

На правах рукописи



КОРОЛЕВ Алексей Анатольевич

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПРОМПРОДУКТОВ
ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких
металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2019

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и в АО «Уралэлектромедь»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
ЛОБАНОВ Владимир Геннадьевич

Научный консультант: доктор технических наук,
старший научный сотрудник
МАЛЬЦЕВ Геннадий Иванович

Официальные оппоненты: **ЧУМАРЕВ Владимир Михайлович**,
доктор технических наук, профессор, ФГБУН
Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург,
главный научный сотрудник лаборатории
пирометаллургии цветных металлов;

ПОТАПОВ Алексей Михайлович,
доктор технических наук, доцент,
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург,
ведущий научный сотрудник лаборатории
пирохимических процессов и электрохими-
ческих технологий

Ведущая организация: ОАО «Уралредмет», г. Верхняя Пышма,
Свердловская обл.

Защита состоится 25 июня 2019 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=314189>

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Для переработки свинецсодержащих промпродуктов и полиметаллических сплавов широко используют однотипные процессы с идентичным физико-химическим обеспечением (выщелачивание, электролиз, обжиг, плавка), которые обладают существенными недостатками: высокий удельный расход реагентов и энергоносителей; необходимость обезвреживания образующихся стоков и электролитного шлама; токсичность электролита; потребность в квалифицированном персонале, большие капиталовложения и удельные финансовые затраты; необходимость развитой схемы приборного контроля и дистанционного управления; невысокая удельная производительность технологического оборудования; большие потери металлов (свинец, золото, серебро) и низкое качество очистки при пирометаллургическом рафинировании.

Для цветной металлургии на современном этапе промышленного производства высокосортной продукции определены следующие приоритетные направления: необходимость теоретического обоснования и выполнение лабораторного цикла исследований; разработка, промышленное опробование и внедрение новых высокопроизводительных, экологически безопасных и экономичных технологий с получением товарных моноэлементных продуктов. Одновременно решается задача сокращения промышленных полигонов и отвалов предприятий отрасли.

Анализ современных технологических переделов в производстве свинца, сурьмы и олова показал, что по сравнению с распространенными способами разделения и рафинирования основных металлов от элементов-примесей технологически приемлемым и экономически целесообразным является вакуумная дистилляция полиметаллических сплавов и сопутствующих промпродуктов свинцового производства, позволяющая получить товарные моноэлементные продукты требуемого качества.

Степень разработанности темы исследования

Комплексный состав промпродуктов свинцового производства (Zn-Pb-Ag серебристая пена – СП; Sb-Pb-Sn материалы), требующих переработки, затрудняет извлечение основного металла. Схемы рафинирования свинца сложны и многостадийны, так как для свинца нет специфических химических реакций и фазовых переходов «твердое–жидкое–пар», позволяющих отделить его от нежелательных примесей, а применяемые методы избирательного рафинирования являются не вполне селективными.

Анализ современного состояния переработки полиметаллических сплавов позволяет сделать вывод о том, что в первую очередь необходимо сосредоточиться на решении следующих научных проблем:

– разработке и исследованию процесса вакуумной дистилляции применительно к переработке, в частности, свинецсодержащих

полиметаллических техногенных продуктов и отходов;

- выявлению и идентификации параметров состояния, прогнозу состава готовой продукции процесса вакуумной дистилляции (моноэлементных концентратов) в зависимости от состава исходного сырья.

Цель работы

Научное обоснование, исследование и разработка технологии селективного выделения и концентрирования металлов и элементов-примесей из состава свинецсодержащих промпродуктов с получением товарного свинца и товарных продуктов сопутствующих элементов с использованием вакуумной дистилляции.

Задачи исследования:

- обоснование научных положений комплексной переработки полиметаллических сплавов и Pb-Zn-Ag-Sb-Sn-содержащих композиций с получением индивидуальных металлов и товарных моно- и полиэлементных продуктов методом вакуумной дистилляции исходных материалов;

- выявление основных физико-химических свойств и характеристик систем и продуктов пирометаллургической переработки Pb-Sb-Sn сырья и полупродуктов; установление закономерностей возгонки исследуемых элементов в зависимости от состава исходных материалов, температуры и продолжительности процесса, степени разряжения и используемого оборудования;

- изучение кинетики испарения элементов; определение констант скорости и энергий активации процесса, коэффициентов разделения и активации компонентов сплавов; выполнение термодинамических расчетов энергии смешения; энтальпии и энтропии смешения на основании полученных экспериментальных результатов возгонки исследуемых компонентов; построение равновесных фазовых диаграмм «жидкость-пар» для систем Pb – i , где i – примесь.

