтаж обогреваемой емкости для остатка от дистилляции внутри вакуумной электропечи, периодический слив остатка, непосредственный нагрев металлопровода для остатка пропусканием через него электрического тока и т.п. не привели к стабилизации работы.

Другим путем развития вакуумной дистилляционной технологии разделения серебристого свинца стала разработка полунепрерывного процесса с непрерывной загрузкой исходного сплава и выгрузкой свинцового конденсата и периодического выпуска остатка от дистилляции, обогащенного благородными металлами, и, в конечном итоге, возможностью получения металла Доре.

3.5.3 Разработка полунепрерывно действующей дистилляционной установки

В результате проведения большого объема технологических испытаний в заводских условиях Чимкентского свинцового завода и совершенствования конструктивного оформления дистилляционного процесса разделения серебристого свинца была разработана опытно-промышленная установка полунепрерывного действия (рис. 3.28), переведенная позднее в разряд промышленной. Причем кардинально была изменена конструкция вакуумной электропечи.

Установка рассчитана на производительность 3 т серебристого свинца в сутки. Технологической особенностью являлось осуществление дистилляционного процесса в два этапа [66]: на первом из которых при температуре 1050-1150 °С производили испарение свинца из непрерывно поступающего в электропечь сплава его с серебром и золотом при давлении 100-650 Па и накопление обогащенного драгоценными металлами остатка в ванне; на втором – при 1150-1280 °С производили испарение остаточного свинца из обогащенного остатка от дистилляции при давлении 1-13 Па.

Свинцовый конденсат первого этапа направляли в схему рафинирования черного свинца на операцию обессеребрения, конденсат второго, содержащий повышенное содержание благородных металлов,

возвращали на переработку в вакуумную электропечь совместно с исходным серебристым свинцом.

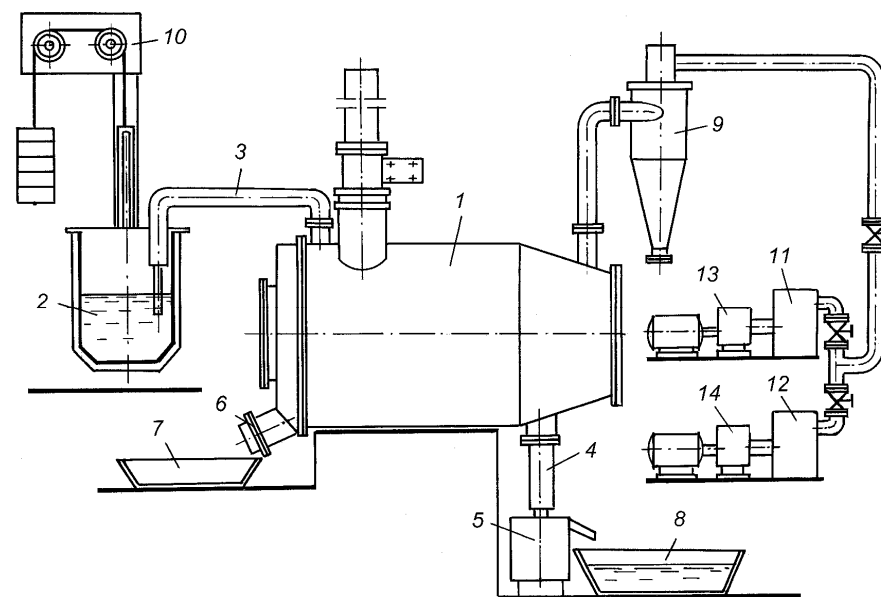


Рис. 3.28. Схема вакуумной установки для дистилляции серебристого свинца: 1 – вакуумная электропечь; 2 – миксер; 3 – металлопровод подающий; 4 – металлопровод конденсата; 5 – котел конденсата; 6 – патрубок для слива остатка; 7 – изложница для остатка; 8 – изложница для конденсата; 9 – циклонный пылеуловитель; 10 – механизм перемещения миксера; 11, 12 – фильтры; 13, 14 – вакуумные насосы.

Установка для дистилляции серебристого свинца включала вакуумную электропечь, миксер для наплавления исходного сплава и устройство для его перемещения в автоматическом режиме, подающий и сливной электрообогреваемые металлопроводы, систему очистки газового потока от дисперсных частиц конденсата: циклонный пылеуловитель, масляные фильтры и вакуумную откачную систему с запорной арматурой.

Выпуск свинцового конденсата осуществляли непрерывно по металлопроводу в приемный котел и из него разливали в изложницы (емкостью 300-350 кг). Остаток от дистилляции, богатый по содержа-

нию драгоценных металлов, или металл Доре выпускали периодически в изложницы при остановке и заполнении печи азотом.

Одним из первых вариантов конструкции электропечи стал аппарат с горизонтальным расположением печного пространства и цилиндрического футерованного изнутри испарителя, в нижней части которого находилась ванна расплава, над ней вдоль ее графитовый П-образный нагреватель [67]. В своде испарителя были выполнены отверстия для выхода пара в конденсатор, выполненный из перфорированных полуцилиндров, над испарителем и в свободном водоохлаждаемом объеме вне испарителя.

Технологические испытания электропечи показали недостатки, обусловленные относительно большими потерями тепла из испарителя и недостаточными термостойкими характеристиками сводового конденсатора.

Последующее совершенствование конструкции электропечи в целом и отдельных ее узлов, в том числе, формы испарителя и возможности осуществления перемешивания расплава в ванне [68], позволили разработать оптимальный вариант вакуумной дистилляционной электропечи (рис. 3.29).

Испаритель в этой конструкции выполнен в виде металлического цилиндра из легированной стали, футерованного внутри, имеющего в нижней части патрубок для слива остатка от дистилляции. Водоохлаждаемый конденсатор, несколько увеличенный по объему, экранирован от корпуса с торца печи. Пространство испарителя отделено от конденсатора высокотемпературным экраном, выполненным из графита. Вакуумная электропечь этой конструкции обеспечивала технологический режим дистилляционного процесса в течение длительного времени – безостановочная кампания достигала 4 месяцев.

Питание нагревателей вакуумной печи производилось от однофазного трансформатора АПОМ 250/10 мощностью 250 кВА с величиной напряжения на высокой стороне 6 кВ, на низкой – 36 В, через высоковольтную ячейку КСО 2663. Напряжение на электродах нагревателя колебалось в пределах 37-40 В, сила тока - 5-7,5 кА.

Плавление и дозированную подачу серебристого свинца в электропечь осуществляли с использованием миксера, снабженного газовой горелкой с автоматическим поддержанием температуры и механизмом его вертикального перемещения (вверх и вниз) относительно нижнего среза трубы подающего металлопровода.

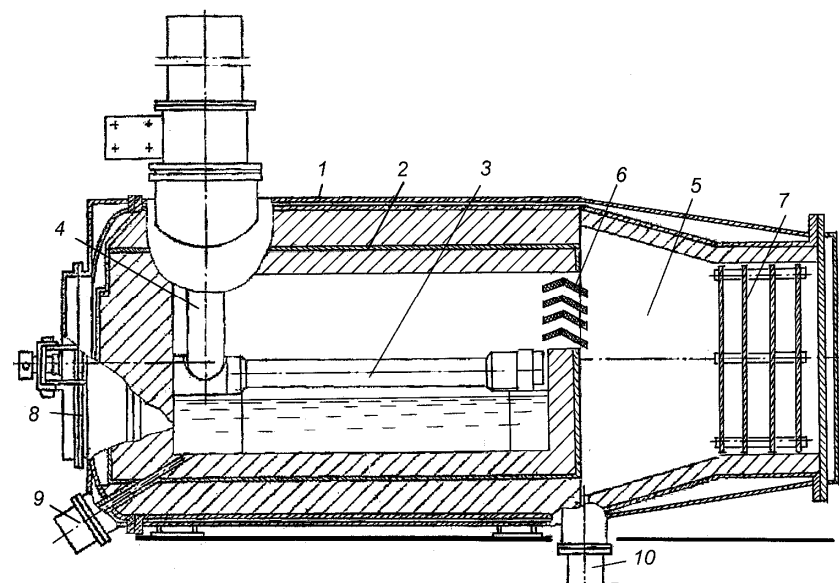


Рис. 3.29. Вакуумная дистилляционная электропечь: 1 – корпус; 2 – гильза; 3 – нагреватель; 4 – вертикальные электроды; 5 – конденсатор; 6 – экран высокотемпературный; 7 – экраны- конденсаторы; 8 - люк монтажный; 9 – патрубок для слива остатка; 10 – металлопровод конденсата.

Узел загрузки исходного сплава в вакуумную печь разработан Голике Р.Р. [69] первоначально для непрерывнодействующего аппарата, затем использован в последней конструкции установки. Схема узла загрузки приведена на рис. 3.30.

Устройство представляет собой миксер, подвешенный на втулочно-роликовых цепях через закрепленные на валу звездочки к противовесу. Движение миксера вдоль вертикальных направляющих осуществляется на не допускающих его наклона роликах от редуктора исполнительного механизма.

Поплавок подвешен на воспринимающей часть веса поплавок плоской пружине, кинематически связанной с микропереключателем. Питаемая от трехфазной сети схема исполнительного механизма со-

держит реверсивные пускатели с электромагнитами поднимающего и опускающего движения и параллельно кнопками ручного управления.

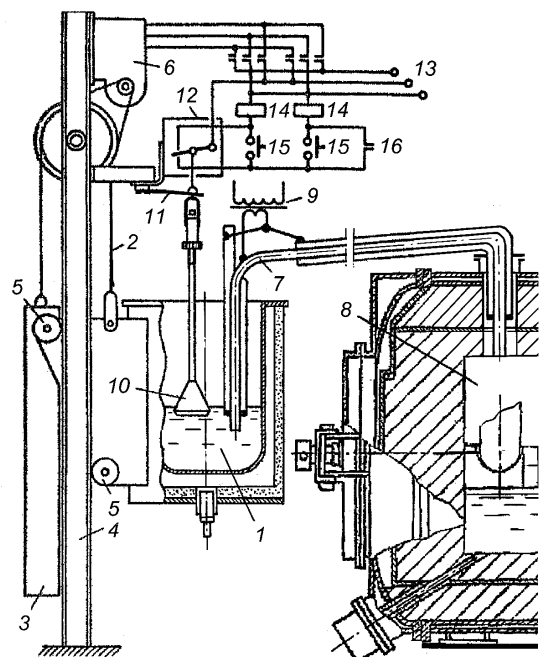


Рис. 3.30. Узел загрузки исходного серебристого свинца в электропечь: 1 – миксер; 2 – втулочно-роликовые цепи; 3 – противовес; 4 – направляющие; 5 – ролики; 6 – редуктор исполнительного механизма; 7 – металлопровод подающий; 8 – вакуумная электропечь; 9 – трансформатор; 10 – поплавок; 11 – пружина; 12 – микропереключатель; 13 – трехфазная электрическая сеть; 14 – электромагниты реверсного пускателя; 15 – кнопки ручного управления («вверх-вниз»); 16 – контакт электронного генератора управляющих импульсов.

Подающий теплоизолированный металлопровод закреплен на корпусе вакуумной электропечи, который обогревается пропусканием через него и заполняющий его металл электрическим током, подводимым через охватывающие его конечные части концентрические трубы от понижающего низковольтного трансформатора. Электрическая

цепь разделена на две параллельные ветви, что устраняет перепад напряжения между гальванически связанными металлопроводом миксером и электропечью.

Схема снабжена контактом, являющимся выходным органом электронного генератора импульсов, замыкаемым на фиксированное время и размыкаемым на регулируемое время периодически повторяемого цикла.

Привод срабатывает на перемещение миксера вверх от электронного устройства, которое включает его на 0,3 секунды; частота включений в единицу времени (от 25 до 500) определяет скорость подачи сплава в аппарат. Перемещение миксера вверх относительно нижнего среза трубы металлопровода уменьшает высоту барометрического затвора, уравнивающего атмосферное давление, и вследствие этого часть расплава из-за перепада давления засасывается в вакуумный объем до установления равновесного столба сплава. Повторением этого процесса с определенной частотой достигается постоянство скорости подачи исходного сплава на дистилляцию.

При загрузке твердого исходного сплава в миксер уровень жидкой ванны повышается, что отслеживается поплавковым датчиком, соединенным с электронной схемой. При этом привод срабатывает на быстрое перемещение миксера вниз до отметки, соответствующей высоте барометрического затвора. Это предотвращает избыточную подачу серебристого свинца в вакуумную электропечь.

Длительное время эксплуатации узла загрузки жидкого сплава в вакуумный объем показало его стабильность и надежность в работе, а также отсутствие нештатных ситуаций.

Подающий и сливной металлопроводы выполнены из трубы (диаметром 25/30 мм), материалом которой является легированная сталь (X18H9T), используемой в качестве нагревателя сопротивления, концы которой подсоединены к низковольтному однофазному трансформатору (напряжение 36 В, ток 2 кА).

Схема металлопровода для слива свинцового конденсата приведена на рис. 3.31. Устройство представляет собой вертикальную металлическую трубу, к концам которой подведены электрические контакты. Верхний конец, выполненный в виде воронки, с помощью фланцевого соединения укреплен на корпусе конденсатора и электрически изолирован от него. Нижний конец опущен в котел для жидкого

конденсата. Контакты подключены к низковольтному трансформатору.

Во время пуска и работы вакуумной электропечи при создании разрежения жидкий свинец за счет перепада давления поднимается по трубе до уровня, при котором столб расплава уравнивает атмосферное давление. При сливе жидкого конденсата из конденсатора в трубу свинец через жидкостной барометрический затвор выводится из котла в изложницу при постоянстве высоты расплава в трубе.

В процессе эксплуатации внутрь металлопровода на всю высоту вводили металлический прут с возможностью вертикального перемещения, являющийся шуровкой, для очистки трубы от оксидных и иных твердых включений, оседающих на ее стенках.

Для слива остатка от дистилляции серебристого свинца было разработано устройство [70], представляющее собой трубу с коническим отверстием, в которое вставлен соответствующий по форме стержень, являющееся телом сопротивления, подключенным к низковольтному источнику тока.

В ходе технологических испытаний выявились недостатки указанного устройства, обусловленные тем, что в конце процесса выпуска, когда поток расплава иссякает, слив протекает небольшими порциями или каплями. Некоторые капли задерживаются в трубе, что вызывает перераспределение токовой нагрузки – ток течет через капли расплава с малым электрическим сопротивлением, что вызывает охлаждение трубы и кристаллизацию сливаемого сплава в ней. Для лик-

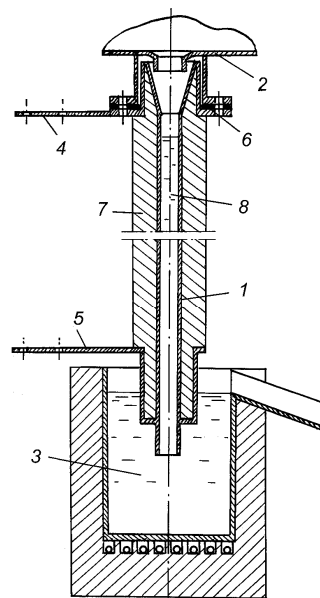


Рис. 3.31. Устройство для слива свинцового конденсата: 1 – труба металлопровода; 2 – корпус конденсатора; 3 – котел для конденсата; 4,5 – контакты; 6 – электрический изолятор; 7 – теплоизоляция; 8 – запирающий столб жидкого свинца.

видации твердого сплава из трубы необходима механическая инструментальная прочистка.

Во избежание указанных затруднений конструкция выпускного устройства подверглась изменениям и в доработанном варианте приведена на рис. 3.32.

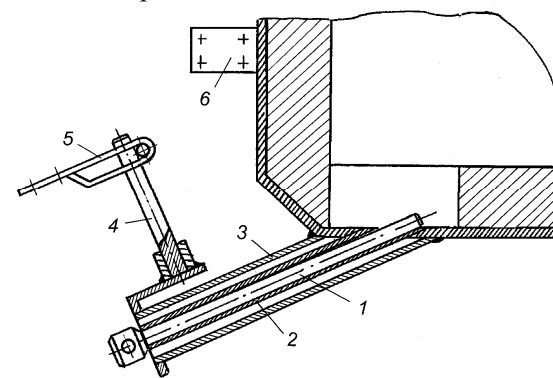


Рис. 3.32. Устройство для слива металла Доре: 1 – конус; 2 – труба сливная; 3 – труба обогревающая; 4 – штанга токоподводящая; 5 – шина; 6 – контакт на корпусе испарителя.

операции выпуска остатка из электропечи осложнениями не сопровождались.

Для устранения влияния диффузионного фактора на скорость испарения свинца из его сплавов с благородными металлами на завершающей стадии использовали пузырьковое перемешивание пропусканием азота через трубу в ванну расплава.

Система азотоснабжения состояла из газопровода и ресивера с рабочим давлением 0,6 МПа. Чистота используемого для продувки и заполнения электропечи азота колебалась в пределах 99,2-99,8 об. %.

3.5.4 Дистилляционная переработка серебристого свинца

За период промышленных испытаний переработано около 500 т серебристого свинца от электроплавки серебристой пены. Балансовые испытания проведены при температуре 1100- 1150 °С на испарительной стадии и при 1150-1230 °С на доводочной операции.

Обогрев сливной трубы, по которой происходит выпуск расплава, осуществлен не прямым нагревом пропусканием электрического тока, а лучеиспусканием и конвекцией от коаксиально установленной нагревающей трубы, не контактирующей с теплопроводным и электропроводным сплавом. Многочисленные последующие

Температуру в указанных пределах на испарительной стадии поддерживали изменением скорости подачи исходного обезмеженного серебристого свинца в вакуумную электропечь в пределах 0,25-0,30 т·ч⁻¹, на доводочной – периодическим включением и выключением нагревателей.

Испарительную стадию заканчивали, а доводочную операцию начинали при концентрации суммы благородных металлов в ванне печи, равной 60-65 масс. %.

Давление газов в электропечи в испарительной стадии составляло 90-105 Па, в доводочной – 45-60 Па. Расход азота на перемешивание на испарительной стадии поддерживали равным $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, на доводочной – $(2-3) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$.

Средняя производительность электропечи за период балансовых испытаний на испарительной стадии составила 2,5 т в сутки.

Результаты двух типичных балансовых испытаний [71], в том числе и с возвратом конденсата доводочной стадии в оборот, приведены в табл. 3.14, 3.15.

Содержание суммы благородных металлов в конденсате испарительной стадии колебалось в пределах 0,23-0,29 масс. %, в конденсате доводочных операций – 6,22-7,67 масс. %, при выходе 86,95-89,89 % и 1,62-2,55 % соответственно.

Суммарное извлечение серебра и золота в продукты дистилляции составило: в остаток - 92,37-97,32 %; в конденсат испарительной стадии – 1,76-3,35 %; в конденсат доводочной операции – 0,88-2,51 %.

Общее извлечение благородных металлов в товарный золото-серебряный сплав с учетом извлечения Au+Ag из конденсата, направляемого в рафинировочный цех, составило 99,5-99,7 %. Медь практически полностью концентрируется в остатке от дистилляции.

Показатели других проведенных балансовых испытаний по дистилляционной переработке серебристого свинца близки к величинам, приведенным в табл. 3.14, 3.15.

При проведении промышленных технологических испытаний выявились трудности обусловленные невозможностью разлива остатка от дистилляции (металла Доре) в товарные слитки из-за одновременного слива большой массы расплава из вакуумной электропечи. Это требовало дополнительной переплавки остатка и розлива в чушки.

Таблица 3.14. Материальный баланс переработки серебристого свинца

Статьи баланса	Масса:		Серебро+золото				Медь				Свинец							
	кг	%	Содержание:		Распределение:		Содержание:		Распределение:		Содержание:		Распределение:					
			%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%					
Загружено:																		
Свинец	7300	100	11,37	830,01	100	0,05	3,65	100	88,57	6465,61	100							
Получено:																		
Конденсат исп. стадии	6347	86,95	0,23	14,60	1,76	не обн	-	-	99,76	6331,77	97,93							
Конденсат довод. стадии	118	1,62	6,22	7,34	0,88	0,04	0,05	1,37	93,73	110,60	1,71							
Остаток	828	11,34	97,56	807,80	97,32	0,43	3,56	97,53	1,27	10,52	0,16							
Итого:	7293	99,91	-	829,74	99,96	-	3,61	98,90	-	6452,89	99,80							
Невязка баланса:	-7	-0,09	-	-0,27	-0,04	-	-0,04	-1,10	-	-12,72	-0,20							

Таблица 3.15. Материальный баланс переработки серебристого свинца с возвратом свинцового конденсата доводочной стадии

Стали баланса	Масса:		Серебро+золото		Медь		Свинец				
	кг	%	Содержание:	Распр еделе ние, %	Содержани е:	Распр еделе ние, %	Содержание:				
							кг	%	кг	%	
Загружено:											
Свинец серебристы й	11150	93,29	7,85	796,78	94,14	0,08	8,12	91,95	9332,93	93,21	
Конденсат дов. стадии	730	6,71	6,80	49,64	5,86	0,05	0,37	4,36	679,63	6,79	
Итого:	1880	100	-	846,42	100	-	8,49	100	-	10012,56	100
Получено:											
Конденсат исп. стадии	9780	89,89	0,29	28,36	3,35	не обн	-	-	99,63	9743,81	97,32
Конденсат дов. стадии	277	2,55	7,67	21,25	2,51	0,05	0,14	1,63	92,25	255,53	2,55
Остаток	800	7,35	97,73	781,84	92,37	1,04	8,32	98,00	1,54	12,32	0,12
Итого:	10857	99,79	-	831,45	98,23	-	8,46	99,63	-	10011,66	99,99
Невязка баланса:	-23	-0,21	-	-14,97	-1,77	-	-0,03	-0,36	-	-0,90	-0,01

Кроме того, малая производительность электропечи в период доводочной операции, значительная концентрация драгоценных металлов в конденсате этой операции, возвращаемом на повторную дистилляцию, а также повышенное содержание золота и серебра в конденсате последующей испарительной операции (вследствие смыва богатого конденсата со стенок конденсатора) сделали целесообразным дистилляционное разделение серебристого свинца с отгонкой 85-90% свинца от его содержания в исходном и последующую переработку остатка в купеляционной печи.