- совершенствование рафинирования черного свинца, сурьмы и олова вакуумной дистилляцией посредством разработки технологических мероприятий по оптимизации процессов разделения основных металлов и селективного, либо коллективного выделения элементов-примесей из исходного сырья на основе индивидуальных свойств и характеристик исследованных компонентов;

- создание технологических основ, обеспечивающих повышение прямого извлечения тугоплавких цветных и драгоценных металлов в металлическую фазу кубового остатка, сурьмы и цинка – в возгоны;

- математическое описание операции вакуумной дистилляции свинцового сырья и полиметаллических сплавов, её применение в процессе обучения технического персонала, а также при управлении и оптимизации усовершенствованной пирометаллургической технологии;

- технико-экономическая оценка разработанной технологии вакуумной дистилляции и вовлечения в действующее производство промпродуктов цветной металлургии, имеющих важное народно-хозяйственное значение.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Для бинарных сплавов с трудно и легко возгоняемыми металлами (Me_1 и Me_2 , соответственно) Pb-Zn, Ag-Pb, Ag-Zn, Pb-Sb, Sn-Pb, Sn-Sb в интервале температур 823–1773 К рассчитаны давления насыщенного пара (p^* , Па) Me_1/Me_2 : $(3,32 \cdot 10^{-9} - 102,6) / (0,15 - 1,76 \cdot 10^6)$. Высокие значения соотношений $p^*(Me_2) / p^*(Me_1) = (1,09 \cdot 10^{11} - 74,0)$ и коэффициентов разделения $\log \beta(Me_2/Me_1) = 1,80 - 12,25$ создают теоретические предпосылки для селективного выделения легко возгоняемых компонентов сплавов вакуумной дистилляцией, обогащающихся в газовой фазе ($\beta Me_2 > 1$), а трудно возгоняемых – в жидкой ($\beta Me_2 < 1$).

2. На основе объемной модели молекулярного взаимодействия *MIVM* (*molecular interaction volume model*) в интервалах температур 823–1773 К при содержании компонентов $x_{Me} = 0,01 - 0,99$ в бинарных сплавах Pb-Zn, Ag-Pb, Ag-Zn, Pb-Sb, Ag-Sb, Sn-Sb рассчитаны коэффициенты активности (γ_{Me}) со значениями как меньше $(3,77 \cdot 10^{-4} - 0,999)$, так и больше единицы $(1,002 - 1,47)$, что соответствует отрицательным и положительным отклонениям от идеальности.

3. Анализ построенных « $T-x$ » диаграмм исследованных бинарных сплавов показал, что содержание менее летучего компонента в газовой фазе (y_{Me_1} , мол. доля) при фиксированном давлении ($P_g = 1,33 - 133$ Па) возрастает при увеличении его содержания в сплаве ($x_{Me_1} = 0,99 - 0,9999$ мол. доля) и росте температуры расплава ($T_{liq} = 852 - 2134$ К): $y(Me_1) = 1,5 \cdot 10^{-8} - 0,997$.

4. Рассчитаны термодинамические параметры испарения компонентов тройных сплавов переменного состава при $T = 873 - 1673$ К, например: Pb-Sb-Sn: $-\Delta G_{Pb}$, кДж/моль = 13,8–29,0; $-\Delta G_{Sb} = 2,6 - 29,0$; $-\Delta G_{Sn} = 2,1 - 26,4$.

5. Установлено, что процесс испарения металлов из тройного сплава, например Sb-Pb-Sn, при 823–1073 К соответствует реакции первого порядка, в частности, для $x_{Sb/Pb/Sn} = 0,125/0,125/0,75$ при $T = 973$ К и $P = 13,3$ Па $\ln w_{Sb} = -7,2 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,09$; $\ln w_{Pb} = -2,56 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,08$; $\ln w_{Sn} = -1,44 \cdot 10^{-9}(S/V)t - 0,29$. Значения кажущейся константы скорости первого порядка при возгонке металлов из расплава (k_{Me} , м·сек⁻¹) возрастают для Sb, Pb, Sn в интервале $5,32 \cdot 10^{-10} - 1,38 \cdot 10^{-6}$.

6. Из анализа рассчитанных диаграмм тройных сплавов переменного состава, например Zn-Pb-Ag, следует, что содержание свинца и серебра в составе конденсата цинка ($y_{Zn} > 0,9999$ мол. доля) снижается с уменьшением исходного содержания этих металлов (x_{Me} , мол. доля) в сплаве ($x_{Pb} = 0,75 - 0,2$; $x_{Ag} = 0,09 - 0,03$) и равновесной температуры ($T_{liq} = 847 - 618$ К) при падении давления (133–1,33 Па): $y_{Pb} = 3,19 \cdot 10^{-6} - 3,5 \cdot 10^{-9}$, $y_{Ag} = 1,03 \cdot 10^{-11} - 0,3 \cdot 10^{-16}$.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны и апробированы в опытно-промышленном масштабе новые операции по комплексной экологически безопасной переработке полиметаллических сплавов и Pb-Zn-Ag-Sb-Sn-содержащих композиций, позволяющие:

– производить селективную возгонку исследованных компонентов с получением высокочистого свинца и индивидуальных моноэлементных товарных продуктов, пригодных для рекуперации в производстве металлов;

– в управляемом, экономически целесообразном режиме вакуумной дистилляции снизить антропогенную нагрузку на экосистемы Уральского промышленного региона.

2. Установлены регрессионные зависимости определяющих показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) вакуумной возгонки свинца и элементов-примесей из сложных по составу полиметаллических композиций для их использования при создании систем управления и автоматизации разработанной технологии по переработке свинецсодержащих промпродуктов.

3. Результаты опытно-промышленных испытаний по переработке поликомпонентного сырья использованы в качестве исходных данных при проектировании промышленной установки вакуумной дистилляции на ПСЦМ АО «Уралэлектромедь», с ожидаемым экономическим эффектом ~87 млн. руб/год при решении важной народно-хозяйственной задачи – переработка отходов производства и рост количества и ассортимента выпускаемой товарной продукции.

Методология и методы диссертационного исследования

Работы выполнены в лабораторном, укрупненно-лабораторном и полупромышленном масштабах. Задействованы методы математического планирования эксперимента и физического моделирования, компьютерные программы обработки экспериментальных данных, в т.ч. системное моделирование исследований – от лабораторного до полупромышленного масштаба. Разработаны и освоены оригинальные лабораторные и укрупненные установки для изучения процессов возгонки и конденсации исследованных металлов и элементов.

Использованы аттестованные современные физико-химические методы: просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп “JEM 2100” с приставкой для микроанализа “Oxford Inca”), рентгенофазовый “XRD 7000C” (Shimadzu), атомно-абсорбционный анализ (“novAA 300”), ИК-спектметрия (“ALPHA-T”), спектрофотометрия (“Lambda”), атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (“UV-25L”) и др.

Положения, выносимые на защиту:

– анализ технических, экономических и экологических аспектов внедрения новых технологических процессов для комплексной переработки промпродуктов и отходов с последующей рекуперацией тяжелых цветных металлов на горно-металлургических предприятиях Уральского региона;

– закономерности возгонки исследуемых элементов из металлических сплавов в зависимости от состава исходных материалов, температуры и продолжительности процесса, глубины вакуума и аппаратурного оформления;

– изучение кинетики испарения элементов; определение констант скорости и энергий активации процесса, коэффициентов разделения и активации компонентов сплавов; выполнение термодинамических расчетов энергии смешения; энтальпии и энтропии смешения на основании полученных экспериментальных результатов возгонки исследуемых компонентов; построение равновесных фазовых диаграмм «жидкость–пар» для систем Pb – i , где i – примесь;

– математическая интерпретация процесса вакуумной возгонки исследованных металлов и элементов;

– результаты укрупненно-лабораторных и опытно-промышленных испытаний процесса комплексной переработки металлических сплавов и промпродуктов свинцового передела методом вакуумной дистилляции.

Степень достоверности результатов

В работе использованы сертифицированное оборудование, современные средства и достоверные методики исследований и измерений. Полученные экспериментальные данные научных исследований, выводы и рекомендации являются достоверными, что подтверждается сходимостью результатов прикладных и теоретических исследований, воспроизводимостью результатов анализов, проведенных различными физическими и физико–химическими методами. Данные, полученные при исследовании модельных систем, подтверждены в ходе опытно–промышленных испытаний на вакуумно-дистилляционной печи «IEKO Keeps on improving» (Италия) на АО «Екатеринбургский завод ОЦМ».