Разработанная технология в сравнении с существующей позволила повысить извлечение драгоценных металлов на 2,5%. Частичное внедрение разработанной технологии и оборудования для ее реализации позволило получить значительный экономический эффект.

Положительные результаты промышленных испытаний вакуумной дистилляционной переработки серебристого свинца позволили спроектировать установку производительностью 15 т в сутки. Однако события постперестроечного периода привели к смене сырьевого обеспечения Чимкентского свинцового завода и остановке освоения разработанной технологии.

Вместе с тем, уровень технических и технологических решений позволяет использовать их на других свинцовых заводах отрасли.

1. *Смирнов М.П.* Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. 280с.
2. *Аверченков Д.О., Копченко Д.С., Пронькин В.Ф. и др.* Внедрение электротермического способа дистилляции цинка из серебристой пены на Усть-Каменогорском свинцовом заводе. Цветные металлы. 1959. №1. С.33-40.
3. *Гордеев А.П., Бровина О.И.* Электротермическая переработка серебристой пены на комбинате «Сихали». Бюлл. ЦИИН цветной металлургии. 1963. №2. С.26-27.
4. *Воронин И.С., Кершанский И.И., Такежанов С.Т. и др.* Внедрение процесса конденсации цинка при электротермическом способе переработки серебристой пены. Цветные металлы. 1965. №2. С.18-24.
5. *Кершанский И.И., Воронин И.С., Хобдаберген Р.Ж. и др.* Итоги внедрения новой технологии переработки серебристой пены с применением электротермии в свинцовой промышленности СССР. Цветные металлы. 1969. №11. С.11-15.

6. *Смирнов М.П.* Вакуумный метод удаления цинка из серебряистой пены. Сб. тр. ГИНцветмет. 1956. №10. С.256-269.

7. *Смирнов М.П., Тархов Н.Г.* Вакуумный способ дистилляции цинка из серебряистой пены. Бюлл. ЦИИН цветной металлургии. 1956. №3. С.13-19.

8. *Смирнов М.П.* Полупромышленная проверка вакуумного способа дистилляции цинка из серебряистой пены Сб. Применение вакуума в цветной металлургии. 1956. С.24-28.

9. *Красиков А.И., Бутенко Н.С., Ауэзов Ж.* Промышленное испытание вакуумной дистилляции серебряистой пены. Бюлл. ЦИИН цветной металлургии. 1957. №15. С.16-23.

10. *Смирнов М.П., Малкин Я.З., Тархов Н.Г., Сергиенко В.А.* Промышленные испытания вакуумного метода дистилляции цинка из серебряистой пены. Цветные металлы. 1960. №5. С.31-38.

11. *Маслов В.И.* Вакуумное обесцинкование свинца и серебряистой пенки. Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. 1961. №2. С48-56.

12. *Баширатьян Э.И.* Вакуумтермический способ переработки серебряистой пены: Дис. ...канд. техн. наук: 05322.- Алма-Ата: ИМиО АН Каз. ССР, 1971.-173с.

13. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах свинца при низком давлении. Караганда: Арко. 2012. 281с.

14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001, Т.3. кн. 1. 872 с.

15. *Грановская А.А., Любимов А.П.* Измерение малых давлений пара при высоких температурах. IV. Парциальные давления пара компонентов системы серебро-свинец//ЖФХ. 1953. Т.27. №10. С.1437-1442.

16. *Грановская А.А., Любимов А.П.* Исследование термодинамических свойств бинарных расплавов с применением радиоактивных изотопов/Производство и обработка стали. Сб. тр. МИСИС. 1954. №32. С.79-76.

17. *Еременко В.Н.* Термодинамическая активность свинца в жидких растворах системы свинец-серебро // Укр. хим. журн. 1957. Т.23. №1. С. 6-12.

18. *Moldovan P.* Cercetari experimentale privind termodinamica topiturilor binare plumb-argint//Metallurgia (RSR). 1977. V.29. № 6. P.304-307.

19. *Masanori J., Fugimura K., Mori T.* Thermodynamic study on liquid lead-silver alloys//J. Kioto Un. 1975. V.39. № 11. P.1118-1127.

20. *Aldred A.T., Pratt J.N.* Thermodynamic properties of liquid silver-lead alloys//Trans. Far. Soc., 1961. V.57. №4. P.611-617.

21. *Хобдабергенев Р.Ж., Несеров В.Н., Ибрагимов Е.Т. и др.* Давление пара свинца в системе серебро-свинец/Вакуумные процессы в цветной металлургии. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1967. Т.26. С.37-41.

22. *Кунчев Н., Добрев Н.* Термодинамични функции на системи-те олово-бисмут и олово-серебро// Рудодобив металлургия. 1971. Т.26, №8-9. С.46-51.

23. *Castanet R., Claire Y., Laffitte M.* Enthalpie de formation a 1280 K des alliages liquides d'argent avec le germanium, l'étain et le plomb//J. chim.phys. et phys.-chim. biol.. 1969. V.66, № 7-8. P.1276-1286.

24. *Okajima K, Sakao H.* TPE Measurements on the Activites of the Silver-Antimony, Silver-Lead and Silver-Tin Molten Alloys//Trans. JIM. 1974. V.15, №1. P.51-56.

25. *Terpilowski J.* Wlasnosc termodynamce koroworow metalurgicznych Ag-Pb// Zaklad Badan Inst. Chem. 1957. №.2, Z.4 С. 289-303.

26. *Нижненко В.И., Флока Л.И., Хиля Г.П.* Термодинамика поверхности расплавов металлических систем на основе меди, серебра и магния/ Физико-химические основы производства металлических сплавов. Тез.докл. респ. конф. Алма-Ата. 1990. С.42-43.

27. *Назарбеков К.Т., Исакова Р.А., Хобдабергенев Р.Ж.* Активность свинца в сплавах с серебром и медью/ ИМиО АН Каз ССР. Алма-Ата,1983. 10с. Деп. в ВИНТИ 18.02.83, № 907-83.

28. *Спицын В.А., Жунусова Г.Ж., Исакова Р.А.* Масс-спектрометрическое исследование равновесия пар-расплав в системе свинец-серебро.//КИМС. 1995. №4. С.64-67.

29. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С.219.

30. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. - М., 1982. С. 346,347.

31. 冶金反应工程学丛书. 有色金属材料的真空冶金/戴永年等编著. -北京: 冶金 工业出版社

2000. 3 547页;

32. *Esdaile J.D., McAdam J.C.H.* Thermodynamic Properties and Phase Diagram of the Copper-Lead binary Alloys System// Proc. Aust. Inst. Min. Met. 1971. №239. P.71-79.

33. *Абдеев М.А., Миллер О.Г.* Изучение области расслаивания в системе свинец-медь//ЖНХ. 1958. Т.3, №4. С.921-923.
34. *Ким Г.В., Абдеев М.А.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы свинец-медь//ЖНХ. 1963. Т.8, №6. С.1408-1411.
35. *Деев В.И., Рыбников В.И., Голдобин В.П., Смирнов В.И.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы медь-свинец//ЖФХ. 1971. Т.45, №12. С.3053-3056.
36. *Azakami T., Yazawa A.* Activity measurements of liquid copper binary alloys//Can.Met.Quart. 1976. V.15, №2. 3.111-122.
37. *Джумабаева З.Ш., Мусина У.Ш., Большаков А.Н.* Давление паров металлов над двойными и тройными свинцовыми сплавами /Физико-химия и технология свинца. Мат. III респ. конф., 1984. Т.2. С.165-167.
38. *Timuçin M.* Thermodynamic Properties of Liquid Copper-Lead Alloys // Metall. Trans. 1980. V.11B, № 3. P.503-510.
39. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996, Т.1. 992 с.
40. *Hultgren R., Orr R.L., Andersen P.D., Kelley K.K.* Selected Values Thermodynamic Properties of Metals and Alloys . New York, J. Willey. 1963. 577p.
41. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997, Т.2. 1024 с.
42. *Jellinek K., Wannow H.-A.* Dampfspannungen und Aktivitäten vollständig und unvollständig mischbarer Metalle in flüssigen binären und ternären Legierungen mit einer und zwei flüchtigen Komponenten// Z. Elektrochem. 1935. Bd.41. №.6. S.346-362.
43. *Ким Г.В., Абдеев М.А.* Изучение давления пара цинка в системе цинк-свинец// Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. 1959. №4. С.63-64.
44. *Predel B.* Thermodynamische Untersuchungen an flüssigen Blei-Zink-Legierungen// Z. Phys. Chem. 1959. Bd.20. H.3-4. S.150-165.
45. *Залкин В.М., Вертман А.А., Гуревич Ю.Г., Швалев В.П.* О зависимости теплоты образования жидких металлических сплавов эвтектических систем от температуры// ЖФХ. 1972. Т.46. №9. С.2222-2224.
46. *Копач И.И., Лукашенко Э.Е.* Термодинамическое исследование жидких сплавов свинец-цинк в области гомогенности /Сб. Новое в

теории и технологии металлургических процессов, Красноярск. 1973. С.99-102.

47. *Esdaile J.D., Sweett F.* The Thermodynamic Properties and Phase Diagram of the Zinc-Lead System//Metallurgical Transactions A. 1983. V14A. №11. P.2211-2218.

48. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. и др.* Термодинамические свойства жидкой фазы в расслаивающейся системе свинец-цинк// Вестн. НАН РК, 2010, №5, С.64-67.

49. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Марки И.А., Требухов С.А.* Термодинамические свойства паровой фазы в расслаивающейся системе свинец-цинк// КИМС, 2010, №5, С.28-35.

50. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Марки И.А.* Фазовый переход жидкость-пар при понижении давления в расслаивающейся системе свинец-цинк// ЖФХ, 2011, Т.85, №7, С.1392-1395.

51. *Володин В.Н.* Ионно-плазменное формирование сильноточных пленочных сверхпроводников на основе свинца: дисс. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07.- Алматы: ИЯФ, 2005.-211с.

52. *Reichi Ohno.* Rates of Evaporation of Silver, Lead and Bismuth from Copper Alloys in Vacuum Induction Melting//Met. Trans. 1976. V.7B, P.647-653.

53. *Головки В.В., Исакова Р.А.* Удаление примесей из двойных сплавов и черновой меди вакуумным способом/ Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1965. Т.13. С.32-37.

54. *Нургалиев Д.Н., Есютин В.С.* Очистка свинца от примесей дистилляцией в вакууме/ Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1977. Т.52. С.66-70.

55. *Ким Г.В.* Удаление свинца из меди под вакуумом//Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. 1962. №5. С.43-48.

56. *Kametani Hiroshi, Yamauchi Chikabumi.* A fundamental study on vacuum lift refining of molten copper//Trans. Jap. Inst. Metals. 1972. V.13. №1. P.13-20.

57. *Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров В.Н., Башаратьян Э.И. и др.* Переработка серебристого свинца вакуум-дистилляционным методом// Вестн. АН КазССР. 1968. №2. С.40-44.

58. *Назарбеков К.Т., Исакова Р.А., Хобдабергенов Р.Ж.* Скорость испарения свинца из сплавов с серебром и медью в вакууме//КИМС. 1983. №2. С.38-41

59. Назарбеков К.Т. Вакуумтермический способ переработки серебристого свинца: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.03.- Алма-Ата: ИМиО АН Каз ССР, 1984. 112с.

60. Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров В.Н., Башаратьян Э.И. и др. Распределение металлов при ликвации сплава от электроплавки серебристой пены. ИМиО АН Каз ССР. – Алма_Ата, 1974.-Деп. в ВИНИТИ 07.02.74, №226-74.

61. Деев В.И., Смирнов В.И., Голдобин В.П. и др. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1971. С.125-130.

62. Есютин В.С., Тазиев Ж.Ш., Ким Г.В. Непрерывное обесцинкование свинца в вакуумной установке/ Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1963. Т.8. С.8-12.

63. Исакова Р.А., Есютин В.С., Нестеров В.Н. и др. Непрерывное вакуумное рафинирование селена с фракционной конденсацией пара//Цветн. металлы. 1964. №4. С.55-60.

64. Тазиев Ж.Ш., Есютин В.С., Цефт А.Л. Рафинирование черного кадмия в вакуумной установке непрерывного действия/ Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1965. Т.13. С.11-15.

65. А.С. № 405961 СССР. Испарительная тарель для дистилляционной очистки металлов/Хобдабергенов Р.Ж., Голике Р.Р., Енохин А.Б.; опубл. 05.11.73, Бюл. №45. 2с.

66. Арзамасцев Ю.С., Ефремкин В.В., Микулинский А.С. и др. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1971. С.249-252.

67. Тазиев Ж.Ш., Есютин В.С. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1971. С.242-244.

68. Башаратьян Э.И., Цефт А.Л., Хобдабергенов Р.Ж. и др. в кн. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1971. С.259-262.

69. А.С. № 899694 СССР. Устройство для питания вакуумного аппарата жидким металлом/ Голике Р.Р.; опубл. 23.01.82, Бюл.№3. с.2.

70. А.С. № 836170. Устройство для слива металлического расплава из вакуумных аппаратов/Шендяпин А.С., Нестеров В.Н., Исакова Р.А. и др.; опубл. 07.06.81. Бюл. №21. 2с. ил.

71. Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров В.Н., Шендяпин А.С. и др. Опытнo-промышленные испытания вакуум-термического способа переработки серебристого свинца//Цв. металлы. 1982. №7. С.17-18.

Глава 4. ДИСТИЛЛЯЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОМПРОДУКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ

Пирометаллургические методы извлечения металлов из сырья сопровождаются получением промпродуктов, в части из которых концентрируются драгоценные металлы.

Одним из таких золото-серебро содержащих промпродуктов являются остатки от возгоночного окислительного передела черновой сурьмы на оксид сурьмы [1].

Для извлечения драгоценных металлов остаток, представляющий собой сурьяно-свинцовый сплав состава, масс. %: свинца – 45-47; сурьмы – 30-45; меди - 0,5-5; никеля – 0,3-4; железа – 0,5-0,7; суммы благородных металлов 0,4-0,6, длительное время направлялся с Кадамджайского сурьяного комбината (Киргизия) на Чимкентский свинцовый завод, где перерабатывался совместно с серебристым свинцом в процессе купелирования. Присадка сурьму содержащего промпродукта привела к увеличению длительности операции, выхода шлака, дополнительным потерям золота и серебра.

К ряду промпродуктов, содержащих драгоценные металлы, относятся золото-серебряные сплавы (металл Доре). Для разделения такого сплава используют, как правило, гидрометаллургическую схему переработки. Однако, при большом содержании серебра возникают технологические затруднения, обусловленные образованием пассивирующих пленок хлорида серебра в царско-водочных и солянокислых растворах и металлического золота в азотнокислых растворах.

При сопоставлении величин давления пара металлов, образующих подобные промпродукты, сделано обоснованное предположение о возможности дистилляционного разделения полиметаллических расплавов, позволяющих упростить последующее извлечение элементов.

4.1 Дистилляционная переработка сурьяно-свинцового сплава

Технологические исследования по переработке сурьяно-свинцового сплава, содержащего драгоценные металлы, выполнены, в основном, в Институте металлургии и обогащения НЦ КПМС РК с

сырьем, поставленным с Чимкентского свинцового завода. Для разработки технологического процесса были предварительно проведены физико-химические исследования по термодинамике и кинетике дистиляционных процессов двойных систем [2].

4.1.1 Фазовое равновесие жидкость-пар в двойных системах, присутствующих в сурьяно-свинцовом сплаве

В сурьяно-свинцовом сплаве присутствуют свинец, медь, никель, железо и драгоценные металлы. Сведения о термодинамических исследованиях двойных систем, составляющих сплав и позволяющих исследовать парожидкостное равновесие, кроме приведенных в третьей главе сплавов свинца с медью, серебром и золотом, имеются лишь для трех из них: свинец-сурьма, серебро-сурьма и медь-сурьма.

Система свинец-сурьма. Диаграмма состояния свинец сурьма эвтектического типа [3] построена на основе большого числа экспериментальных данных. Термодинамическим исследованиям системы также посвящено значительное количество публикаций [4-18].

Авторами [4] измерением электродвижущих сил концентрационных цепей определены парциальные молярные теплосодержания, энтропии, активности и коэффициенты активностей компонентов бинарных сплавов свинец-сурьма при 723-1023 К. Установлено незначительное отрицательное отклонение от идеальных растворов для сплавов сурьмы и свинца до содержания последнего 75 ат.%. Выше указанной концентрации отклонение положительно. Почти совпадающие результаты получены по такой же методике в работе [5] при 973-1173 К.

Ричардсом [6] методом переноса определено давление пара и с привлечением данных по определению активности другим способом рассчитан состав паровой фазы. Им установлено, что насыщенный пар сурьмы свыше 1000 К состоит из 92 ат. % четырехатомных и 8 ат. % двухатомных молекул, при этом активность сурьмы в сплавах близка к данным [4, 5]. Более поздние данные [7] также хорошо совпадают с результатами указанных работ.

В исследованиях [8, 9], выполненных по аналогичной методике для сплавов, содержащих до 27,56 ат. % Sb, при 1273-1373 К, получены результаты, свидетельствующие о значительном отрицательном отклонении системы от идеальной и от данных вышеназванных ис-

следований. Факт примечательный тем, что для этой методики характерно некоторое завышение данных по давлению пара составляющих.

Термодинамические функции компонентов системы, полученные комбинированным методом Лэнгмюра-Кнудсена [10] при 723 и 923 К в области сплавов, богатых сурьмой, близки к данным, полученным методом измерения э.д.с., а у свинцового края диаграммы состояния имеют еще более отрицательное отклонение чем в [8, 9].

Масс-спектрометрическими определениями [11] давления и состава пара над сплавами системы свинец-сурьма (41,9 - 60,3 ат. % Sb) при 950 К установлено присутствие в паровой фазе Sb_4^+ , Sb_2^+ и Pb^+ и несколько большее, чем в [4-7, 10], отрицательное отклонение от закона Рауля.

В работе [12] методом высокотемпературной калориметрии определены парциальные энтальпии смешения свинца и сурьмы, равные 1,48±0,07 ккал/г-ат. и 2,24±0,11 ккал/г-ат. соответственно.

Позднее появилось исследование [13], где авторы методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей определили термодинамические свойства сплавов при 723-873 К и установили небольшое отрицательное отклонения от закона Рауля.

Исходя из изложенного, следует, что, несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию системы свинец-сурьма, значения термодинамических функций, особенно при высоких температурах, для сплавов имеют отличия. В этой связи нами методом переноса определены характеристики сплавов свинца, содержащих 0,3004, 0,4091, 0,5939 и 0,8094 атомных долей сурьмы при 1173-1273 К [14].

Методика и условия определения давления пара аналогичны таковым в [8, 9]. Отличительной особенностью являлось определение только давления пара свинца, в то время как давление пара сурьмы находили на основании коэффициентов активности, полученных интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема с использованием вспомогательной функции Даркена. Это обусловлено достоверностью данных, полученных для большого числа определений давления пара свинца при этих температурах, и позволило избежать возможного рассогласования данных, получаемых одновременно.

Для приготовления сплавов использованы особочистые свинец и сурьма с содержанием 99,99 масс. % основного элемента. Величины давления пара свинца и сурьмы приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Давление пара свинца и сурьмы в системе свинец-сурьма

Состав сплава, атомная доля		Температура, °C	Давление пара свинца, Па	Давление пара сурьмы, Па
свинец	сурьма			
0	1	900	-	788
0,1906	0,8094		2,3	595
0,4061	0,5939		5,3	417
0,5909	0,4091		9/10*	237
0,6996	0,3004		13/13	129
1	0		38	-
0	1	1000	-	1988
0,1906	0,8094		13/13	1620
0,4061	0,5939		28/29	1170
0,5909	0,4091		46/48	694
0,6996	0,3004		63/61	394
1	0		166	-
0	1	1100	-	4655
0,1906	0,8094		56/60	3829
0,4061	0,5939		115/114	2835
0,5909	0,4091		185/190	1743
0,6996	0,3004		245/240	1029
1	0		590	-

Примечание: числитель расчетные данные.

Давления пара, определенные нами, а также из [8, 9] аппроксимированы выражениями:

$$\ln p_{Sb} [Па] = (-8024x_{Sb}^3 + 22725x_{Sb}^2 - 29330x_{Sb} - 215 + 7952 \ln x_{Sb}) \cdot T^{-1} + 6,052x_{Sb}^3 - 15,380x_{Sb}^2 + 16,203x_{Sb} + 12,435 - 2,599 \ln x_{Sb},$$

$$\ln p_{Pb} [Па] = (8024x_{Pb}^3 - 13383x_{Pb}^2 + 10646x_{Pb} - 27450) \cdot T^{-1} - 6,052x_{Pb}^3 + 11,854x_{Pb}^2 - 9,151x_{Pb} + 25,869 + \ln x_{Pb}.$$

Фазовая диаграмма свинец-сурьма [3, 15, 16], дополненная фазовыми переходами жидкость-пар [17], изображена на рис. 4.1.