Апробация работы

Положения и результаты работы доложены и обсуждены на Международной научно-технической конференции «Пром-Инжиниринг» ICIE–2017 (Челябинск, 2017); «Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья» в рамках VII Уральского горнопромышленного форума (Екатеринбург, 2017); Конгресс Техноген–2017 «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» V Форум «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов» (Екатеринбург, 2017); XXIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2018); IV Международной научно-технической конференции «Металлургия цветных металлов», посвященной 100-летию со дня рождения С.И. Кузнецова (Екатеринбург, 2018).

Личный вклад соискателя

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений, постановка и непосредственное участие в проведении исследований и укрупненно-лабораторных испытаний, анализе и обобщении полученных данных, в подготовке научных публикаций, технико-экономической оценке эффективности предложенной технологии.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 15 статей в рецензируемых журналах, определенных ВАК РФ, монография и 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения; содержит 182 страниц основного текста, 54 рисунка и 80 таблиц; список литературы включает 115 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыта его научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены результаты апробации работы.

В *первой главе* «Современное состояние процессов комплексной переработки свинецсодержащих промпродуктов» показано, что черновой свинец, получаемый традиционными пирометаллургическими процессами, требует доочистки, например, процессом огневого рафинирования и электролитическим методом. Рафинирование черного свинца предназначено для удаления примесей и получения очищенного металла с чистотой более 99 % Pb, а также для получения Cu, Ag, Bi и других драгоценных металлов. Недостатками указанных процессов являются многостадийность, низкая скорость очистки свинца, вредные условия труда и очевидное загрязнение окружающей среды; длительный период производства, большие инвестиции, высокое потребление энергии и низкая экономическая прибыль. Вакуумная металлургия имеет много преимуществ (короткий технологический цикл, низкий уровень загрязнения и низкое потребление энергии) и может устранить недостатки традиционных процессов перегонки. Вакуумная перегонка отчасти используется в разделении различных элементов из бинарных сплавов, черного свинца и олова.

Анализ состояния переработки продуктов и отходов свинцового передела в плане использования вакуумной дистилляции позволил выделить следующие научные и технические проблемы:

- обоснование научных положений комплексной переработки полиметаллических сплавов и Pb-Zn-Ag-Sb-Sn-содержащих композиций с получением индивидуальных металлов и товарных моноэлементных продуктов методом вакуумной дистилляции исходных материалов;
- выявление основных физико-химических свойств и характеристик систем и продуктов пирометаллургической переработки техногенного Pb-Sb-Sn сырья и полупродуктов;
- совершенствование рафинирования черного свинца, сурьмы и олова вакуумной дистилляцией посредством разработки технологических

мероприятий по оптимизации процессов разделения основных металлов и селективного выделения элементов-примесей из исходного сырья на основе индивидуальных свойств и характеристик исследованных компонентов;

- создание технологических основ, обеспечивающих повышение прямого извлечения цветных и драгоценных металлов в металлическую фазу, сурьмы и цинка в товарные продукты;

- математическое описание операции вакуумной дистилляции техногенного свинцового сырья и полиметаллических сплавов, её применение в процессе обучения технического персонала, при управлении и оптимизации усовершенствованной пирометаллургической технологии.

- технико-экономическая оценка разработанной технологии вакуумной дистилляции и вовлечения в действующее производство промпродуктов цветной металлургии, имеющих важное народнохозяйственное значение.

Из анализа состояния вопроса сформулированы цель и задачи работы.

Во **второй главе** «Методология исследований и техника экспериментов» приведены характеристики объектов исследования (Zn-Pb-Ag серебристая пена – СП; Sb-Pb-Sn-содержащие материалы), лабораторного оборудования и методик, используемых для расчета равновесных фазовых диаграмм «жидкость–газ» в координатах «температура/давление–состав сплава», соответственно « $T-x$ » и « $P-x$ », а также термодинамических параметров процесса испарения металлов из состава сплавов. Представлены формулы, позволяющие оценить степень соответствия рассчитанных и экспериментально полученных параметров исследованных систем.