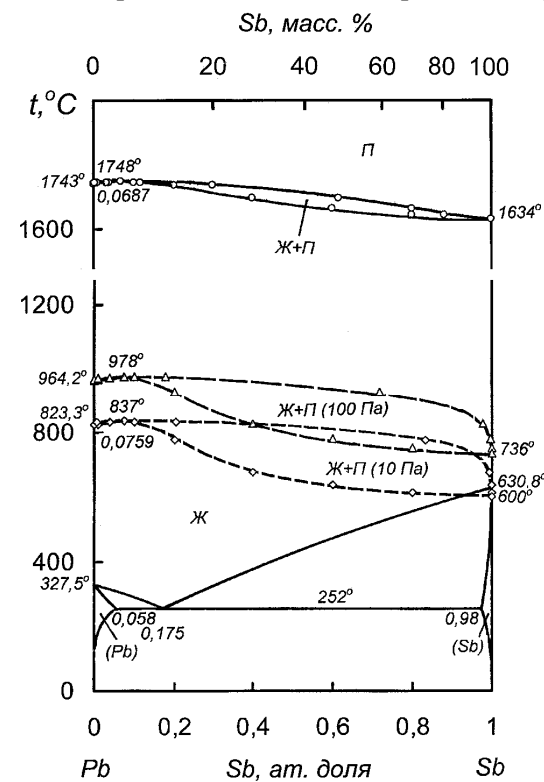


Рис. 4.1. Фазовая диаграмма свинец-сурьма

с данными экспериментальных исследований по разделению свинцово-сурьмяных сплавов в вакууме [18], где установлено, что дистилляция свинца (в неравновесных условиях) из сплава, содержащего 1 масс. % сурьмы, при 1000°C сопровождается получением свинцового конденсата с 0,032-0,17 масс. % Sb, 5 масс. % - соответственно 0,36-2,7 масс. % Sb.

Таким образом, извлечение сурьмы из сурьмяно-свинцового остатка, формируемого в процессе получения триоксида сурьмы, испарением в вакууме не должно составлять технологических затрудне-

Форма области сосуществования жидкой фазы и пара свидетельствует о наличии азеотропной смеси при 6,87 ат. % сурьмы при атмосферном давлении, при 7,55 ат. % при 100 Па и 7,59 ат. % Sb при 10 Па.

При содержании сурьмы в сплавах менее состава азеотропа паровая фаза в соответствии с законом Коновалова обогащается свинцом с накоплением сурьмы в остатке от дистилляции, выше сурьма преимущественно испаряется.

Причем понижение давления изменяет форму двухфазных областей в направлении, предпочтительном для разделения металлов. Это хорошо согласуется

ний. Паровая фаза над сплавами сурьмяного края диаграммы состояния практически полностью представлена сурьмой. Ограничением служит величина давления ~20 Па, ниже которой возможна кристаллизация твердого раствора свинца в сурьме из расплава.

Исходя из зависимостей давления пара свинца и сурьмы, энтальпия испарения металлов составляет 184,3 и 123,4 кДж/моль соответственно, что близко к справочными данным [19] -178 и 124,4 кДж/моль. Энтропия испарения свинца равна 91,4 Дж/(моль·К) и согласуется с правилом Трутона, для сурьмы составляет 64,7 Дж/(моль·К), что свидетельствует о некотором упорядочении атомов в паровой фазе вследствие присутствия димеров и четырехатомных образований.

Парциальные и интегральные термодинамические функции смешения приведены в табл. I.15 и II.12 Приложения. Интегральные зависимости представлены в виде:

$$\Delta S_{Pb-Sb}^{смеш} = 128,15x_{Pb}^5 - 289,61x_{Pb}^4 + 235,77x_{Pb}^3 - 83,67x_{Pb}^2 + 9,36x_{Pb},$$

Дж/(моль·К)

$$\Delta H_{Pb-Sb}^{смеш} = 145,91x_{Pb}^4 - 229,22x_{Pb}^3 + 139,6x_{Pb}^2 - 56,29x_{Pb}, \text{ кДж/моль}$$

Образование стабильных во всем интервале концентраций жидких растворов свинца и сурьмы сопровождается выделением тепла, что свидетельствует о взаимодействии разноименных атомов. Минимум изменения свободной энергии смешения составляет -12,7 при 1173 К, повышается до -12,4 кДж/моль при 1373 К и соответствует 37 ат. % сурьмы в сплаве. Экстремум изменения энтальпии смешения приходится на 32,4 ат. % Sb, что смещено в область меньшего содержания сурьмы в сплаве относительно найденного в [20] и отличается по величине, равной в нашем случае -14,3 кДж/моль.

На основании величин давления пара свинца и сурьмы над сплавами определены парциальные и интегральные величины термодинамических функций испарения, приведенные в табл. III.15 и IV.12 Приложения. Интегральные функции соответствуют зависимостям:

$$\Delta S_{Pb-Sb}^{исп} = -17,06x_{Pb}^3 + 21,9x_{Pb}^2 + 22,26x_{Pb} + 64,72, \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$\Delta H_{Pb-Sb}^{исп} = -147,3x_{Pb}^4 + 231,18x_{Pb}^3 - 140,79x_{Pb}^2 + 117,77x_{Pb} + 123,42,$$

кДж/моль.

Система серебро-сурьма. Диаграмма состояния Ag-Sb характеризуется образованием твердого раствора сурьмы в серебре (Ag), ζ -, ε -, ε' -фаз и твердого раствора серебра в сурьме (Sb) [21].

Термодинамические исследования ограничены публикациями [7, 22], где приведены избыточные функции сурьмы при температуре 1250 К (977 °С), использованные нами при нахождении коэффициента активности серебра, расчета давления пара компонентов и построения фазовых переходов жидкость-пар. Коэффициенты активности приняты независимыми от температуры.

Парциальные давления пара сурьмы и серебра над жидкими растворами соответствуют следующим зависимостям:

$$\ln p_{Sb} [Па] = -14844 \cdot T^{-1} + 8,338x_{Sb}^3 - 18,586x_{Sb}^2 + 13,299x_{Sb} + 16,329 + \ln x_{Sb},$$

$$\ln p_{Ag} [Па] = -30935 \cdot T^{-1} - 8,338x_{Ag}^3 + 18,935x_{Ag}^2 - 13,927x_{Ag} + 27,367 + 2,071 \ln x_{Ag}.$$

Температурная зависимость давления пара над жидким серебром заимствована из [23].

Температура кипения сплавов и состав паровой фазы, соответствующие границам фазовых переходов жидкость-пар системы серебро-сурьма, рассчитанные на основании величин давления пара, приведены на рис. 4.2.

Полную фазовую диаграмму отличает присутствие азеотропной смеси при концентрации 0,103 ат. д. (11,47 масс. %) сурьмы, кипящей при 2212 °С при атмосферном давлении, и отсутствие азеотропных смесей в вакууме. Последнее делает предпочтительным разделение сплавов сурьмы и серебра при низком давлении.

Кроме того, положение границ полей сосуществования жидких растворов и паровой фазы при давлениях 10-100 Па свидетельствует о возможности полного разделения сплавов на компоненты. Ограничением служит величина технологического давления, равная ~20 Па. При давлении менее указанного температура кипения растворов сурьмяного края диаграммы состояния опускается ниже их температуры плавления. Дистилляционный процесс, в этом случае, будет сопровождаться кристаллизацией твердого раствора сурьмы из расплава.

На основании активностей и величин парциального давления пара сурьмы и серебра рассчитаны термодинамические функции составляющих системы. Вследствие того, что коэффициенты активности приняты в расчетах независимыми от температуры, определены лишь энтропии смешения и испарения сплавов. Изменение термодинамических функций сплавов цинк-медь приведено в табл. I.16 и III.16 Приложения.

Концентрационные зависимости интегральных энтропий смешения и испарения соответствуют выражениям:

$$\Delta S_{Ag-Sb}^{смеш} = -58,433x_{Sb}^4 + 139,08x_{Sb}^3 - 139,768x_{Sb}^2 + 59,121x_{Sb}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta S_{Ag-Sb}^{исп} = -24,371x_{Sb}^3 + 71,785x_{Sb}^2 - 86,714x_{Sb} + 104,02 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Система медь-сурьма. Конденсированная фаза системы Cu-Sb характеризуется наличием шести промежуточных фаз: β , которой приписывается формула Cu_3Sb , а также Cu_2Sb , ϵ , ϵ' , η , κ [24].

Сведения о термодинамических свойствах системы приведены в нескольких работах [7, 22, 25-29]. Авторы [25, 26] определили коэффициенты активности сурьмы для малых содержаний ее в сплаве при температурах 1173-1373 К (900-1100 °С), изменяющиеся в пределах

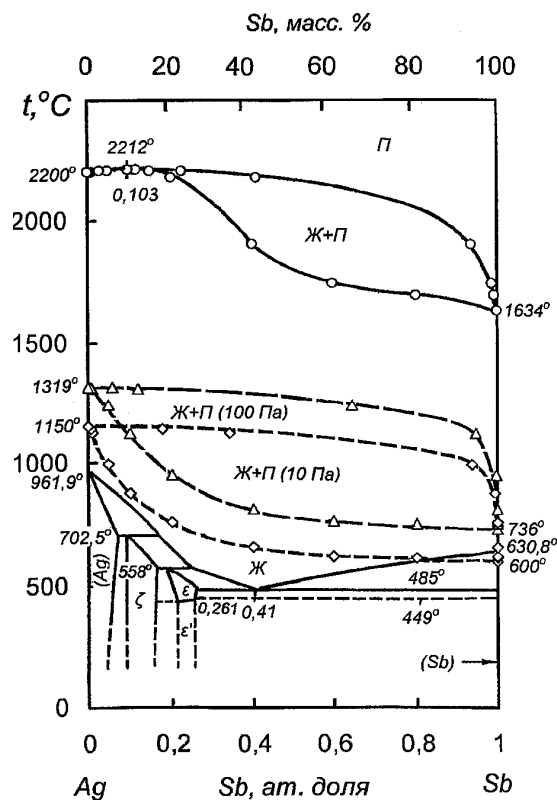


Рис. 4.2. Фазовая диаграмма серебро-сурьма

$(4,9-20) \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует о значительном отрицательном отклонении системы от закона Рауля.

Lombek R.G., Krüger J. и Winterhager H. [27] рассчитали коэффициент активности и давление пара сурьмы над медными расплавами при концентрации сурьмы 0,3 масс. % (0,157 ат. %) при температурах 1373-1473 К (1100-1200 °С), изменяющееся в пределах $(3,65-23,3) \cdot 10^{-3}$ Па.

Джумабаева З.Ш. и Есютин В.С [28, 29] методом переноса в потоке аргона определили давление пара сурьмы для пяти сплавов в интервале 5,16-25,51 ат. % Sb при температурах 1373-1473 К. Установлено, что при концентрации сурьмы 5,16 ат. % в сплаве давление пара практически не изменяется с температурой (2,80-3,07 Па). Повышение температуры сплава с 25,51 ат. % Sb сопровождается увеличением давления пара сурьмы с 16 до 52 Па. Следует отметить весьма малую зависимость коэффициента активности сурьмы для каждого из сплавов в указанном интервале температур – отличие только в третьем знаке после запятой.

Избыточные функции элементов для всего интервала концентраций, определенные методом электродвижущих сил концентрационных цепей для 1190 К, приведены в работе [7], коэффициенты активности - в [22]. Для малых концентраций (до 20 ат. %) сурьмы в сплаве найдено большое отрицательное отклонение, при содержании сурьмы 50 ат. % и более наблюдается незначительное положительное отклонение от идеальных растворов.

Различные значения термодинамических функций, определенных на основании величин давления пара, обусловлены использованием в расчетах разного состава паровой фазы, состоящей из полимерных молекул.

При построении фазовых переходов жидкость-пар в системе медь-сурьма нами использованы данные работ [7, 22], а коэффициенты активности приняты в соответствии с [28, 29] независимыми от температуры.

Парциальные давления пара сурьмы и меди над жидкими растворами соответствуют следующим зависимостям:

$$\ln p_{Sb} [\text{Па}] = -14844 \cdot T^{-1} + 12,619x_{Sb}^3 - 28,664x_{Sb}^2 + 21,032x_{Sb} + 14,323 + \ln x_{Sb}$$

$$\ln p_{Cu} [Па] = -37143 \cdot T^{-1} - 12,619x_{Cu}^3 + 28,121x_{Cu}^2 - 19,947x_{Cu} + 28,98 + 2,561 \ln x_{Cu}.$$

Температурная зависимость давления пара над жидкой медью заимствована из [23].

Температура кипения сплавов и состав паровой фазы, соответствующие границам фазовых переходов жидкость-пар системы медь-сурьма, рассчитанные на основании величин давления пара, приведены на рис. 4.3.

На диаграмме состояния при атмосферном давлении присутствует азеотропная смесь при концентрации 0,134 ат. долей (22,87 масс. %) сурьмы в сплаве, кипящая при температуре 2618 °С. Понижение давления до 100-10 Па сопровождается исчезновением нераздельно кипящей жидкости. Причем, взаимное расположение границ области сосуществования жидких растворов и пара: температуры кипения и соответствующего ей состава пара изменяются в сторону повышения коэффициента разделения элементов. То есть дистилляционное разделение сурьмы и меди в вакууме не представляет затруднения.

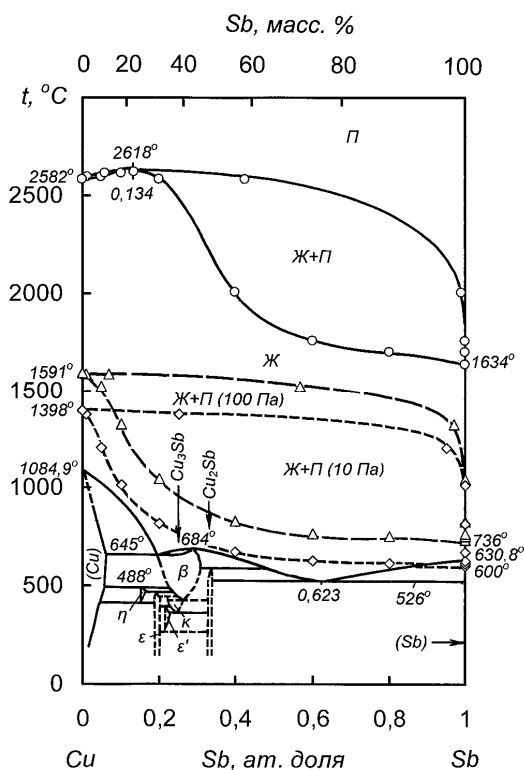


Рис. 4.3. Фазовая диаграмма медь – сурьма

Однако понижение давления в дистилляционном процессе менее 20 Па будет сопровождаться кристаллизацией твердого раствора сурьмы из сплавов, содержащих более ~ 88 ат. % (93,55 масс. %) Sb.

На основании величин парциального давления пара сурьмы и меди рассчитаны термодинамические функции составляющих систему компонентов. Ввиду того, что коэффициенты активности приняты в расчетах независимыми от температуры, определены лишь энтропии смешения и испарения сплавов. Изменение термодинамических функций сплавов цинк-медь приведено в табл. I.17 и III.17 Приложения.

Интегральные энтропии смешения и испарения соответствуют зависимостям:

$$\Delta S_{Cu-Sb}^{смеш} = -67,925x_{Sb}^4 + 169,3x_{Sb}^3 - 177,98x_{Sb}^2 + 76,605x_{Sb}, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta S_{Cu-Sb}^{исп} = -37,273x_{Sb}^3 + 99,695x_{Sb}^2 - 106,52x_{Sb} + 108,16 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

* * *

Из анализа построенных полных диаграмм состояния систем при низком давлении вытекает следующее. Сурьмяный остаток может быть разделен дистилляционным способом при температурах выше 900 °С в форвакууме на конденсат, в который переходят сурьма и свинец, и кубовый остаток, где концентрируются медь, серебро и, учитывая большой объем априорной информации о величине давления пара и поведении в расплавах, золота.

Поведение железа и никеля, входящих в состав сурьмяного остатка, с большой долей вероятности, аналогично меди и золоту.

Видно, что металлы, присутствующие в сурьмяном остатке, можно разделить на две группы: летучие при температуре 1000 °С в форвакууме свинец и цинк и нелетучие – серебро, медь, золото, железо и никель. Причем, цинк практически полностью испаряется из сплавов при температуре, гораздо ниже указанной. Из нелетучих металлов наибольшей величиной давления пара, а, следовательно, и вероятностью перехода в пар, обладает серебро.

Исходя из состава паровой фазы двойных систем сурьмы с серебром и медью можно сделать заключение о том, что суммарное накопление металлов IB группы, особенно серебра, предпочтительно вести до содержания 80-85 масс. %. Превышение концентрации серебра, золота и меди в остатке от дистилляции более указанного

будет сопровождаться увеличением концентрации этих металлов в паровой фазе. Это приведет к увеличению количества потерь драгоценных металлов.

4.1.2 Кинетика испарения сурьмяно-свинцового сплава и разложения антимоидов

Исходя из состава сурьмяно-свинцового сплава и на основании термодинамических исследований, основными летучими компонентами в нем являются сурьма и свинец. Причем, если скорость испарения свинца из сплавов, содержащих малолетучие составляющие, изучена достаточно полно [30-37], то сведения об улетучивании сурьмы из двойных и тройных сплавов менее известны [2, 9, 18].

Авторами [9] при определении активности сурьмы в свинцовых сплавах и распределения этих металлов между жидкой и паровой фазами при вакуумной дистилляции найдена средняя суммарная скорость испарения металлов при температурах 950-1050 °С (табл. 4.2) и давлении 27 Па.

Таблица 4.2. Средняя скорость совместного испарения сурьмы и свинца из их сплавов

Состав сплава, масс. %:		Средняя скорость испарения ($10^2, \text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$) при температуре, °С:		
сурьмы	свинца	950	1000	1050
0,75	99,25	0,37	1,83	4,67
10,0	90,0	0,31	1,56	4,15
15,0	85,0	0,31	1,26	4,05

Видно, что скорость совместного испарения сурьмы и свинца из их сплавов в вакууме в изотермических условиях снижается с повышением концентрации сурьмы в сплаве.

В работе [18] при изучении распределения элементов при дистилляции свинцово-сурьмяного и свинцово-медно-сурьмяного сплавов, содержащих 0,7 масс. % Sb и 2 масс. % Cu, определена масса и состав конденсата через определенные промежутки времени. На основании этих данных нами рассчитана степень, суммарная и парциальная скорость испарения летучих компонентов (рис. 4.4).

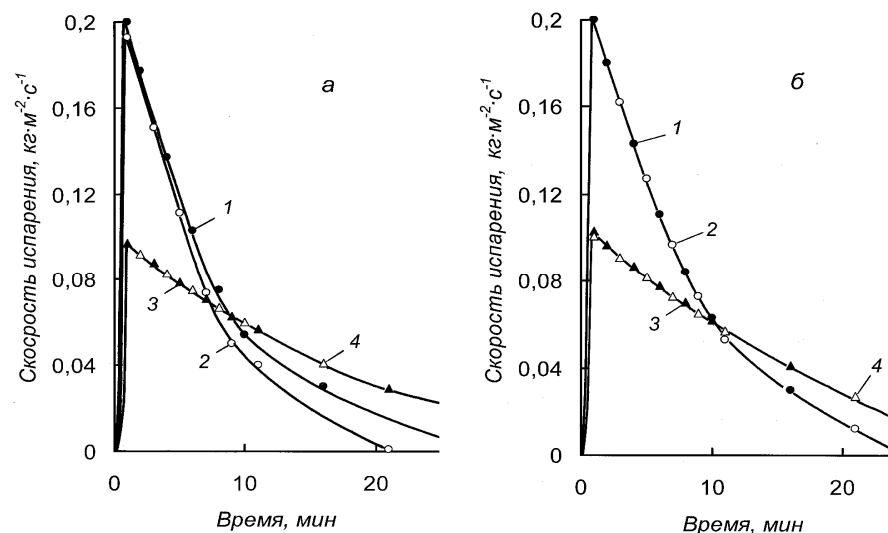


Рис. 4.4. Суммарная (1,3) и парциальная (2,4) скорость испарения свинца из (а) свинцово-сурьмяного (0,7 масс. % Sb) и (б) свинцово-медно-сурьмяного (2 масс. % Cu) - сурьмяного (0,7 масс. % Sb) сплавов при температуре, °С: 1,2 -1100; 3,4 -1050. Давление 13 Па.

Видно, что парциальная скорость испарения свинца из сплавов практически совпадает с суммарной скоростью. Небольшое различие этих величин для свинцово-сурьмяного сплава обусловлено, на наш взгляд, точностью химического анализа.

Парциальная скорость испарения сурьмы весьма незначительна и составила при максимальной суммарной скорости и температуре 1100 °С для свинцово-сурьмяного сплава $1,05\cdot 10^{-5}$, для свинцово-медно-сурьмяного – $2,35\cdot 10^{-5}$ $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Малая скорость испарения сурьмы является следствием малой ее концентрации в сплаве. Что же касается большей величины интенсивности испарения сурьмы из свинцово-медно-сурьмяного сплава, то это, по-видимому, следствие погрешности анализа.

Наиболее полно скорость испарения сурьмы и свинца из сурьмяно-свинцово-серебряных сплавов с концентрацией 1, 5 и 10 масс. % Ag (рис. 4.5-4.7) при массовом соотношении Sb:Pb=1:1 изучена в исследовании [2]. Эксперименты проведены с непрерывным взвешиванием.

ванием навески в интервале температур 850-1150 °С и давлении 67 Па.

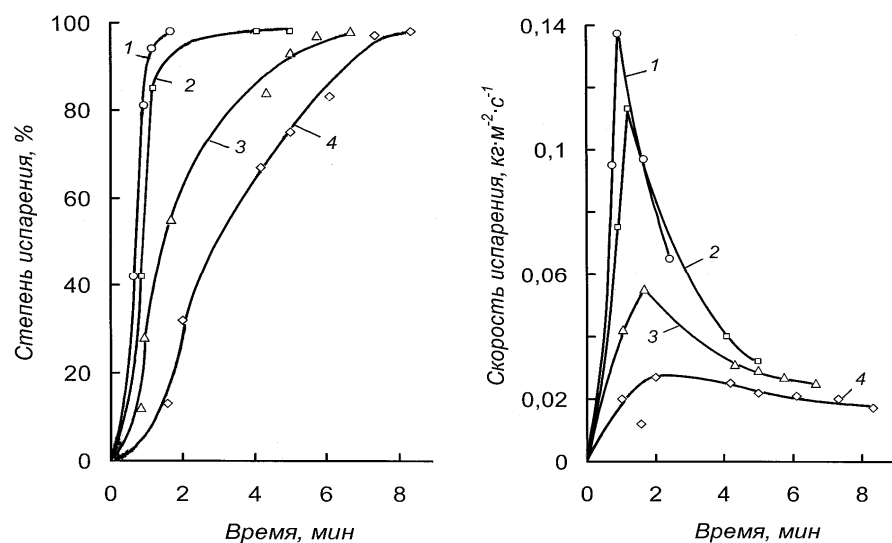


Рис. 4.5. Суммарная скорость испарения сурьмы и свинца из сплава, содержащего 1 масс. % серебра [2], при температуре, °С: 1 - 1150; 2 - 1030; 3 - 950; 4 - 850. Давление 67 Па.

Вид кривых временных зависимостей скорости испарения характерен для реакций, протекающих с нарастанием влияния диффузионного фактора. В нашем случае происходит накопление серебра в кубовом остатке от дистилляции. Причем максимальная интенсивность процесса испарения в начальный момент снижается кратно с увеличением концентрации Ag в сплаве при одинаковой температуре.

Зависимость средних парциальных величин скорости испарения составляющих сплава, определенная по массе и химическому составу кубового остатка, от температуры приведена на рис. 4.8, где видно, что интенсивности процесса испарения сурьмы и свинца примерно одинаковы и приемлемы для реализации технологического процесса, а парциальная скорость испарения серебра на четыре порядка меньше и начинает быть заметной при температуре более 1000 °С.

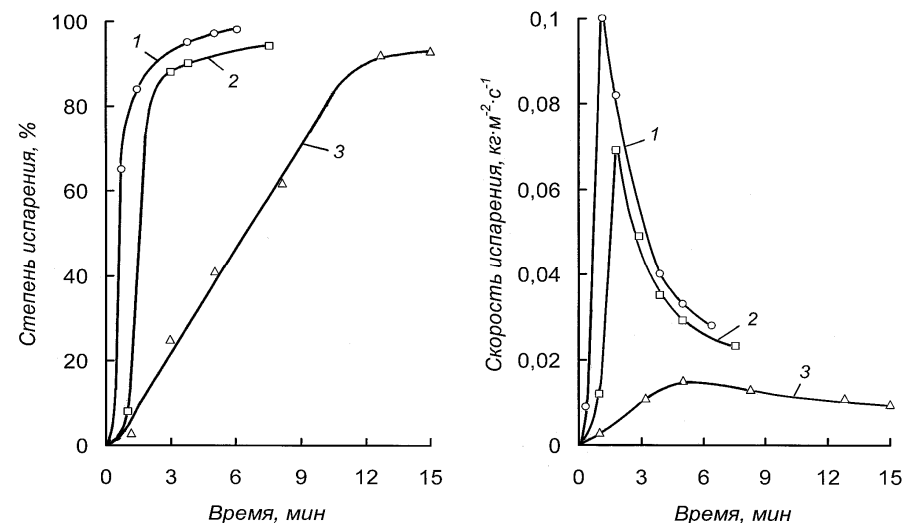


Рис. 4.6. Суммарная скорость испарения сурьмы и свинца из сплава, содержащего 5 масс. % серебра [2], при температуре, °С: 1 - 1080; 2 - 980; 3 - 850. Давление 67 Па.

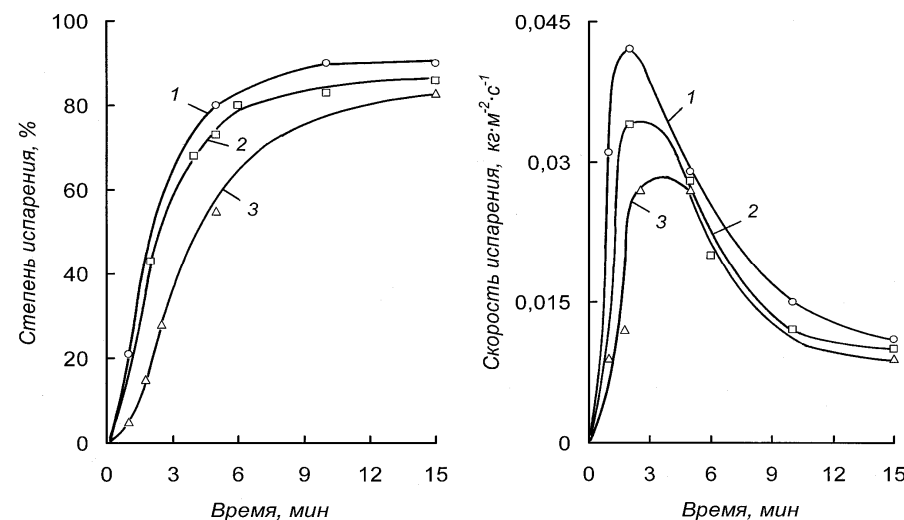


Рис. 4.7. Суммарная скорость испарения сурьмы и свинца из сплава, содержащего 10 масс. % серебра [2], при температуре, °С: 1 - 1080; 2 - 920; 3 - 880. Давление 67 Па.

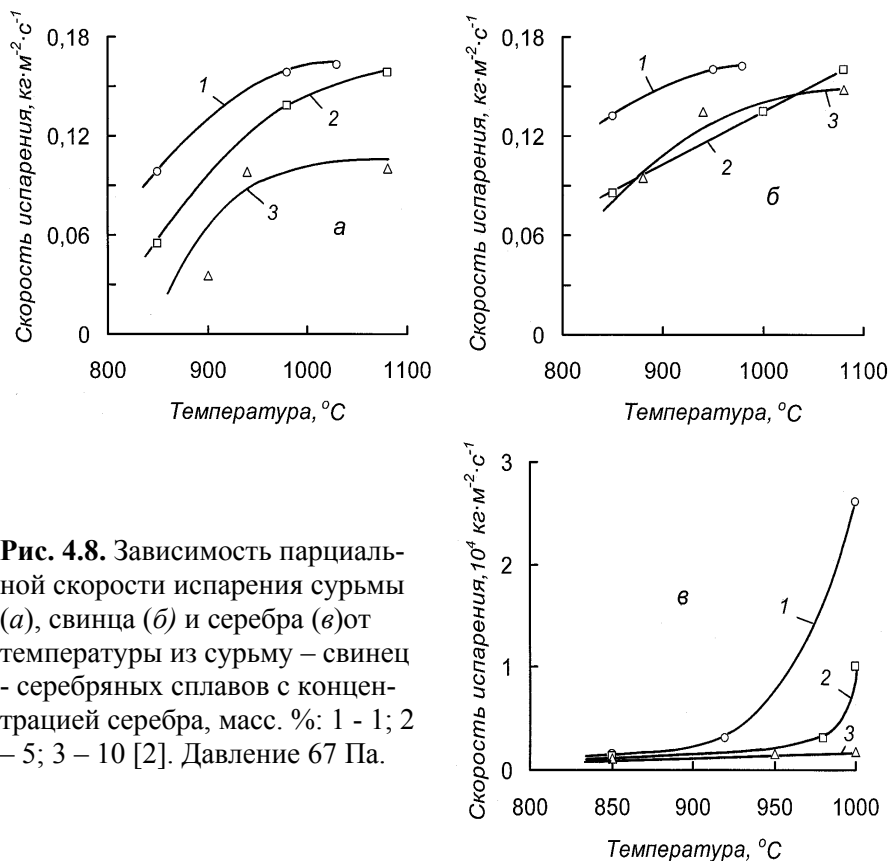


Рис. 4.8. Зависимость парциальной скорости испарения сурьмы (а), свинца (б) и серебра (в) от температуры из сурьму – свинец – серебряных сплавов с концентрацией серебра, масс. %: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10 [2]. Давление 67 Па.

Следует иметь ввиду завышение величин найденной скорости испарения серебра, обусловленное уносом капель жидкого раствора паровым потоком.

Кажущаяся энергия активации суммарного процесса испарения сурьмы и свинца на основании обработки данных для сплавов с концентрацией 1 и 5 масс. % Ag по уравнению 1-го порядка составила 123,6 и 121,3 кДж/моль (соответственно), для сплава с 10 масс. % Ag (при обработке данных по уравнению Праута-Томпкинса) – 54,2 кДж/моль.

При проведении кинетических исследований процесса испарения возникает вопрос термической устойчивости соединений сурьмы с мало летучими компонентами серебром, медью, никелем, присутст-

вующими в сурьму содержащем сплаве, влияющими на полноту перевода сурьмы в паровую фазу.

В сурьмяно-свинец-серебро содержащем сплаве, поступающем на переработку, рентгеноструктурным и петрографическим анализами установлено, что малолетучие компоненты находятся в нем в виде антимонидов меди (Cu₃Sb), никеля (NiSb) и серебра – Ag₃Sb. Причем если указанные антимониды меди и серебра имеют относительно низкую температуру плавления и плавятся инконгруэнтно (рис. 4.2, 4.3), то моноантимонид никеля плавится конгруэнтно при 1153 °С.

В литературе имеются данные по термической устойчивости сплавов Cu-Sb с низким содержанием сурьмы [28] и для сплавов, близких к составу стехиометрических соединений, в глубоком вакууме [38].

Эксперименты [2] по определению термической устойчивости антимонидов выполнены методом термогравиметрии для сплавов Ag₃Sb, Cu₃Sb и NiSb, приготовленных в эвакуированных кварцевых ампулах по специальному температурному режиму. Результаты определений приведены на рис. 4.9, 4.10.

Здесь также весьма заметно влияние процесса диффузии летучего компонента – сурьмы к поверхности испарения, а также молекулярных связей, сохраняющихся в жидком состоянии. Скорость разложения (испарения) антимонидов значительно ниже (на четыре порядка) скорости испарения сурьмы и свинца. Максимальная степень испарения сурьмы из антимонида меди при 1000 °С и никеля при 1250 °С в течение 3 часов составила лишь 31,6 и 33,8 % соответственно. А из антимонида серебра – 37,2 % при 1000 °С. То есть, при дистилляционном разделении сурьмосодержащего промпродукта следует ожидать накопление малолетучих металлов серебра, меди и никеля в кубовом остатке в виде антимонидов, снижающих тем самым полноту испарения сурьмы.

Полученные автором [2] данные подтвердили выводы работ [39-41] о прочности антимонидов серебра, меди и никеля и возрастании их термостойкости в следующей последовательности: Ag₃Sb, Cu₃Sb и NiSb.

Одним из способов повышения степени разложения антимонидов может быть сульфидирование, успешно опробованное при переработке шпейзы методом возгонки в вакууме [42] с добавлением элементной серы или пирита.

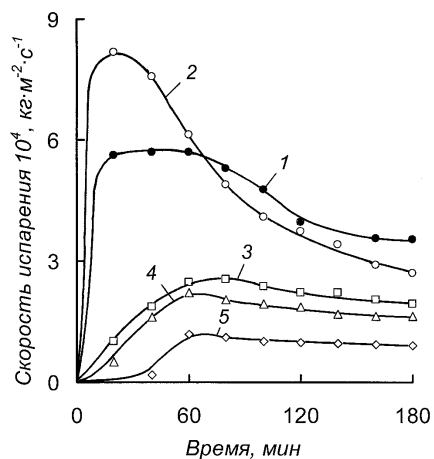


Рис. 4.9. Скорость испарения сурьмы [2] из сплавов Ag_3Sb (1) и Cu_3Sb (2-5) при температуре, °С: 1,5 – 1000; 2 – 1200; 3 – 1100; 4 – 1050. Давление 67 Па.

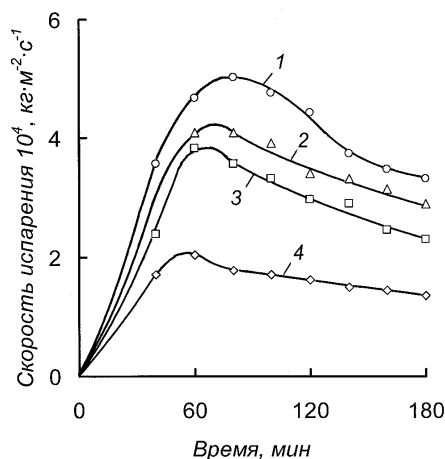


Рис. 4.10. Скорость испарения сурьмы [2] из интерметаллида $NiSb$ при температуре, °С: 1 – 1250; 2 – 1200; 3 – 1150; 4 – 1100. Давление 67 Па.

* * *

Рассматривая результаты исследований по определению скорости испарения летучих составляющих – сурьмы и свинца из жидких сплавов с серебром, медью, никелем следует отметить следующее.

Скорости испарения сурьмы и свинца сопоставимы, что обуславливает их совместное испарение, и достаточны для технической реализации дистилляционного процесса в вакууме. Скорость испарения из сплавов, достигая максимума, изменяется во времени по нисходящей с накоплением примесей меди, серебра и никеля в виде антимонидов.

Скорость разложения антимонидов по сравнению с таковой для испарения сурьмы и свинца меньше на четыре порядка, что приводит к накоплению их в кубовом остатке в процессе дистилляции полиметаллических сплавов.

Интенсивность испарения понижается во времени вследствие нарастания диффузионного фактора, обусловленного подводом летучего

чего компонента расплава к поверхности испарения. Непостоянство скорости испарения летучих во времени, обусловленное снижением парциального давления сурьмы и свинца над металлическими растворами, следует учитывать при разработке технологии дистилляционного разделения сплавов. Так как введение богатого по летучему элементу, имеющему большее давление насыщенного пара, сплава в дистилляционный процесс, осуществляемый в некотором объеме, делает возможным подавление процесса испарения этого же летучего металла из сплава с меньшей его концентрацией.

4.1.3 Технологические испытания процесса дистилляционной переработки сурьмяно-свинцового сплава

Лабораторные технологические исследования выполнены с двумя пробами сурьмяно-свинцового промпродукта Кадамджайского сурьмяного комбината (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Химический состав проб сурьмяно-свинцового промпродукта

Сплав	Массовая доля компонентов, %					
	Sb	Pb	Cu	Ni	Ag+Au	Прочие
Проба 1	39,36	49,74	5,00	3,35	0,285	2,265
Проба 2	70,10	18,70	3,12	1,50	0,150	6,430

В результате исследования влияния технологических параметров на показатели процесса дистилляционного разделения промпродукта (проба 1), выполненного с использованием методов традиционного и нетрадиционного моделирования [2], установлены оптимальные условия испарения летучих составляющих из этого сплава: температура 1150 °С, давление 67 Па, глубина ванны расплава 5 мм, экспозиция 20 мин. Извлечение сурьмы в конденсат при этих условиях составляет ~ 68 %, свинца - 96%. Неполное испарение сурьмы связано с наличием в исходном сплаве соединений сурьмы с медью (Cu_3Sb) и никелем ($NiSb$), сохраняющих связи в жидком состоянии.

Для выяснения влияния состава сплава на степень перевода сурьмы в паровую фазу выполнено технологическое исследование с

пробой 2 при давлении 55 и 267 Па, продолжительности эксперимента 30 мин, глубине ванны 5-67 мм, в интервале температур 700-1200 °С.

Значительное влияние на перевод летучих в паровую фазу оказывает давление (рис. 4.11.) и температура дистилляции. Причем, степень испарения сурьмы не превышает 81-82 %. Повышение температуры нивелирует влияние технологического давления на интенсивность процесса.

Большее содержание сурьмы в исходном промпродукте (71,1 масс. %) позволило повысить, в конечном итоге, извлечение в конденсат, однако, концентрация ее в кубовом остатке в этом случае составляет 24 - 25 масс. %.

Концентрация меди в конденсате достигает $2,5 \cdot 10^{-2}$, никеля - $8 \cdot 10^{-3}$, серебра - $1 \cdot 10^{-3}$ масс. %, золота не обнаружено. Укрупненные испытания технологии переработки сурьму содержащего промпродукта проведены в опытно-экспериментальном металлургическом цехе Института металлургии и обогащения на непрерывно действующей установке тарельчатого типа с накоплением конденсата и кубового остатка в отдельных емкостях. Испытания проведены со сплавом, имеющем в своем составе, масс. %: сурьмы – 44,3; свинца – 45,3; меди – 4,4; никеля – 4,5; суммы драгоценных металлов – 0,4. Условия и результаты технологических экспериментов приведены в табл. 4.4.

Эксперименты проведены при повышенном относительно лабораторных исследований давлении вследствие трудности герметизации загрузочного устройства.

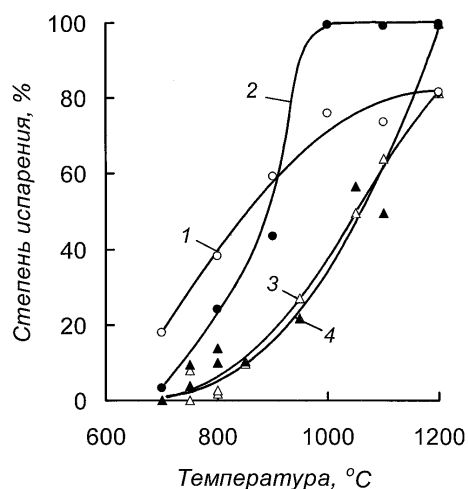


Рис. 4.11. Зависимость степени испарения сурьмы (1,3) и свинца (2,4) от температуры: 1,2 – при давлении 55 Па; 3,4 – 267 Па. Глубина расплава 5мм.

Анализируя результаты можно видеть, что степень извлечения сурьмы и свинца в конденсат сильно зависит от удельной производительности (скорости подачи исходного промпродукта). При повышении скорости загрузки сплава вдвое (с 3.2 до 6.4 т/(м²сут) степень перевода сурьмы в паровую фазу снижается с 82.7 до 53.9%, свинца - с 93.2 до 77.7%.

Таблица 4.4. Условия и результаты укрупненных испытаний по дистилляционной переработке сурьяно-свинцового промпродукта [2]

Показатель	Номер испытания:		
	1	2	3
Температура, °С	1180	1170	1180
Давление, кПа	0.40-0.53	0.20-0.27	0.20-0.47
Площадь испарителя, м ²	0.142	0.142	0.142
Уд. производительность, т/(м ² сут)	3.2	3.7	6.4
Выход остатка, %	20.6	29.6	40.6
Массовая доля в остатке, %:			
Сурьмы	37.0	45.4	50.2
Свинца	15.0	20.6	24.9
Выход конденсата, %	79.4	70.4	59.3
Массовая доля в конденсате, %:			
Сурьмы	46.3	44.0	40.2
Свинца	53.2	55.6	59.3
Извлечение в конденсат, %:			
Сурьмы	82.7	69.7	53.9
Свинца	93.2	86.6	77.7

Конденсат представлен в основном сурьмой и свинцом. Содержание в нем других металлов составляет, масс. %: серебра - $1 \cdot 10^{-2}$ с первых двух экранов и $3 \cdot 10^{-3}$ с последующих; меди - $2 \cdot 10^{-3}$; висмута - $3 \cdot 10^{-2}$; никеля - $(1-3) \cdot 10^{-3}$; мышьяка - $1 \cdot 10^{-2}$; магния - $1 \cdot 10^{-3}$; железа – следы. Олово, золото, цинк – не обнаружены.

Таким образом, процесс вакуумной дистилляции золото-серебро содержащего сурьяно-свинцового промпродукта позволяет перевести практически полностью свинец и 80-85 % сурьмы в конденсат с концентрацией драгоценных металлов в кубовом остатке.

4.1.4 Заводские испытания процесса дистилляционной переработки сурьяно-свинцового промпродукта

Заводские испытания технологии проведены на непрерывно действующей установке, включающей вакуумный тарельчатый аппарат (рис. 4.12), совмещенные плавильный и заборный котлы, из

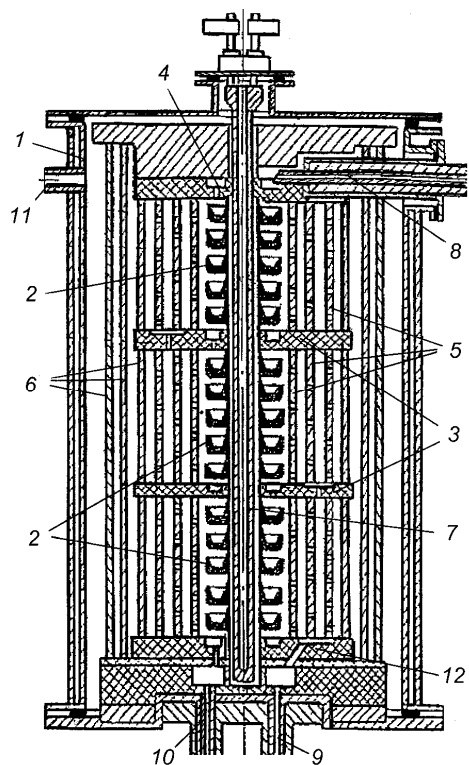


Рис. 4.12. Схема вакуумного аппарата для переработки сурьяно-свинцового промпродукта: 1 – корпус; 2 – тарели испарительные; 3 – тарели разделительные; 4 – тарель приемная; 5 – экраны конденсационные; 6 – экраны теплоизолирующие; 7 – нагреватель; 8 – металлопровод подающий; 9 – металлопровод конденсата; 10 – металлопровод остатка; 11 – вакуумпровод; 12 – тарель опорная.

которого расплавленный промпродукт по металлопроводу поступал на дистилляцию, а также приемные котлы для сурьяно-свинцового конденсата и остатка от дистилляции.

Отличием конструкции аппарата являлось деление парового пространства разделительными тарелями, на три зоны, что позволило несколько снизить давление испарения сурьмы и свинца из обедненного промпродукта на ниже расположенных графитовых тарелях. Кроме того, из-за агрессивности сурьмы к конструкционным сталям металлопроводы, тарели и котлы футерованы графитовыми изделиями, изготовленными из электродного графита.

Измерение температуры производили в средней части испарительной колонны посредством термопары, чехол которой введен через боковую стенку корпуса и касался борта тарели.

Последовательность операций была аналогичной таковой для процесса переработки серебристого свинца (глава 3).

Заводские испытания, проведенные с промпродуктом, имеющим в своем составе, масс. %: сурьмы – 44,3; свинца – 45,3; меди – 4,4; никеля – 4,5; суммы драгоценных металлов – 0,4, подтвердили данные укрупненных испытаний.

Результаты балансовой плавки, проведенной при 1000-1100 °С, давлении 0,20-0,25 кПа и удельной производительности 3.0-3.4 т/(м²·сутки), приведен в табл. 4.5.

Извлечение сурьмы и свинца в конденсат при проведении испытаний составило 82,2 и 93,3 % соответственно. 94,8 % суммы драгоценных металлов было сконцентрировано в кубовом остатке, что, с учетом достаточно низкого содержания их в исходном промпродукте, является высоким показателем.

Сурьяно-свинцовый конденсат направляли в качестве реагента на операцию тонкого обезвисмучивания в схему рафинирования чернового свинца, остаток от дистилляции – в процесс купелирования при получении металла Доре.

В целом результаты заводских испытаний дистилляционного разделения золото-серебро содержащего сурьяно-свинцового промпродукта подтвердили данные лабораторных исследований и укрупненных испытаний при масштабировании оборудования и признаны экономически целесообразными для промышленного использования.

Основным недостатком аппаратного оформления непрерывного технологического процесса явились высокая температура

Таблица 4.5. Баланс металлов при дистилляционной переработке сурьмяно-свинцового промпродукта

Статьи баланса	Масса		Серебро+ золото		Сурьма		Свинец		Медь		Никель		Железо	
	кг	%	Соде- ржа- ние, %	Рас- пред- ел., %	Соде- ржа- ние, %	Рас- пред- ел., %	Соде- ржа- ние, %	Рас- пред- ел., %	Соде- ржа- ние, %	Рас- пред- ел., %	Соде- ржа- ние, %	Рас- пред- ел., %	Соде- ржа- ние, %	Рас- пред- ел., %
Загружено:														
Сурьмяно-свинцовый промпродукт	1000	100	0,4	100	44,3	100	45,3	100	4,4	100	4,5	100	0,7	100
Итого:	1000	100	0,4	100	44,3	100	45,3	100	4,4	100	4,5	100	0,7	100
Получено:														
Остаток	206	20,6	1,8	94,8	37,3	17,3	13,9	6,3	21,3	99,9	21,8	99,9	3,4	99,7
Конденсат	790	79,0	0,025	4,0	46,1	82,2	53,5	93,3	0,002	0,03	0,003	0,04	-	-
Итого:	996	99,6		98,8		99,5		99,6		99,93		99,94		99,7
Невязка баланса	-4,0	-0,4		-1,2		-0,5		-0,4		-0,07		-0,06		-0,03

металлопроводов (700-900 °С) , агрессивность исходного полиметаллического сплава и продуктов дистилляции по отношению к конструкционным материалам, усугубляющаяся накоплением тугоплавких антимонидов меди и, особенно, никеля (температура плавления NiSb 1153 °С, Ni₅Sb₂ – 1162 °С) в кубовом остатке. Последнее привело к технологическим затруднениям при непрерывном выпуске остатка от дистилляции и разработке дополнительных технических решений.

Это явилось причиной разработки и проектирования конструкции аппарата периодического действия с разовой загрузкой и периодической выгрузкой продуктов дистилляции через шпуровые отверстия в жидком виде. В пользу такого пути развития разработок был и объем поставляемого сурьмяно-свинцового промпродукта, составлявший 80-120 т в год. Разрыв экономических связей в постперестроечный период повлек за собой прекращение работ в этом направлении.

Тем не менее, выполненные технологические исследования и разработки могут быть использованы для другого подобного сурьму содержащего сырья.

4.2 Дистилляционная переработка металла Доре

Для разработки технологического процесса дистилляционного разделения серебряно-золотого сплава – металла Доре предварительно были проведены физико-химические исследования по термодинамике ряда двойных систем и кинетике испарения наиболее летучего компонента.

4.2.1 Фазовое равновесие жидкость-пар в двойных системах, присутствующих в серебряно-золотом сплаве

В металле Доре, в зависимости от его марки, содержится 97,5-98,5 масс. % суммы серебра и золота, остальное преимущественно медь и свинец. Парожидкостное равновесие в двойных системах свинец - серебро, свинец - золото, свинец – медь подробно рассмотрено ранее в главе 3 при разработке технологии разделения серебристого свинца и установлена возможность практически полного удаления свинца из сплавов в процессе дистилляции в вакууме с накоплением металлов 1Б группы Периодической системы в кубовом остатке.

Для определения возможности дистилляционного разделения сплава драгоценных металлов рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара в системах серебро – золото, серебро – медь и медь – золото. В связи с тем, что температуры кипения меди, серебра и золота, рассчитанные на основании величин давления пара [23], равны 2672, 2200 и 2931 °С (соответственно), потенциальный технологический процесс может быть реализован только при низком давлении, применительно к которому и определены поля сосуществования жидкости и пара.

Система серебро-золото. Серебро и золото образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов и неограниченно растворимы в жидком состоянии с очень узким температурным интервалом кристаллизации, не превышающим 2 °С [21].

Сведения об избыточных термодинамических функциях жидкой системы для температуры 1077 °С приведены в работах [7, 22] и использованы нами при построении фазовых переходов жидкость-пар.

Парциальные давления пара серебра и золота над жидкими растворами в предположении постоянства коэффициента активности при изменении температуры определены следующими зависимостями:

$$\ln p_{Ag} [Pa] = -30935 \cdot T^{-1} - 0,574x_{Ag}^3 + 0,406x_{Ag}^2 + 0,914x_{Ag} + 23,291 + \ln x_{Ag},$$

$$\ln p_{Au} [Pa] = -41546 \cdot T^{-1} + 0,574x_{Au}^3 - 2,177x_{Au}^2 + 2,628x_{Au} + 23,466 + 1,004 \ln x_{Au}$$

Температура кипения сплавов и состав паровой фазы, соответствующие границам фазовых переходов при 100, 10 и 1 Па, рассчитанные на основании парциальных величин давления пара серебра и золота, приведены на рис. 4.13.

Исходя из формы границ областей сосуществования жидких растворов и паровой фазы системы серебро – золото технологических затруднений для разделения компонентов дистилляцией в форвакууме нет. Процесс может быть осуществлен в одну или две операции в зависимости от требуемой степени разделения. Следует отметить, что с понижением давления концентрация золота в паровой фазе снижается, особенно для сплавов золотого края диаграммы состояния. Так, дистилляция сплава, содержащего 95 ат. % (97,2 масс. %) Au, при 100 Па

сопровождается образованием равновесной паровой фазы с концентрацией 20,1 ат. % (31,5 масс. %) Au, а при 1 Па – 5,2 ат. % (9,1 масс. %) Au.

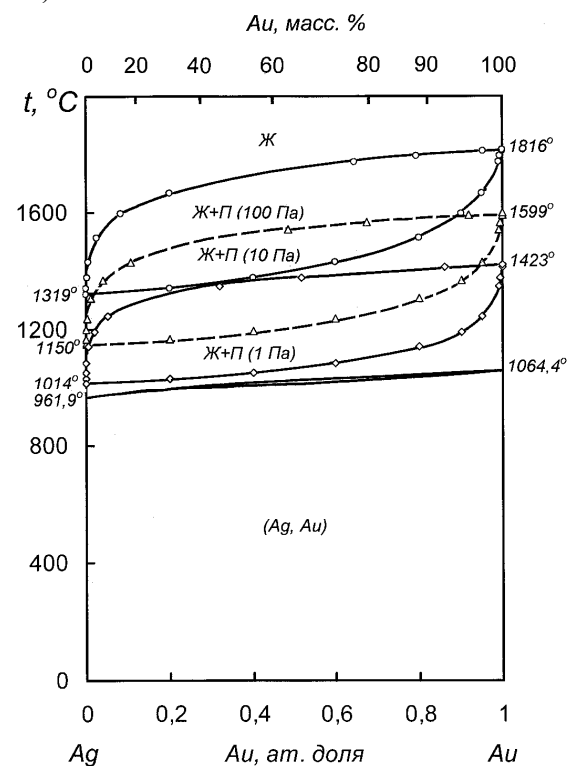


Рис. 4.13. Фазовая диаграмма серебро-золото

оформлении процесса дистилляционного разделения сплава Доре.

Вследствие того, что коэффициенты активности компонентов системы серебро – золото приняты в расчетах независимыми от температуры, определены лишь энтропии смешения и испарения сплавов. Изменение термодинамических функций сплавов серебро – золото, рассчитанных на основании известных зависимостей, приведены в табл. I.18 и III.18 Приложения.

Изменение интегральных термодинамических функций системы серебро – золото соответствует выражениям:

Следовательно, процесс дистилляции более предпочтителен при малом давлении, однако близость линии ликвидуса на диаграмме состояния может наложить ограничения по величине давления из-за вероятности процесса кристаллизации твердых растворов при наложении поля сосуществования жидкой фазы и пара на поле сосуществования жидких и твердых растворов. Кроме того, при низком давлении (менее 0,4 Па) возможна конденсация пара серебра в твердую фазу и образование друз, что следует учитывать при конструктивном

$$\Delta S_{Ag-Au}^{смеш} = -38,32x_{Ag}^4 + 74,37x_{Ag}^3 - 74,74x_{Ag}^2 + 38,69x_{Ag}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta S_{Ag-Au}^{исп} = 39,08x_{Ag}^4 - 75,95x_{Ag}^3 + 75,74x_{Ag}^2 - 42,67x_{Ag} + 107,80, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Система серебро-медь. Диаграмма состояния системы медь-серебро эвтектического типа с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии.

Определению давления пара над жидкими растворами медь-серебро посвящен целый ряд работ [7, 22, 43-48]. В исследовании [45] термодинамические характеристики найдены расчетным путем из фазовой диаграммы. В [43] определение свойств выполнено методом Кнудсена для температурного интервала 1273-1373 К. Авторами [46] эффузионным испарением и масс-спектрометрическим анализом паровой фазы определены термодинамические свойства сплавов с концентрацией 10-90 ат. % серебра. В [7,44] приведены данные, определенные методом измерения электродвижущих сил для 1423 К. Совпадающие с ними данные для системы медь-свинец повторены в [22]. В работе [47] методом испарения из цилиндрических сосудов определено давление пара серебра для сплавов с 0,21-69,95 ат. % Ag при 1248-1523 К. В тщательно выполненном исследовании [48] эффузионным методом определены термодинамические характеристики сплавов при 1300-1557 К во всем интервале концентраций.

Общим для всех приведенных работ, отличающихся методически, является положительное отклонение системы от закона идеальных растворов, хорошее совпадение экспериментальных данных (рис. 4.14) и малая зависимость активностей от температуры. Видно, что лишь расчетные данные (кривая 1) для более низкой температуры (1100К) несколько отличаются от семейства кривых, полученных экспериментально (1373-1428 К).

Данные по активности серебра исследования [48] для серебряно-го края диаграммы состояния также несколько выше других данных, однако, нижняя граница доверительного интервала, приведенного авторами, практически совпадает с семейством кривых. В этой связи для нахождения зависимости давления пара как функции концентрации

серебра в сплаве и температуры нами использованы данные по активностям работы [47].

Давление пара серебра (p_{Ag}) над жидкими сплавами его с медью хорошо аппроксимированы зависимостью [49]:

$$\ln p_{Ag} [\text{Па}] = (300x_{Ag}^2 - 665x_{Ag} - 30570) \cdot T^{-1} + 0,523x_{Ag}^2 - 1,208x_{Ag} + 24,723 + \ln x_{Ag}$$

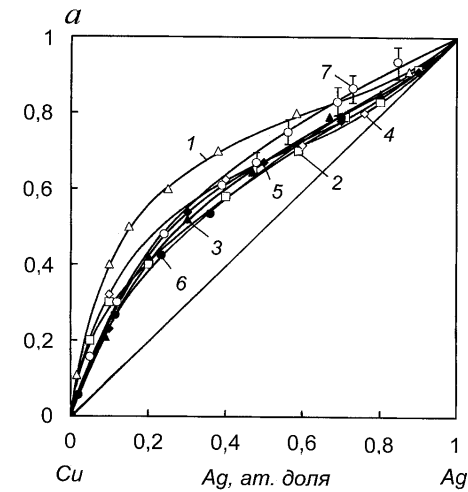


Рис. 4.14. Активность серебра в сплавах с медью при температуре, К: 1 - 1100 [45]; 2 – 1373 [43]; 3 - 1400 [46]; 4 – 1423 [44]; 5 – 1423 [7]; 6 – 1423 [47]; 7 – 1428 [48].

Давление пара металлов над чистыми серебром и медью принято нами из [23]. На основании зависимости парциального давления пара серебра определен коэффициент активности серебра. Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема найдена зависимость коэффициента активности меди и далее по известным соотношениям - давление пара меди (p_{Cu}):

$$\ln p_{Cu} [\text{Па}] = (300x_{Cu}^2 - 536x_{Cu} - 36907 - 65 \ln x_{Cu}) \cdot T^{-1} + 0,523x_{Cu}^2 - 0,882x_{Cu} + 24,895 + 0,837 \ln x_{Cu}.$$

Зависимости давления пара серебра и меди позволили рассчитать границы фазового перехода жидкость-пар при давлениях 100, 10 и 1 Па и дополнить диаграмму состояния системы серебро - медь [21], приведенную на рис. 4.15.

Понижение давления от атмосферного до 10 Па приводит к обогащению паровой фазы серебром для богатых (87,16 масс. % Ag + 12,84 масс. % Cu) сплавов на 2,6 масс. %, для бедных (0,85 масс. % Ag + 99,15 масс. % Cu) – в 3,8 раза.

При дистилляционном разделении будет происходить испарение серебра и обогащение сплава медью. Исходя из формы области сосуществования жидкости и пара на диаграмме состояния видно, что достаточно полное разделение сплавов на медь и серебро в одну стадию не представляется возможным. Так в равновесной паровой фазе над сплавом 87,16 масс. % Ag и 12,84 масс. % Cu концентрация меди в начальный момент дистилляции достигает 0,56 масс. %, далее по мере испарения серебра и повышения количества меди в сплаве будет наблюдаться большее обогащение пара медью. Для повышения чистоты получаемого серебряного конденсата потребуются дополнительные технические решения.

К аналогичным выводам пришли авторы исследования [50], рассчитавшие диаграмму существования пара и жидкости системы медь – серебро для давления 0,3 Па, и экспериментально дистилляцией сплавов, содержащих, масс. %: серебра – 80-70; цинка – 0-20; меди - 20-90, подтвердивших возможность получения серебряного конденсата (81-

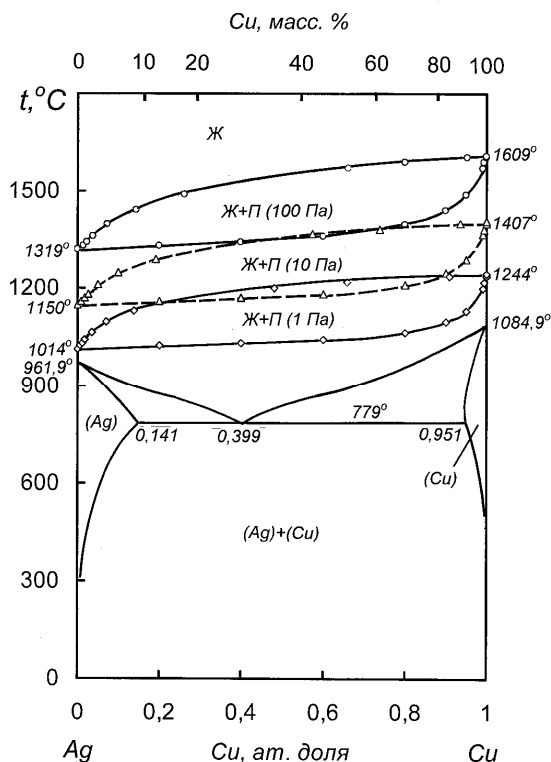


Рис. 4.15. Фазовая диаграмма серебро-медь.

92 % Ag) при извлечении ~94% и кубового остатка с концентрацией Ag до 5%.

Термодинамический анализ процесса вакуумной дистилляции цинка и серебра из медьсодержащих сплавов, выполненный в работе [51], также подтвердил возможность разделения медно - серебряно-цинковых сплавов на кондиционные промпродукты.

Изменение функций смешения и испарения жидких сплавов, рассчитанных на основании термодинамической активности компонентов и их парциального давления пара, приведены в табл. I.19, II.13, III.19 и IV.13 Приложения.

Интегральные зависимости имеют вид:

$$\Delta S_{Cu-Ag}^{смеш} = -35,835x_{Ag}^4 + 73,764x_{Ag}^3 - 64,575x_{Ag}^2 + 26,646x_{Ag}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta H_{Cu-Ag}^{смеш} = -0,739x_{Ag}^3 - 2,168x_{Ag}^2 + 2,907x_{Ag}, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{Cu-Ag}^{исп} = -51,15x_{Ag} + 308,35, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{Cu-Ag}^{исп} = 35,797x_{Ag}^4 - 73,717x_{Ag}^3 + 64,564x_{Ag}^2 - 30,78x_{Ag} + 108,17, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Система медь-золото. Медь и золото неограниченно растворимы в жидком состоянии. Кривые ликвидуса и солидуса имеют касание и проходят через минимум при температуре 910 °С и содержании 56 ат. % золота в сплаве [21]. Температурный интервал кристаллизации крайне незначителен.

Данные об избыточных термодинамических функциях жидкой системы для температуры 1277 °С приведены в работах [7, 22] и использованы нами при построении фазовых переходов жидкость-пар.

Парциальные давления пара меди и золота над жидкими растворами при условии постоянства коэффициента активности при изменении температуры определены в виде зависимостей:

$$\ln p_{Cu} [\text{Па}] = -36077 \cdot T^{-1} - 1,865x_{Cu}^2 + 3,731x_{Cu} + 21,912 + \ln x_{Cu}$$

$$\ln p_{Au} [\text{Па}] = -41546 \cdot T^{-1} - 1,865x_{Au}^2 - 0,001x_{Au} + 26,357 + 1,001 \ln x_{Au}$$

Границы полей сосуществования жидких сплавов и паровой фазы в форвакууме системы медь - золото, рассчитанные на основании величин парциального давления пара компонентов, отображены на рис. 4.16.

Поля парожидкостного равновесия в форвакууме на диаграмме состояния очень малы по температуре, и, несмотря на некоторое расширение их с понижением давления, разделение меди и золота дистилляцией в вакууме не представляется возможным.

Изменение энтропий смешения и испарения сплавов медь - золото, рассчитанных на основании величин активностей и парциального давления пара, приведены в табл. I.20 и III.20 Приложения.

Изменение интегральных термодинамических функций системы медь - золото в зависимости от состава сплава соответствует выражениям:

$$\Delta S_{Cu-Au}^{смеш} = -38,74x_{Cu}^4 + 77,87x_{Cu}^3 - 56,09x_{Cu}^2 + 17,09x_{Cu}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta S_{Cu-Au}^{исп} = 39,04x_{Cu}^4 - 73,33x_{Cu}^3 + 56,4x_{Cu}^2 - 23,11x_{Cu} + 107,8,$$

$$\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

* * *

Из анализа полных диаграмм состояния систем вытекает следующее. Металл Доре может быть разделен дистилляционным способом при температурах выше 1000 °С в форвакууме на конденсат, куда

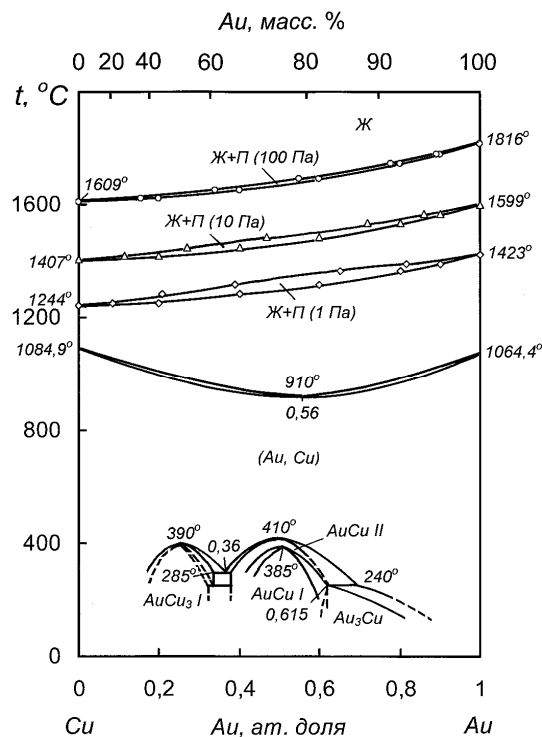


Рис. 4.16. Фазовая диаграмма медь-золото

переходит серебро, и кубовый остаток, где концентрируются медь и золото. Причем содержание золота в серебряном конденсате может достигать нескольких процентов, что, тем не менее, не является затруднением при последующей гидрометаллургической переработке продуктов дистилляционного передела. При наличии в исходном серебряно-золотом сплаве остатков свинца, последний переходит в серебряный конденсат.

4.2.2 Кинетика испарения составляющих серебряно-золотого сплава

Исходя из состава серебряно-золотого сплава и на основании термодинамических исследований, основным летучим компонентом в нем является серебро. Кинетические исследования жидких сплавов металлов, содержащихся в металле Доре, ограничены системой серебро-медь.

Скорость испарения серебра из жидких сплавов Cu-Ag при вакуумной индукционной плавке [52] определяли при температурах 1200-1400 °С и установили, что константы скорости изменяются в пределах $(2,2-5,2) \cdot 10^{-3} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$. Испарение лимитируется смешанным режимом. В процессе исследования выявлено, противоречие, выразившееся в том, что концентрация серебра на поверхности сплава больше чем в объеме, что не соответствует экспериментальным данным.

Авторы работы [50] установили, что средняя удельная скорость испарения серебра из сплава, содержащего 70-80 % Ag, при температуре 1600 °С и давлении 0,7-1,3 Па составила $\sim 0,17 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. В исследовании [53] этими же авторами при изучении процесса вакуумной дистилляции серебра из медьсодержащих сплавов в печи с индукционным нагревом определена степень испарения Ag при температурах 1400-1500 °С для различных составов и времени экспозиции при давлении $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па. По данным об изменении остаточной концентрации серебра в кубовом остатке (менее 5 масс. %) во времени нами рассчитана скорость испарения для исходных сплавов с 25 и 62,5 масс. % Ag при указанных выше температурах (рис. 4.17) в конце дистилляционного процесса.

Почти линейные зависимости скорости испарения от времени свидетельствуют об отсутствии влияния диффузионного фактора на подвод летучего компонента к поверхности испарения, что является

следствием способа нагрева сплава. Повышение температуры дистилляции на 100 °С на порядок повышает интенсивность процесса испарения. Значительное увеличение скорости испарения имеет место при повышении концентрации серебра в исходном сплаве с 25 до 62,5 масс. %, что не поддается объяснению при постоянстве остаточной концентрации серебра (5 масс. %) и элементного состава кубового остатка (медь + серебро).

Определение скорости испарения серебра из сплава Доре (рис. 4.18), содержащего, масс. %: серебра – 98,17; золота – 0,55; меди – 1,12; свинца – 0,15; висмута – 0,01; железа – 0,001, с использованием нагрева сплава в печи сопротивления выполнено в работе [54]. Дистилляцию серебра производили при температурах 1250-1350 °С и давлении в вакуумном объеме 20 Па.

Видно, что интенсивность испарения серебра при этих температурах и давлении не вполне приемлема для реализации технологического процесса в промышленных условиях в форвакууме (20 Па). Исходя из практики дистилляционных процессов рафинирования цветных металлов и разделения сплавов, приемлемой для промышленного применения скоростью испарения элемента является величина около $1,7 \cdot 10^{-2}$ кг·м⁻²·с⁻¹ (0,1 г·см⁻²·мин⁻¹).

При отображении имеющихся максимальных величин скорости испарения серебра из сплавов с медью [50, 53, 54] на графике (рис. 4.19) оказалось, что данные, полученные при индукционном способе нагрева, хорошо соответствуют линейной зависимости в координатах $\ln V \cdot T^{-1}$ (несмотря на разные исходные составы), расположенной на

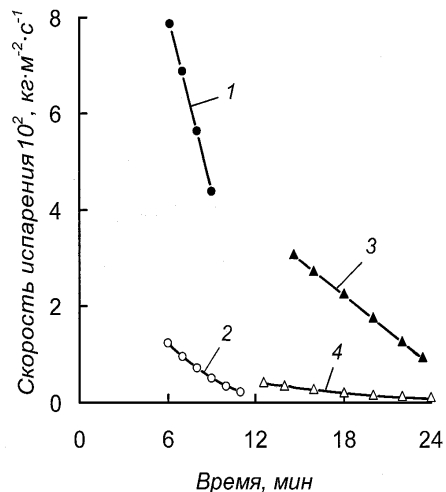


Рис. 4.17. Скорость испарения серебра из кубового остатка (5 масс. % Ag) при дистилляционном разделении его сплавов с медью: 1,3 при температуре 1500 °С; 2,4 – то же при 1400 °С; 1,2 – для исходного сплава с 62,5 масс. % Ag; 3,4 – то же с 25 масс. % Ag.

графике выше таковой, полученной при косвенном нагреве. Последнее свидетельствует о положительном влиянии перемешивания расплава за счет вихревых токов.

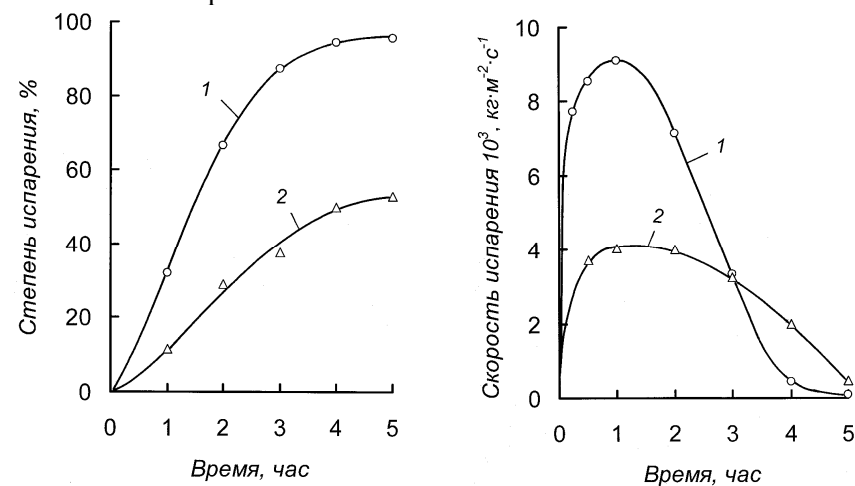


Рис. 4.18. Степень и скорость испарения серебра из металла Доре [54]: 1 – при температуре 1350 °С; 2 – 1250 °С.

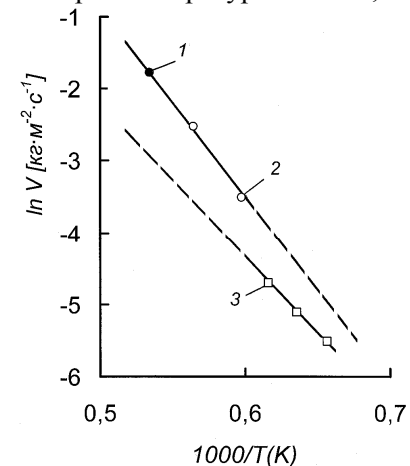


Рис. 4.19. Зависимость скорости испарения серебра от температуры: 1 – данные [50]; 2 – [53]; 3 – [54].

При экстраполяции прямой, соответствующей зависимости скорости испарения от температуры при нагреве печью сопротивления, на область более высоких температур определена технологическая

температура испарения серебра в форвакууме, обеспечивающая приемлемую удельную производительность оборудования, составившая величину 1430-1450 °С.

* * *

При рассмотрении результатов исследований по определению скорости испарения серебра из жидких сплавов с медью следует отметить возможность организации технологического процесса с достаточной удельной производительностью выделения серебра в отдельную фазу при температурах более 1400 °С как в форвакууме, так и при более низком давлении.

Использование индукционного нагрева более предпочтительно вследствие наличия процесса перемешивания расплава вихревыми токами, уменьшающего влияние диффузионного процесса подвода серебра к поверхности испарения.

С учетом термодинамических исследований, а также некоторой аналогии физических свойств, в частности, давления насыщенного пара меди и золота, следует ожидать аналогичных кинетических показателей как для двойной системы серебро – золото, так и для тройной – серебро-медь-золото [55].

Скорость испарения серебра из сплавов, достигая максимума, изменяется во времени по нисходящей с накоплением меди в кубовом остатке. Интенсивность испарения понижается во времени вследствие нарастания влияния диффузионного фактора, обусловленного подводом летучего компонента расплава к поверхности испарения при косвенном нагреве сплавов в печах сопротивления. Уменьшение скорости испарения серебра во времени, обусловленное снижением парциального давления его над металлическими растворами с медью и золотом, следует учитывать при разработке технологии дистилляционного разделения сплавов.

4.2.3 Разработка и использование процесса дистилляционного разделения металла Доре

Разработкой дистилляционного процесса разделения сплавов, содержащих благородные металлы, занимался коллектив авторов: Сиромаха А.К, Шориков Ю.С, Орлов А.М и др. [50, 51, 53, 56]. Ими с использованием индукционного нагрева выполнены технологические исследования по извлечению серебра из медно-серебряных сплавов с

содержанием серебра 25-80 масс. % при давлении 0,7-1,5 Па. В результате вакуумной дистилляции удалось получить серебряный конденсат с содержанием в нем 81-92 масс. % серебра при извлечении в него более 94 % и кубовый остаток, концентрация серебра в котором не превышает 5%. Полученные технологические показатели позволили рассматривать вакуумную дистилляцию серебра как эффективный процесс извлечения его из технологических промпродуктов.

Дистилляционный процесс извлечения серебра из металла Доре в вакууме с нагревом сплава в электропечи сопротивления исследовали в ИМиО НЦ КПМС [54, 57]. В экспериментах использовали сплав с содержанием, масс. %: серебра – 98,17; золота – 0,55; меди – 1,12. Дистилляцию серебра вели при температурах 1250-1350 °С, давлении 20 Па и экспозиции 5 часов. Результаты экспериментов приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6. Технологические показатели процесса дистилляции серебра из сплава

Температура, °С	1250	1300	1350
Степень извлечения в конденсат, %	53,01	68,97	95,65
Содержание в конденсате, масс. %:			
серебра	99,95	99,90	99,87
золота	0,03	0,03	0,03
меди	0,01	0,05	0,08
Средняя скорость испарения, кг·м ² ·с ⁻¹	2,68·10 ⁻³	3,61·10 ⁻³	5,87·10 ⁻³
Уд. производительность, т/(м ² ·сутки)	0,23	0,31	0,51

Технологические испытания показали, что для реализации процесса в промышленных условиях и обеспечения приемлемой производительности печного оборудования необходимо увеличение температуры дистилляции примерно до 1400 °С. Вместе с тем, были показаны принципиальная возможность осуществления дистилляционного разделения металла Доре с более высоким коэффициентом разделения серебра от золота и меди по сравнению с индукционным нагревом.

На основании полученных результатов был разработан опытно-промышленный аппарат для дистилляционного разделения металла Доре для одного из предприятий Республики, но в связи с изменив-

шейся экономической ситуацией в девяностых годах проект в таком исполнении не был реализован.

Однако, технологические исследования и конструкторские разработки других исследователей [58, 59] по применению вакуумной дистилляции для разделения золотосеребряного сплава нашли промышленное применение и более двадцати лет используются на ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов». Дистилляционный процесс представляет собой подготовительную аффинажную операцию, выполняемую для снятия ограничения на состав исходного сырья по содержанию серебра.

Процесс осуществляют в вакуумной индукционной печи производительностью по исходному сплаву более 200 кг в сутки при давлении $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па.

В результате вакуумной дистилляции происходит разделение золотосеребряного сплава на два продукта: золотой слиток и серебряные возгоны в виде металлической друзы или плотного мелкого порошка [59].

Некоторые составы исходных золотосеребряных сплавов и получаемых продуктов дистилляции: золотого сплава (кубового остатка) и серебряного сплава (конденсата) приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7. Составы исходного, золотого и серебряного сплавов после вакуумной дистилляции [59]

Золотосеребряный сплав (исходный)		Золотой сплав (кубовый остаток)		Серебряный сплав (конденсат)	
Содержание, масс.%		Содержание, масс.%		Содержание, масс.%	
золото	серебро	золото	серебро	золото	серебро
66,02	31,18	93,80	2,22	2,19	95,87
61,90	35,28	92,22	3,66	2,40	95,76
69,76	26,52	93,57	3,92	2,48	94,05
67,83	26,92	91,70	3,08	1,61	95,36
74,15	22,75	92,46	1,85	3,79	93,32

Среднее содержание серебра в золотом сплаве колеблется в пределах 1-5 масс. % и зависит от длительности процесса и концентрации золота в конденсате.

Кубовый остаток направляют на царсководочное растворение для последующего аффинажа. Конденсат переплавляют, изготавливают аноды и подвергают их электролитическому рафинированию, золотосодержащий шлам от которого возвращают в голову процесса.

Коллективом авторов ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» помимо промышленного освоения дистилляционной технологии разделения металла Доре разработаны и внедрены в производство вакуумные технологии рафинирования иридия [60] и платиновых сплавов [61], основанные на различном парциальном давлении насыщенных паров металлов.

Технология вакуумной дистилляции серебра позволила решить ряд важных для переработчиков задач и имеет выраженные экономические преимущества [59], заключающиеся в высокой скорости переработки золотосеребряного сплава, низком значении интегральных затрат, большом выходе годного металла, отсутствии выбросов, легкости адаптации к схеме аффинажного производства, применяющего электрохимическую или кислотную технологию переработки.

* * *

Рассмотренные, таким образом, дистилляционные процессы разделения расплавов, содержащих драгоценные металлы, основанные на разных величинах давления пара, в значительной степени универсальны, обеспечивают минимальные безвозвратные потери благородных металлов и максимальную экологическую безопасность. Современное состояние вакуумной техники, уровень разработок вакуумных печей с различными способами нагрева обрабатываемых расплавов позволяет с оптимизмом рассматривать будущее этого направления.

1. Сурьма. Под ред. С.М. Мельникова. М.: Металлургия. 1977. 432с.

2. Жунусова Г.Ж. Разработка основ процесса вакуумтермической переработки сурьмяно-свинцового золото-серебросодержащего сплава: Дис. ...канд. техн. наук: 05.16.03.- Алматы: ИМиО НЦ КПИМС РК, 1996.-143с.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001, Т.3. кн. 1. 872 с.

4. *Еременко В.Н., Еременко О.М.* Термодинамическая характеристика жидких растворов свинец-сурьма // Укр. хим. журнал. 1952. Т.18, вып.2. С.232-238.

5. *Гульдин И.Т., Розловский А.А.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы сурьма-свинец // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1972. № 1. С.80-83.

6. *Richards A.W.* The vapour pressures of lead-antimony alloy and the atomicity of antimony vapour // Phys. Chem. Proc. Metal. 1961. V.7. P. 353-358.

7. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термодинамика. - М.: Металлургия, 1982. С. 346,347.

8. *Сенюта С.Ю., Есютин В.С., Любман Л.Я., Нургалиев Д.Н.* Давление паров свинца, таллия и сурьмы в системах свинец-таллий и свинец-сурьма // Тр. Инс. метал. и обогащ. АН Каз ССР. 1968. Т.31. С.19-22.

9. *Любман Л.Я., Сенюта С.Ю., Есютин В.С., Нургалиев Д.Н.* Активность таллия и сурьмы в свинцовых расплавах и распределение этих металлов между жидкой и паровой фазами при вакуумной дистилляции / Вакуумные процессы в цветной металлургии. - Алма-Ата, 1971. С.109-114.

10. *Кунчев Н., Добрев Н.* Термодинамични функции на системата олово-антимон // Рудодобив металургия. 1971. № 7. С.47-50.

11. *Жунусова Г.Ж., Спицын В.А., Исакова Р.А.* Исследование активности сурьмы в сплавах свинец-сурьма, свинец-сурьма-серебро методом высокотемпературной масс-спектрологии // КИМС. 1996. № 3. С.47-50.

12. *Рцхиладзе В.Г., Чхиквадзе Л.А., Тхилава Е.Т., Мачарашвили Т.Г.* Экспериментальное определение энтальпии смешения в системе свинец-сурьма// Сообщ. АН ГССР. 1988. Т.132. №3. С.565-568.

13. *Зайков Ю.П., Архипов П.А., Плеханов К.А. и др.* Термодинамические характеристики сплавов Pb-Sb// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 2007. №2. С.11-17.

14. *Володин В.Н.* Термодинамические свойства сплавов и паровой фазы системы свинец-сурьма // КИМС. 2002. № 5. С.38-46.

15. *Moser Z., Komarek K.L., Mikula A.* Thermodynamics and phase diagram of lead-antimony sistem // Z. Metallk. 1976. Bd.67, H.5. S. 303-306.

16. *Ивахненко С.А., Понятовский Е.Г.* Фазовые превращения в сплавах свинец-сурьма при высоких давлениях // ФММ. 1979. Т.47, № 4. С.809-814.

17. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах свинца при низком давлении. Караганда: Арко. 2012. 281с.

18. *Нургалиев Д.Н., Есютин В.С., Терликбаев М.А.* Вакуумная дистилляция свинца из свинцово-сурьмяного сплава//КИМС. 1983. №12. С.41-45.

19. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.

20. *Wittig F. E., Genring E.* Die Mischungswärmen des Antimons mit B-Metallen. III. Die Systeme mit Zinn und Blei // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1967. Bd.71, H4. S.372-375.

21. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996, Т.1. 992 с.

22. *冶金反应工程学丛书, 有色金属材料的真空冶金/戴永年等编著. -北京: 冶金工业出版社, 2000. 3 547页;*

23. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С.219.

24. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997, Т.2. 1024 с.

25. *Itoh Satoshi, Azakami Takeshi.* Измерение активности висмута и сурьмы в жидких бинарных сплавах на основе меди эффузионным методом Кнудсена с электробалансом // J. Jap. Inst. Metals. 1984. V.48. №4. P.405-413.

26. *Ralph Harris.* Vacuum refining copper melts remove bismuth, arsenic, and antimony//Metal. Trans. 1984. V.15B. №1-4. P.251-257.

27. *Lombeck R.G., Krüger J., Winterhager H.* Untersuchungen zur Arsen-Antimon- und Wismutabtrennung aus Kupferschmelzen durch Vacuumdestillation//Inst. Metal. und Elektrometal. RWTH Aachen Metall. 1982. Bd.36. H.11. S.1192-1196.

28. *Джумабаева З.Ш., Есютин В.С., Аскарлов К.С. и др.* Давление пара сурьмы над медными расплавами//КИМС. 1988. №12. С.38-40.

29. *Джумабаева З.Ш.* Разработка технологии и аппаратуры непрерывного процесса получения свинца высокой чистоты дистилляцией в вакууме с использованием медного слоя: Дис. ...канд. техн. наук: 05.16.03.- Алма-Ата: ИМиО АН Каз ССР, 1989.-162с.

30. *Reichi Ohno*. Rates of Evaporation of Silver, Lead and Bismuth from Copper Alloys in Vacuum Induction Melting//Met. Trans. 1976. V.7B, P.647-653.

31. *Головко В.В., Исакова Р.А.* Удаление примесей из двойных сплавов и черновой меди вакуумным способом/ Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1965. Т.13. С.32-37.

32. *Нурғалиев Д.Н., Есютин В.С.* Очистка свинца от примесей дистилляцией в вакууме/ Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1977. Т.52. С.66-70.

33. *Ким Г.В.* Удаление свинца из меди под вакуумом//Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. 1962. №5. С.43-48.

34. *Kametani Hiroshi, Yamauchi Chikabumi*. A fundamental study on vacuum lift refining of molten copper//Trans. Jap. Inst. Metals. 1972. V.13. №1. P.13-20.

35. *Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров В.Н., Башаратьян Э.И. и др.* Переработка серебристого свинца вакуум-дистилляционным методом// Вестн. АН КазССР. 1968. №2. С.40-44.

36. *Назарбеков К.Т., Исакова Р.А., Хобдабергенов Р.Ж.* Скорость испарения свинца из сплавов с серебром и медью в вакууме//КИМС. 1983. №2. С.38-41

37. *Назарбеков К.Т.* Вакуумтермический способ переработки серебристого свинца: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.03.- Алма-Ата: ИМиО АН Каз ССР, 1984. 112с.

38. *Воронин Г.Ф., Евсеев А.М.* Изучение свободного испарения сурьмы из сплавов//ЖФХ. 1965. Т.39. №1. С.172-173.

39. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. М.:Металлургия. 1962. Т.1 и Т.2. 1487с.

40. *By Kazuhisa, Hiroshi Sakao*. TIE measurements on the activities of the silver-antimony, silver-lead and silver-tin molten alloys// J. Trans. Japan. Inst. Met. 1974. V.15. №1. P.53-55.

41. *Ухов В.Ф., Ченцов В.П., Ватолин Н.А.* Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов на основе палладия и серебра/Сб. Физическая химия поверхности. Тбилиси: Муцниерба. 1977. С.121-125.

42. *Нестеров В.Н., Исакова Р.А.* Переработка шпейзы методом возгонки под вакуумом/ Тр. ИМиО АН Каз ССР. Сер. метал. обогащ. и огнеупоров. 1958. Т.3. С.53-60.

43. *Azakami T., Yazawa A.* Activity measurements of liquid copper binary alloys//Can.Met.Quart. 1976. V.15, №2. 3.111-122.

44. *Hultgren R., Orr R.L., Andersen P.D., Kelley K.K.* Selected Values Thermodynamic Properties of Metals and Alloys . New York, J. Willey. 1963. 577p.

45. *Hiskes R., Tiller W.A.* Generation of chemical potentialis by analysis of phase diagrams // Part III. Eutectic systems. USA, 1969. N 1, P. 122-125.

46. *Golonka J., Botor J., Dulat M.* Study of Cu-Ag liquid solutions by combined effusion vaporization and mass-spectrometry sensing // Metals Technol., 1979, Vol.6. №7. P. 267-272.

47. *Таберко А.В., Вайсбург С.Е.* Давление пара серебра над расплавами медь-серебро / В кн.: «Процессы цветной металлургии при низких давлениях». М.: Наука, 1983, С.128-131.

48. *Edwards R.K., Downing J.* The Thermodynamics of the Liquid Solutions in the Triad Cu-Ag-Au. I. The Cu-Ag System // J. Phys. Chem., 1956, V. 60. № 1, P.108-111.

49. *Володин В.Н., Храпунов В.Е.* О получении и разделении медно-серебряных сплавов// КИМС. 2005. №2. С. 41-47.

50. *Шориков Ю.С., Сиромаша А.К., Орлов А.М.* Извлечение серебра и цинка методом вакуумной дистилляции из медных сплавов// Изв. АН СССР. Металлы. 1989. №3. С.44-47.

51. *Сиромаша А.К., Шориков Ю.С.* Аффинаж серебра методом вакуумной дистилляции/ Процессы производства и свойства благородных металлов, алмазов и изделий из них. 1990. С.80-97.

52. *Inoue Mikio, Yoshii Isami, Ohno Reiichi*. Скорость испарения серебра из жидких сплавов Cu-Ag при вакуумной индукционной плавке//J. Jap. Inst. Metals. 1973. V.37. №9. P.958-963.

53. *Сиромаша А.К., Шориков Ю.С., Орлов А.М.* Вакуумная дистилляция серебра из медно-серебряных сплавов//Цветн. металлы. 1990. №11. С.53-55.

54. *Полиновский К.Д.* Вакуумтермическая переработка золото-серебросодержащих сплавов: Дис. ...канд. техн. наук: 05.16.03.- Алматы: ИМиО НЦ КПМС РК, 1998.-115с.

55. *Bolsaitis B, Skolnik I.* Vapor pressure of silver over ternary liquid Cu-Ag-Au alloys//Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1968. V.242. Febr. P.225-231.

56. Башаратьян Э.И., Цефт А.Л., Хобдабергенов Р.Ж., и др. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1971. С.259-262.

57. Спивак М.М., Шендяпин А.С., Исакова Р.А. и др. Вакуумтермический способ разделения металла Доре//КИМС. 1998. №1. С.29-31.

58. Ермаков А.В., Сивков М.Н., Кузьменко Г.Ф. Третьяков С.Н. Исследование процессов и разработка технологии извлечения золота и серебра из отходов ювелирного производства методом вакуумной дистилляции/Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов. Екатеринбург: УрО РАН. 1997. С.60-63.

59. Хлебников А.И. Современный промышленный опыт применения вакуумной дистилляции серебра для разделения золотосеребряного сплава//Цветн. металлы. 2014. №7. С.42-48.

60. Патент № 2115752 РФ. Способ пирометаллургического рафинирования платиновых сплавов/Мазалецкий А.Г., Ермаков А.В., Сивков М.Н. и др. Оpubл. 20.07.1998.

61. Патент на полезную модель 9449 РФ. Устройство для разделения компонентов сплава, преимущественно на основе благородного металла/ Третьяков С.Н., Тимофеев Н.И., Дмитриев В.А. и др. Оpubл. 16.03.1999.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ

I. Изменение энтропии смешения двойных сплавов

Таблица I.1. Система $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{\text{PbS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{\text{Cu}_2\text{S}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{\text{Cu}_2\text{S-PbS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)
PbS	Cu ₂ S			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	1,11	1,52	1,48
0,2	0,8	-19,86	5,22	0,21
0,3	0,7	-37,49	11,06	-3,50
0,4	0,6	-49,33	17,34	-9,33
0,5	0,5	-53,61	20,64	-16,49
0,6	0,4	-49,87	15,71	-23,64
0,7	0,3	-39,21	-4,71	-28,86
0,8	0,2	-24,25	-50,72	-29,55
0,9	0,1	-9,24	-138,67	-22,19
1	0	0	-	0

Таблица I.2. Система $\text{Cu}_2\text{S-ZnS}$

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{\text{ZnS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{\text{Cu}_2\text{S}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{\text{Cu}_2\text{S-ZnS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)
ZnS	Cu ₂ S			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	62,55	1,61	7,71
0,2	0,8	45,62	4,55	12,76
0,3	0,7	33,48	8,57	16,04
0,4	0,6	24,39	13,45	17,82
0,6	0,4	12,37	25,36	17,57
0,7	0,3	8,44	32,68	15,71
0,8	0,2	5,33	42,11	12,68
0,9	0,1	2,64	57,96	8,18
1	0	0	-	0

Таблица I.3. Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{\text{Cu}_2\text{S}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)
Sb_2S_3	Cu_2S			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-23,98	0,55	-1,90
0,2	0,8	-23,32	0,38	-4,36
0,3	0,7	-20,06	-0,73	-6,52
0,4	0,6	-15,86	-1,04	-6,96
0,5	0,5	-11,45	-6,65	-9,06
0,6	0,4	-7,28	-11,76	-9,07
0,7	0,3	-3,73	-18,37	-8,12
0,8	0,2	-1,13	-26,15	-6,13
0,9	0,1	0,21	-33,55	-3,17
1	0	0	-	0

Таблица I.4. Система $\text{FeS}-\text{PbS}$

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{\text{PbS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{\text{FeS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{\text{FeS}-\text{PbS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)
PbS	FeS			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-9,41	0,50	-0,49
0,2	0,8	-9,18	0,43	-1,49
0,3	0,7	-7,67	-0,08	-2,36
0,4	0,6	-6,11	-0,92	-2,99
0,5	0,5	-4,77	-2,02	-3,40
0,6	0,4	-3,68	-3,35	-3,55
0,7	0,3	-2,78	-5,03	-3,45
0,8	0,2	-1,96	-7,55	-3,08
0,9	0,1	-1,08	-12,82	-2,25
1	0	0	-	0

Таблица I.5. Система $\text{FeS}-\text{ZnS}$

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{\text{ZnS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{\text{FeS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{\text{FeS}-\text{ZnS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)
ZnS	FeS			
0	1	-	0	0
0,05	0,95	23,45	0,47	1,61
0,10	0,90	15,50	1,10	2,54
0,15	0,85	9,32	1,98	3,08
0,20	0,80	3,64	3,18	3,27

Таблица I.6. Система $\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{\text{FeS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)
Sb_2S_3	FeS			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	59,98	2,39	8,13
0,3	0,7	25,04	10,13	14,60
0,5	0,5	16,34	15,57	15,96
0,7	0,3	10,65	24,72	14,87
0,9	0,1	2,49	61,33	8,37
1	0	0	-	0

Таблица I.7. Система $\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{\text{PbS}}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3}^{\text{смеш}}$, Дж/(моль·К)
Sb_2S_3	PbS			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-31,45	-1,70	-4,67
0,3	0,7	4,28	-8,78	-4,86
0,5	0,5	5,32	-7,42	-1,05
0,7	0,3	1,88	-0,53	1,16
0,9	0,1	2,30	0,29	2,10
1	0	0	-	0

Таблица I.8. Система Pb-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Pb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
свинец	серебро			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	21,93	0,92	3,02
0,2	0,8	15,26	2,06	4,70
0,3	0,7	11,04	3,45	5,73
0,4	0,6	7,97	5,10	6,25
0,5	0,5	5,66	6,97	6,32
0,6	0,4	3,95	9,06	5,99
0,7	0,3	2,69	11,40	5,30
0,8	0,2	1,73	14,29	4,24
0,9	0,1	0,91	19,28	2,74
1	0	0	-	0

Таблица I.9. Система Pb-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Pb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
свинец	золото			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	27,56	1,04	3,70
0,2	0,8	19,69	2,48	5,92
0,3	0,7	14,54	4,21	7,31
0,4	0,6	10,72	6,20	8,01
0,5	0,5	7,80	8,46	8,13
0,6	0,4	5,55	11,14	7,79
0,7	0,3	3,81	14,51	7,02
0,8	0,2	2,41	19,12	5,75
0,9	0,1	1,21	26,57	3,75
1	0	0	-	0

Таблица I.10. Система Pb-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Pb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Cu}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
свинец	медь			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	20,07	0,73	2,67
0,2	0,8	15,77	1,47	4,33
0,3	0,7	12,81	2,45	5,56
0,4	0,6	10,23	3,85	6,40
0,5	0,5	7,91	5,75	6,84
0,6	0,4	5,88	8,23	6,82
0,7	0,3	4,17	11,42	6,35
0,8	0,2	2,72	15,82	5,34
0,9	0,1	1,41	23,62	3,63
1	0	0	-	0

Таблица I.11. Система Zn-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Zn}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Zn-Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
цинк	серебро			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	19,03	0,71	2,54
0,2	0,8	14,61	1,47	4,10
0,3	0,7	11,21	2,60	5,19
0,4	0,6	8,05	4,31	5,81
0,5	0,5	5,17	6,67	5,92
0,6	0,4	2,77	9,61	5,50
0,7	0,3	1,00	12,87	4,56
0,8	0,2	-0,03	15,92	3,16
0,9	0,1	-0,33	17,42	1,45
1	0	0	-	0

Таблица I.12. Система Zn-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Zn}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Zn-Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
цинк	золото			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	78,62	1,32	9,05
0,2	0,8	62,73	4,12	15,84
0,3	0,7	48,39	8,91	20,76
0,4	0,6	35,33	15,95	23,70
0,5	0,5	24,00	25,23	24,61
0,6	0,4	14,81	36,46	23,47
0,7	0,3	7,96	49,15	20,31
0,8	0,2	3,43	62,66	15,28
0,9	0,1	0,96	76,60	8,53
1	0	0	-	0

Таблица I.13. Система Zn-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Zn}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Zn-Cu}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
цинк	медь			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	55,15	1,49	6,86
0,2	0,8	39,83	4,14	11,28
0,3	0,7	28,91	7,76	14,10
0,4	0,6	20,71	12,15	15,58
0,5	0,5	14,53	17,19	15,86
0,6	0,4	9,90	22,84	15,08
0,7	0,3	6,45	29,24	13,29
0,8	0,2	3,85	37,09	10,50
0,9	0,1	1,80	49,11	6,53
1	0	0	-	0

Таблица I.14. Система Pb-Zn

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Pb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Zn}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Zn}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
свинец	цинк			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	29,47	4,12	6,66
0,2	0,8	13,07	7,25	8,41
0,3	0,7	8,01	8,87	8,61
0,4	0,6	5,68	10,11	8,34
0,5	0,5	4,14	11,36	7,75
0,6	0,4	2,92	12,86	6,89
0,7	0,3	1,95	14,66	5,76
0,8	0,2	1,22	16,84	4,36
0,9	0,1	0,66	20,17	2,61
1	0	0	-	0

Таблица I.15. Система Pb-Sb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Pb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Sb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
свинец	сурьма			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-2,03	0,54	0,283
0,2	0,8	-2,79	0,66	-0,03
0,3	0,7	-2,52	0,58	-0,35
0,4	0,6	-2,34	0,50	-0,64
0,5	0,5	-2,39	0,55	-0,92
0,6	0,4	-2,56	0,78	-1,22
0,7	0,3	-2,65	0,97	-1,56
0,8	0,2	-2,44	0,27	-1,90
0,9	0,1	-1,64	-4,67	-1,94
1	0	0	-	0

Таблица I.16. Система Ag-Sb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Sb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Ag-Sb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
сурьма	серебро			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	34,41	1,36	4,66
0,2	0,8	21,79	3,53	7,18
0,3	0,7	13,83	6,15	8,45
0,4	0,6	8,70	8,88	8,81
0,5	0,5	5,52	11,45	8,49
0,6	0,4	3,70	13,66	7,68
0,7	0,3	2,70	15,48	6,53
0,8	0,2	2,05	17,44	5,13
0,9	0,1	1,30	22,04	3,37
1	0	0	-	0

Таблица I.17. Система Cu-Sb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Sb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu-Sb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
сурьма	медь			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	45,40	1,65	6,02
0,2	0,8	28,56	5,55	9,36
0,3	0,7	17,63	8,15	10,99
0,4	0,6	10,55	11,20	11,37
0,5	0,5	6,26	15,39	10,82
0,6	0,4	3,92	18,20	9,63
0,7	0,3	2,81	20,22	8,04
0,8	0,2	2,33	21,97	6,18
0,9	0,1	1,51	26,42	4,00
1	0	0	-	0

Таблица I.18. Система Ag-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Ag-Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
серебро	золото			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	24,56	0,92	3,28
0,2	0,8	17,87	2,04	5,23
0,3	0,7	13,76	3,44	6,53
0,4	0,6	10,55	5,16	7,31
0,5	0,5	7,92	7,31	7,61
0,6	0,4	5,71	10,02	7,43
0,7	0,3	3,83	13,52	6,74
0,8	0,2	2,26	18,27	5,46
0,9	0,1	0,94	25,73	3,42
1	0	0	-	0

Таблица I.19. Система Ag-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu-Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
серебро	медь			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	14,41	0,83	2,19
0,2	0,8	9,52	1,65	3,22
0,3	0,7	6,94	2,50	3,83
0,4	0,6	5,24	3,40	4,14
0,5	0,5	4,00	4,42	4,21
0,6	0,4	3,01	5,63	4,06
0,7	0,3	2,17	7,20	3,68
0,8	0,2	1,41	9,51	3,03
0,9	0,1	0,70	13,73	2,00
1	0	0	-	0

Таблица I.20. Система Cu-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Cu}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu-Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
медь	золото			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	31,71	-2,07	1,31
0,2	0,8	23,31	-3,73	1,68
0,3	0,7	17,61	-4,94	1,83
0,4	0,6	13,21	-5,68	1,88
0,5	0,5	9,64	-5,86	1,89
0,6	0,4	6,73	-5,40	1,88
0,7	0,3	4,36	-4,10	1,83
0,8	0,2	2,48	-1,50	1,68
0,9	0,1	1,03	3,81	1,31
1	0	0	-	0

II. Изменение энтальпии смешения двойных сплавов

Таблица II.1. Система Cu₂S-PbS

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{PbS}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu_2S}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cu_2S-PbS}^{смеш}$, кДж/моль
PbS	Cu ₂ S			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-44,43	-0,21	-4,64
0,2	0,8	-61,58	3,63	-9,41
0,3	0,7	-79,63	9,64	-17,14
0,4	0,6	-92,00	16,18	-27,09
0,5	0,5	-94,66	18,06	-38,30
0,6	0,4	-86,13	7,10	-48,84
0,7	0,3	-67,49	-28,49	-55,79
0,8	0,2	-42,37	-105,73	-55,04
0,9	0,1	-16,96	-254,93	-40,76
1	0	0	-	0

Таблица II.2. Система Cu₂S-ZnS

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{ZnS}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu_2S}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cu_2S-ZnS}^{смеш}$, кДж/моль
ZnS	Cu ₂ S			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	81,55	1,28	9,30
0,2	0,8	61,63	4,77	16,14
0,3	0,7	45,84	10,01	20,76
0,4	0,6	33,55	16,60	23,38
0,5	0,5	24,19	24,24	24,21
0,6	0,4	17,13	32,84	23,42
0,7	0,3	11,79	42,77	21,08
0,8	0,2	7,55	55,60	17,16
0,9	0,1	3,83	77,65	11,21
1	0	0	-	0

Таблица II.3. Система Cu₂S-Sb₂S₃

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{Sb_2S_3}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu_2S}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cu_2S-Sb_2S_3}^{смеш}$, кДж/моль
Sb ₂ S ₃	Cu ₂ S			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-67,78	-0,47	-7,20
0,2	0,8	-58,24	-2,17	-13,39
0,3	0,7	-48,15	-5,57	-18,34
0,4	0,6	-37,94	-11,09	-21,83
0,5	0,5	-28,09	-19,18	-23,64
0,6	0,4	-19,05	-30,28	-23,54
0,7	0,3	-11,26	-44,79	-21,32
0,8	0,2	-5,19	-63,08	-16,77
0,9	0,1	-1,28	-89,46	-10,10
1	0	0	-	0

Таблица II.4. Система FeS-PbS

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{PbS}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{FeS}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{FeS-PbS}^{смеш}$, кДж/моль
PbS	FeS			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-48,29	-0,60	-5,37
0,3	0,7	-30,59	-4,97	-12,66
0,5	0,5	-18,55	-12,97	-15,76
0,7	0,3	-10,16	-25,72	-14,83
0,9	0,1	-3,40	-55,84	-8,64
1	0	0	-	0

Таблица II.5. Система FeS-ZnS

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{ZnS}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{FeS}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{FeS-ZnS}^{смеш}$, кДж/моль
ZnS	FeS			
0	1	-	0	0
0,05	0,95	20,69	0,16	1,19
0,10	0,90	14,98	0,62	2,06
0,15	0,85	9,95	1,34	2,63
0,20	0,80	5,56	2,27	2,93

Таблица II.6. Система FeS-Sb₂S₃

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{Sb_2S_3}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{FeS}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{FeS-Sb_2S_3}^{смеш}$, кДж/моль
Sb ₂ S ₃	FeS			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	62,93	2,23	8,30
0,3	0,7	23,94	10,88	14,80
0,5	0,5	15,94	15,73	15,84
0,7	0,3	11,00	23,88	14,87
0,9	0,1	2,23	63,35	8,34
1	0	0	-	0

Таблица II.7. Система PbS-Sb₂S₃

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{Sb_2S_3}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{PbS}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{PbS-Sb_2S_3}^{смеш}$, кДж/моль
Sb ₂ S ₃	PbS			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-65,77	-2,80	-9,10
0,2	0,8	-31,50	-8,68	-13,24
0,3	0,7	-13,06	-14,67	-14,19
0,4	0,6	-4,84	-18,97	-13,32
0,5	0,5	-2,39	-20,89	-11,64
0,6	0,4	-2,36	-20,87	-9,76
0,7	0,3	-2,58	-20,50	-7,95
0,8	0,2	-2,00	-22,38	-6,08
0,9	0,1	-0,73	-30,13	-3,66
1	0	0	-	0

Таблица II.8. Система Pb-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Pb}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Ag}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Pb-Ag}^{смеш}$, кДж/моль
свинец	серебро			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	10,03	0,15	1,14
0,2	0,8	7,69	0,56	1,99
0,3	0,7	5,77	1,19	2,56
0,4	0,6	4,24	2,02	2,91
0,5	0,5	3,04	3,00	3,02
0,6	0,4	2,10	4,14	2,92
0,7	0,3	1,39	5,47	2,61
0,8	0,2	0,83	7,15	2,09
0,9	0,1	0,39	9,75	1,33
1	0	0	-	0

Таблица II.9. Система Pb-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Pb}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Pb-Cu}^{смеш}$, кДж/моль
свинец	медь			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	22,37	0,29	2,50
0,2	0,8	17,69	1,11	4,43
0,3	0,7	13,77	2,41	5,82
0,4	0,6	10,52	4,16	6,71
0,5	0,5	7,85	6,34	7,10
0,6	0,4	5,67	9,01	7,01
0,7	0,3	3,88	12,34	6,42
0,8	0,2	2,40	16,83	5,29
0,9	0,1	1,14	24,55	3,45
1	0	0	-	0

Таблица II.10. Система Zn-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Zn}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Ag}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Zn-Ag}^{смеш}$, кДж/моль
цинк	серебро			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-22,28	-0,58	-2,75
0,2	0,8	-14,55	-1,91	-4,44
0,3	0,7	-9,67	-3,51	-5,36
0,4	0,6	-6,84	-5,01	-5,74
0,5	0,5	-5,34	-6,22	-5,78
0,6	0,4	-4,56	-7,16	-5,60
0,7	0,3	-4,00	-8,22	-5,27
0,8	0,2	-3,24	-10,59	-4,71
0,9	0,1	-1,98	-18,34	-3,61
1	0	0	-	0

Таблица II.11. Система Pb-Zn

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Pb}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Zn}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Pb-Zn}^{смеш}$, кДж/моль
свинец	цинк			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	28,40	4,82	7,17
0,2	0,8	11,36	7,58	8,34
0,3	0,7	6,06	9,29	8,32
0,4	0,6	3,57	10,61	7,80
0,5	0,5	1,94	11,94	6,94
0,6	0,4	0,76	13,38	5,80
0,7	0,3	0,03	14,71	4,43
0,8	0,2	-0,23	15,45	2,90
0,9	0,1	-0,14	14,80	1,36
1	0	0	-	0

Таблица II.12. Система Pb-Sb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Pb}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Sb}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Pb-Sb}^{смеш}$, кДж/моль
свинец	сурьма			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-36,15	-0,40	-3,98
0,2	0,8	-30,17	-1,44	-7,19
0,3	0,7	-25,62	-2,95	-9,75
0,4	0,6	-22,09	-4,85	-11,75
0,5	0,5	-19,18	-7,23	-13,21
0,6	0,4	-16,50	-10,53	-14,11
0,7	0,3	-13,64	-15,93	-14,33
0,8	0,2	-10,20	-26,53	-13,47
0,9	0,1	-5,79	-53,17	-10,53
1	0	0	-	0

Таблица II.13. Система Ag- Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Ag}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cu-Ag}^{смеш}$, кДж/моль
серебро	медь			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	2,51	0,03	0,28
0,2	0,8	2,03	0,11	0,50
0,3	0,7	1,60	0,26	0,66
0,4	0,6	1,22	0,46	0,77
0,5	0,5	0,89	0,73	0,81
0,6	0,4	0,62	1,07	0,80
0,7	0,3	0,39	1,50	0,72
0,8	0,2	0,21	2,04	0,57
0,9	0,1	0,08	2,79	0,35
1	0	0	-	0

III. Изменение энтропии испарения двойных сплавов

Таблица III.1. Система Cu₂S-PbS

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{PbS}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu_2S}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu_2S-PbS}^{исп}$, Дж/(моль·К)
PbS	Cu ₂ S			
0	1	-	117,37	117,37
0,1	0,9	149,45	115,85	119,21
0,2	0,8	170,42	112,15	123,81
0,3	0,7	188,04	106,31	130,83
0,4	0,6	199,89	100,03	139,98
0,5	0,5	204,17	96,74	150,45
0,6	0,4	200,43	101,66	160,92
0,7	0,3	189,76	122,09	169,46
0,8	0,2	174,81	168,09	173,47
0,9	0,1	159,80	256,04	169,42
1	0	150,56	-	150,56

Таблица III.2. Система Cu₂S-ZnS

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{ZnS}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu_2S}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu_2S-ZnS}^{исп}$, Дж/(моль·К)
ZnS	Cu ₂ S			
0	1	-	117,37	117,37
0,1	0,9	71,58	115,77	111,35
0,2	0,8	88,51	112,82	107,96
0,3	0,7	100,64	108,80	106,35
0,4	0,6	109,74	103,92	106,25
0,5	0,5	116,59	98,32	107,46
0,6	0,4	121,75	92,01	109,85
0,7	0,3	125,68	84,70	113,39
0,8	0,2	128,79	75,26	118,08
0,9	0,1	131,48	59,41	124,27
1	0	134,13	-	134,13

Таблица III.3. Система Cu₂S-Sb₂S₃

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{S}_{Sb_2S_3}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu_2S}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu_2S-Sb_2S_3}^{исп}$, Дж/(моль·К)
Sb ₂ S ₃	Cu ₂ S			
0	1	-	117,37	117,37
0,1	0,9	126,77	116,82	117,82
0,2	0,8	126,11	116,99	118,81
0,3	0,7	122,84	118,10	119,52
0,4	0,6	118,65	120,38	119,69
0,5	0,5	114,24	124,02	119,13
0,6	0,4	110,07	129,14	117,70
0,7	0,3	106,52	135,74	115,28
0,8	0,2	103,92	143,53	111,85
0,9	0,1	102,58	150,92	107,41
1	0	102,79	-	102,79

Таблица III.4. Система FeS-PbS

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{PbS}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{FeS}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{FeS-PbS}^{исп}$, Дж/(моль·К)
PbS	FeS			
0	1	-	105,09	105,09
0,1	0,9	159,96	104,59	110,13
0,3	0,7	158,22	105,17	121,09
0,5	0,5	155,33	107,11	131,22
0,7	0,3	153,34	110,12	140,37
0,9	0,1	151,63	117,91	148,26
1	0	150,56	-	150,56

Таблица III.5. Система FeS-ZnS

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{ZnS}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{FeS}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{FeS-ZnS}^{исп}$, Дж/(моль·К)
ZnS	FeS			
0	1	-	105,09	105,09
0,05	0,95	110,68	104,63	104,93
0,10	0,90	118,62	104,00	105,46
0,15	0,85	124,81	103,12	106,37
0,20	0,80	130,48	101,91	107,63

Таблица III.6. Система FeS-Sb₂S₃

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Sb_2S_3}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{FeS}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{FeS-Sb_2S_3}^{исп}$, Дж/(моль·К)
Sb ₂ S ₃	FeS			
0	1	-	105,09	105,09
0,1	0,9	42,94	102,71	96,73
0,3	0,7	77,75	94,96	89,80
0,5	0,5	86,45	89,52	87,99
0,7	0,3	92,14	80,38	88,61
0,9	0,1	100,30	43,76	94,65
1	0	102,79	-	102,79

Таблица III.7. Система PbS-Sb₂S₃

Состав сплава, мол. доля		$\Delta \bar{S}_{Sb_2S_3}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{PbS}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{PbS-Sb_2S_3}^{исп}$, Дж/(моль·К)
Sb ₂ S ₃	PbS			
0	1	-	150,56	150,56
0,1	0,9	134,24	152,25	150,45
0,2	0,8	109,56	156,21	146,88
0,3	0,7	98,51	159,34	141,09
0,4	0,6	95,99	160,00	134,40
0,5	0,5	97,47	157,98	127,73
0,6	0,4	99,71	154,32	121,56
0,7	0,3	100,91	151,09	115,97
0,8	0,2	100,77	150,41	110,47
0,9	0,1	100,49	150,27	105,47
1	0	102,79	-	102,79

Таблица III.8. Система Pb-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Pb}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)
свинец	серебро			
0	1	-	104,02	104,02
0,1	0,9	69,48	103,10	99,74
0,2	0,8	76,15	101,96	96,80
0,3	0,7	80,37	100,57	94,51
0,4	0,6	83,45	98,92	92,73
0,5	0,5	85,75	97,05	91,41
0,6	0,4	87,47	94,96	90,46
0,7	0,3	88,72	92,62	89,89
0,8	0,2	89,68	89,73	89,69
0,9	0,1	90,51	84,84	89,94
1	0	91,42	-	91,42

Таблица III.9. Система Pb-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Pb}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Au}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Au}^{исп}$, Дж/(моль·К)
свинец	золото			
0	1	-	107,80	107,80
0,1	0,9	63,85	106,76	102,47
0,2	0,8	71,72	105,32	98,60
0,3	0,7	76,87	103,59	95,57
0,4	0,6	80,69	101,61	93,25
0,5	0,5	83,61	99,34	91,48
0,6	0,4	85,86	96,66	90,18
0,7	0,3	87,61	93,29	89,32
0,8	0,2	89,00	88,68	88,94
0,9	0,1	90,21	81,23	89,31
1	0	91,42	-	91,42

Таблица III.10. Система Pb-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Pb}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Cu}^{исп}$, Дж/(моль·К)
свинец	медь			
0	1	-	101,87	101,87
0,1	0,9	71,35	101,13	98,15
0,2	0,8	75,65	100,41	95,45
0,3	0,7	78,61	99,41	93,18
0,4	0,6	81,19	98,02	91,29
0,5	0,5	83,51	96,12	89,82
0,6	0,4	85,53	93,64	88,78
0,7	0,3	87,24	90,44	88,20
0,8	0,2	88,69	86,05	88,16
0,9	0,1	90,01	78,25	90,11
1	0	91,42	-	91,42

Таблица III.11. Система Zn-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Zn}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Zn-Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)
цинк	серебро			
0	1	-	104,02	104,02
0,1	0,9	81,13	103,31	101,09
0,2	0,8	85,55	102,55	99,15
0,3	0,7	88,94	101,42	97,68
0,4	0,6	92,11	99,71	96,67
0,5	0,5	94,99	97,35	96,17
0,6	0,4	97,39	94,41	96,20
0,7	0,3	99,15	91,15	96,75
0,8	0,2	100,18	88,11	97,77
0,9	0,1	100,48	86,61	99,10
1	0	100,15	-	100,15

Таблица III.12. Система Zn-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Zn}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Au}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Zn-Au}^{исп}$, Дж/(моль·К)
цинк	золото			
0	1	-	107,80	107,80
0,1	0,9	21,53	106,46	97,97
0,2	0,8	37,42	103,66	90,42
0,3	0,7	51,77	98,87	84,74
0,4	0,6	64,82	91,83	81,03
0,5	0,5	76,15	82,56	79,36
0,6	0,4	85,35	71,33	79,74
0,7	0,3	92,20	58,64	82,13
0,8	0,2	96,72	45,13	86,40
0,9	0,1	99,19	31,19	92,39
1	0	100,15	-	100,15

Таблица III.13. Система Zn-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Zn}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Cu}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Zn-Cu}^{исп}$, Дж/(моль·К)
цинк	медь			
0	1	-	108,16	108,16
0,1	0,9	45,01	106,67	100,51
0,2	0,8	60,33	104,02	95,28
0,3	0,7	71,25	100,40	91,66
0,4	0,6	79,44	96,01	89,38
0,5	0,5	85,62	90,97	88,30
0,6	0,4	90,25	85,32	88,28
0,7	0,3	93,70	78,92	89,27
0,8	0,2	96,30	71,07	91,26
0,9	0,1	98,35	59,05	94,42
1	0	100,15	-	100,15

Таблица III.14. Система Pb-Zn

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Pb}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Zn}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Zn}^{исп}$, Дж/(моль·К)
свинец	цинк			
0	1	-	100,15	100,15
0,1	0,9	61,94	95,58	92,21
0,2	0,8	78,32	92,91	92,39
0,3	0,7	83,38	91,28	88,31
0,4	0,6	85,69	90,05	88,31
0,5	0,5	87,23	88,79	88,02
0,6	0,4	88,44	87,29	87,98
0,7	0,3	89,40	85,49	88,23
0,8	0,2	90,11	83,32	88,75
0,9	0,1	90,67	79,99	89,60
1	0	91,42	-	91,42

Таблица III.15. Система Pb-Sb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Pb}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sb}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Pb-Sb}^{исп}$, Дж/(моль·К)
свинец	сурьма			
0	1	-	64,72	64,72
0,1	0,9	93,44	64,18	67,11
0,2	0,8	94,20	64,08	70,10
0,3	0,7	93,93	64,17	73,10
0,4	0,6	93,75	64,26	76,06
0,5	0,5	93,80	64,22	79,01
0,6	0,4	93,97	64,01	81,99
0,7	0,3	94,06	63,84	84,99
0,8	0,2	93,84	64,57	87,99
0,9	0,1	93,05	69,56	90,70
1	0	91,42	-	91,42

Таблица III.16. Система Ag-Sb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Sb}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Ag-Sb}^{исп}$, Дж/(моль·К)
сурьма	серебро			
0	1	-	104,02	104,02
0,1	0,9	30,31	102,66	95,42
0,2	0,8	42,92	100,49	88,98
0,3	0,7	50,88	97,87	83,78
0,4	0,6	56,02	95,14	79,49
0,5	0,5	59,20	92,57	75,88
0,6	0,4	61,02	90,36	72,76
0,7	0,3	62,02	88,53	69,97
0,8	0,2	62,67	86,58	67,45
0,9	0,1	63,42	81,98	65,27
1	0	64,72	-	64,72

Таблица III.17. Система Cu-Sb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Sb}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Cu}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu-Sb}^{исп}$, Дж/(моль·К)
сурьма	медь			
0	1	-	108,16	108,16
0,1	0,9	19,32	106,51	97,79
0,2	0,8	36,15	103,61	90,12
0,3	0,7	47,09	100,01	84,13
0,4	0,6	54,17	96,24	79,41
0,5	0,5	58,46	92,77	75,62
0,6	0,4	60,79	89,96	72,46
0,7	0,3	61,91	87,94	69,71
0,8	0,2	62,49	86,19	67,23
0,9	0,1	63,20	81,74	65,06
1	0	64,72	-	64,72

Таблица III.18. Система Ag-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Au}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Ag-Au}^{исп}$, Дж/(моль·К)
серебро	золото			
0	1	-	107,80	107,80
0,1	0,9	79,46	106,88	104,13
0,2	0,8	86,05	105,75	101,81
0,3	0,7	90,26	104,36	100,13
0,4	0,6	93,47	102,63	98,97
0,5	0,5	96,10	100,48	98,29
0,6	0,4	98,31	97,77	98,10
0,7	0,3	100,19	94,28	98,42
0,8	0,2	101,76	89,52	99,31
0,9	0,1	103,04	82,06	100,94
1	0	104,02	-	104,02

Таблица III.19. Система Ag-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Cu}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu-Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)
серебро	медь			
0	1	-	108,17	108,17
0,1	0,9	89,62	107,34	105,12
0,2	0,8	94,51	106,52	104,12
0,3	0,7	97,09	105,67	103,10
0,4	0,6	98,78	104,77	102,37
0,5	0,5	100,03	103,75	101,89
0,6	0,4	101,02	102,54	101,63
0,7	0,3	101,86	100,97	101,59
0,8	0,2	102,62	98,66	101,83
0,9	0,1	103,33	94,44	102,44
1	0	104,03	-	104,03

Таблица III.20. Система Cu-Au

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Cu}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Au}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu-Au}^{исп}$, Дж/(моль·К)
медь	золото			
0	1	-	107,80	107,80
0,1	0,9	70,16	109,87	105,89
0,2	0,8	78,55	111,52	104,93
0,3	0,7	84,25	112,74	104,19
0,4	0,6	88,66	113,47	103,55
0,5	0,5	92,22	113,66	102,94
0,6	0,4	95,14	113,20	102,36
0,7	0,3	97,50	111,89	101,82
0,8	0,2	99,39	109,29	101,37
0,9	0,1	100,83	103,99	101,15
1	0	101,87	-	101,87

IV. Изменение энтальпии испарения двойных сплавов

Таблица IV.1. Система Cu₂S-PbS

Состав сплава, МОЛ. ДОЛЯ		$\Delta\bar{H}_{PbS}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu_2S}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cu_2S-PbS}^{исп}$, кДж/моль
PbS	Cu ₂ S			
0	1	-	298,62	298,62
0,1	0,9	272,71	298,09	295,55
0,2	0,8	289,86	294,99	293,96
0,3	0,7	307,91	288,98	294,66
0,4	0,6	320,28	282,44	297,58
0,5	0,5	322,93	280,56	301,75
0,6	0,4	314,40	291,52	305,25
0,7	0,3	295,76	327,11	305,17
0,8	0,2	270,64	404,35	297,38
0,9	0,1	245,24	553,54	276,07
1	0	228,28	-	228,28

Таблица IV.2. Система Cu₂S-ZnS

Состав сплава, МОЛ. ДОЛЯ		$\Delta\bar{H}_{ZnS}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu_2S}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cu_2S-ZnS}^{исп}$, кДж/моль
ZnS	Cu ₂ S			
0	1	-	298,62	298,62
0,1	0,9	170,23	297,34	284,63
0,2	0,8	190,15	293,85	273,11
0,3	0,7	205,95	288,61	263,81
0,4	0,6	218,23	282,02	256,50
0,5	0,5	227,59	274,38	250,99
0,6	0,4	234,65	265,78	247,10
0,7	0,3	239,99	255,84	244,75
0,8	0,2	244,23	243,02	243,99
0,9	0,1	247,96	221,80	245,34
1	0	251,78	-	251,78

Таблица IV.3. Система Cu₂S-Sb₂S₃

Состав сплава, МОЛ. ДОЛЯ		$\Delta\bar{H}_{Sb_2S_3}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu_2S}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cu_2S-Sb_2S_3}^{исп}$, кДж/моль
Sb ₂ S ₃	Cu ₂ S			
0	1	-	298,62	298,62
0,1	0,9	215,10	299,09	290,69
0,2	0,8	205,56	300,79	281,74
0,3	0,7	195,46	304,18	271,57
0,4	0,6	185,26	309,70	259,92
0,5	0,5	175,41	317,80	246,60
0,6	0,4	166,31	328,90	231,35
0,7	0,3	158,57	343,41	214,02
0,8	0,2	152,50	361,69	194,34
0,9	0,1	148,60	383,90	172,13
1	0	147,31	-	147,31

Таблица IV.4. Система FeS-PbS

Состав сплава, МОЛ. ДОЛЯ		$\Delta\bar{H}_{PbS}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{FeS}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{FeS-PbS}^{исп}$, кДж/моль
PbS	FeS			
0	1	-	300,48	300,48
0,1	0,9	276,57	301,08	298,63
0,2	0,8	266,89	302,78	295,60
0,3	0,7	258,87	305,45	291,47
0,4	0,6	252,27	309,00	286,31
0,5	0,5	242,31	313,44	277,88
0,6	0,4	242,31	318,98	272,98
0,7	0,3	238,44	326,20	264,77
0,8	0,2	234,98	336,73	255,33
0,9	0,1	231,68	356,31	244,14
1	0	228,28	-	228,28

Таблица IV.5. Система FeS-ZnS

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{ZnS}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{FeS}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{FeS-ZnS}^{исп}$, кДж/моль
ZnS	FeS			
0	1	-	300,48	300,48
0,05	0,95	231,10	300,32	296,86
0,10	0,90	236,80	299,86	293,55
0,15	0,85	241,84	299,14	290,54
0,20	0,80	246,23	282,21	275,01

Таблица IV.6. Система FeS-Sb₂S₃

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{Sb_2S_3}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{FeS}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{FeS-Sb_2S_3}^{исп}$, кДж/моль
Sb ₂ S ₃	FeS			
0	1	-	300,48	300,48
0,1	0,9	84,39	298,25	276,87
0,3	0,7	123,38	289,60	239,73
0,5	0,5	131,37	284,75	208,06
0,7	0,3	136,31	276,60	178,40
0,9	0,1	145,08	237,13	154,29
1	0	147,31	-	147,31

Таблица IV.7. Система PbS-Sb₂S₃

Состав сплава, мол. доля		$\Delta\bar{H}_{Sb_2S_3}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{PbS}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{PbS-Sb_2S_3}^{исп}$, кДж/моль
Sb ₂ S ₃	PbS			
0	1	-	228,28	228,28
0,1	0,9	213,08	231,08	229,28
0,3	0,7	160,37	242,95	218,18
0,5	0,5	149,70	249,16	199,43
0,7	0,3	149,89	248,77	179,56
0,9	0,1	148,04	258,31	159,07
1	0	147,31	-	147,31

Таблица IV.8. Система Pb-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Pb}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Ag}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Pb-Ag}^{исп}$, кДж/моль
свинец	серебро			
0	1	-	257,20	257,20
0,1	0,9	174,26	257,06	248,78
0,2	0,8	176,60	256,64	240,63
0,3	0,7	178,51	256,01	232,76
0,4	0,6	180,05	255,19	225,13
0,5	0,5	181,25	254,20	217,73
0,6	0,4	182,19	253,06	210,53
0,7	0,3	182,90	251,73	203,55
0,8	0,2	183,46	250,06	196,78
0,9	0,1	183,90	247,46	190,26
1	0	184,29	-	184,29

Таблица IV.9. Система Pb-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Pb}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Pb-Cu}^{исп}$, кДж/моль
свинец	медь			
0	1	-	299,96	299,96
0,1	0,9	161,92	299,66	285,89
0,2	0,8	166,60	298,85	272,40
0,3	0,7	170,52	297,54	259,44
0,4	0,6	173,77	295,80	246,98
0,5	0,5	176,44	293,61	235,03
0,6	0,4	178,62	290,94	223,55
0,7	0,3	180,41	287,61	212,57
0,8	0,2	181,89	283,13	202,14
0,9	0,1	183,15	275,70	192,41
1	0	184,22	-	184,29

Таблица IV.10. Система Zn-Ag

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Zn}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Ag}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Zn-Ag}^{исп}$, кДж/моль
цинк	серебро			
0	1	-	257,20	257,20
0,1	0,9	140,38	257,78	246,04
0,2	0,8	132,65	259,12	233,82
0,3	0,7	127,78	260,72	220,83
0,4	0,6	124,94	262,22	207,31
0,5	0,5	123,44	263,42	193,43
0,6	0,4	122,67	264,36	179,34
0,7	0,3	122,10	265,42	165,10
0,8	0,2	121,34	267,79	150,63
0,9	0,1	120,08	275,54	135,63
1	0	118,10	-	118,10

Таблица IV.11. Система Pb-Zn

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Pb}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Zn}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Pb-Zn}^{исп}$, кДж/моль
свинец	цинк			
0	1	-	118,10	118,10
0,1	0,9	155,89	113,29	117,55
0,2	0,8	172,92	110,52	123,00
0,3	0,7	178,22	108,82	129,64
0,4	0,6	180,72	107,49	136,78
0,5	0,5	182,35	106,16	144,26
0,6	0,4	183,53	104,73	152,01
0,7	0,3	184,26	103,39	160,00
0,8	0,2	184,52	102,66	168,15
0,9	0,1	184,43	103,31	176,32
1	0	184,29	-	184,29

Таблица IV.12. Система Pb-Sb

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Pb}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Sb}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Pb-Sb}^{исп}$, кДж/моль
свинец	сурьма			
0	1	-	123,42	123,42
0,1	0,9	220,42	123,82	133,48
0,2	0,8	214,44	124,86	142,78
0,3	0,7	209,89	126,37	151,43
0,4	0,6	206,36	128,27	159,51
0,5	0,5	203,45	130,65	167,05
0,6	0,4	200,77	133,95	174,04
0,7	0,3	197,91	139,34	180,34
0,8	0,2	194,47	149,94	185,56
0,9	0,1	190,06	176,59	188,71
1	0	184,27	-	184,27

Таблица IV.13. Система Ag-Cu

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{H}_{Ag}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Cu}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cu-Ag}^{исп}$, кДж/моль
серебро	медь			
0	1	-	308,82	308,82
0,1	0,9	254,70	308,79	303,38
0,2	0,8	255,17	308,70	298,00
0,3	0,7	255,60	308,56	292,67
0,4	0,6	255,98	308,36	287,41
0,5	0,5	256,31	308,09	282,20
0,6	0,4	256,59	307,75	277,05
0,7	0,3	256,82	307,32	271,97
0,8	0,2	257,00	306,78	266,95
0,9	0,1	257,12	306,03	262,02
1,0	0	257,20	-	257,20

Володин Валерий Николаевич
Исакова Руфина Афанасьевна

ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ И
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ:
ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

Рецензенты: доктор технических наук *С.А. Квятковский*
доктор физико-математических наук *Ф.М. Пеньков*

*Утверждено к печати Ученым советом
АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»
НАО «Казахский национальный Технический Университет»
им. К.И. Сатпаева
Министерства образования и науки Республики Казахстан*

Подписано в печать 19. 10. 2015.
Печать офсетная.
Формат 60x84/16. Усл.п.л. – 15.17 Тираж -500.
Отпечатано в типографии «Tengri Ltd».
г. Караганда, пр. Бухар жырау, 84,
Тел.: 8(7212) 43-19-54, 99-60-88
8-700-222-30-22, 8-702-222-30-22
e-mail: tootengri@mail.ru