В **третьей главе** «Исследование основных закономерностей переработки серебристой пены» для бинарных сплавов Pb-Zn, Pb-Ag, Zn-Ag в интервалах температур 823–1773 K рассчитаны давления насыщенного пара (p^* , Па) для Pb-Zn ($6 \cdot 10^{-2}$ – $1,76 \cdot 10^6$); Pb-Ag ($6,74 \cdot 10^{-3}$ – $2,33 \cdot 10^4$); Zn-Ag ($7,08 \cdot 10^{-7}$ – $3,1 \cdot 10^4$). Высокие значения соотношений $p^*_{Zn}/p^*_{Pb} = (258,2-3,58) \cdot 10^2$; $p^*_{Pb}/p^*_{Ag} = (1060-26,6)$; $p^*_{Zn}/p^*_{Ag} = (8,17 \cdot 10^8-4,61 \cdot 10^6)$ и коэффициентов разделения $\log \beta_{Zn/Pb} = 2,47-4,55$; $\log \beta_{Pb/Ag} = 1,37-3,5$; $\log \beta_{Zn/Ag} = 6,2-10,1$ создают теоретические предпосылки для селективного выделения вначале цинка, а затем и свинца, вакуумной дистилляцией, когда цинк и свинец последовательно обогащаются в газовой фазе ($\beta_{Zn,Pb} > 1$), а серебро – в жидкой ($\beta_{Ag} < 1$). На основе объемной модели молекулярного взаимодействия *MIVM* (*molecular interaction volume model*) в интервалах температур 823–1773 K рассчитаны коэффициенты активности со значениями меньше единицы ($\gamma_{Me} \leq 1$), что соответствует отрицательному отклонению от идеальности при содержании компонентов $x_{Me} = 0,01-0,99$ мол. доля в бинарных сплавах: $\gamma_{Pb/Zn} = (0,623-1,0)$; $\gamma_{Pb/Ag} = (0,263-1,0)$; $\gamma_{Zn/Ag} = (0,064-1,0)$. Анализ « $T-x$ » диаграмм бинарных сплавов Pb-Zn (рис.1), Pb-Ag (рис.3), Zn-Ag (рис.4) показывает, что содержание менее летучего компонента в газовой фазе ($y_{Pb,Ag}$, мол. доля) возрастает при увеличении его содержания в сплаве ($x_{Pb,Ag} = 0,99-0,9999$ мол. доля) и росте равновесной температуры «расплав–газ» (T_{liq}) при повышении давления (1,33–133 Па):

$y_{Pb} \cdot 10^{-3} = 0,048-342,5$ при $T_{liq} = 783-1486$ K в системе Pb-Zn; $y_{Ag} \cdot 10^{-3} = 452-997$ при $T_{liq} = 1565-2134$ K в системе Ag-Pb; $y_{Ag} \cdot 10^{-5} = 0,0015-721,1$ при

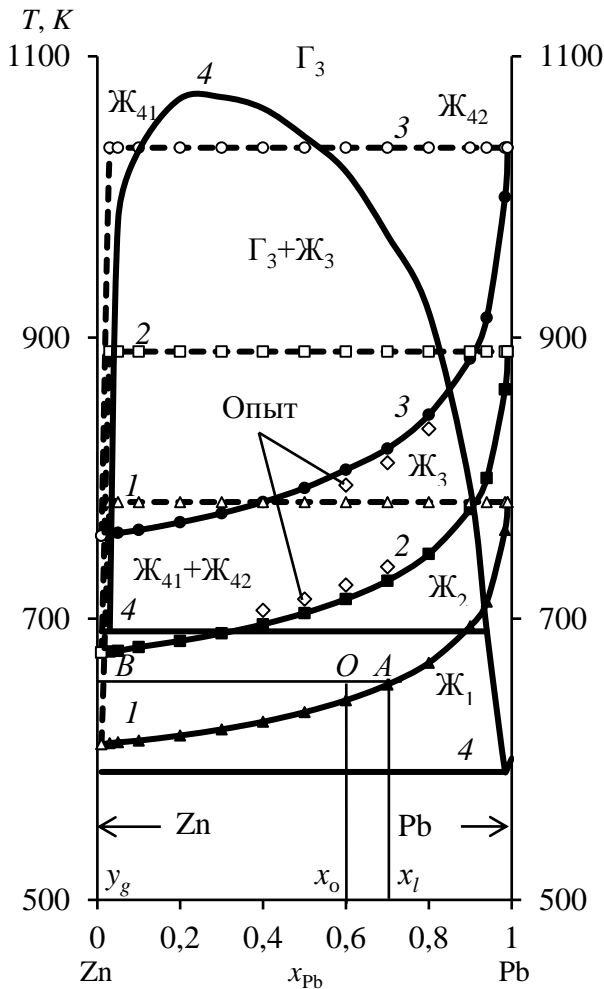


Рис. 1. Фазовые диаграммы "T-x" для Pb-Zn при P, Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3); 98000 (4)

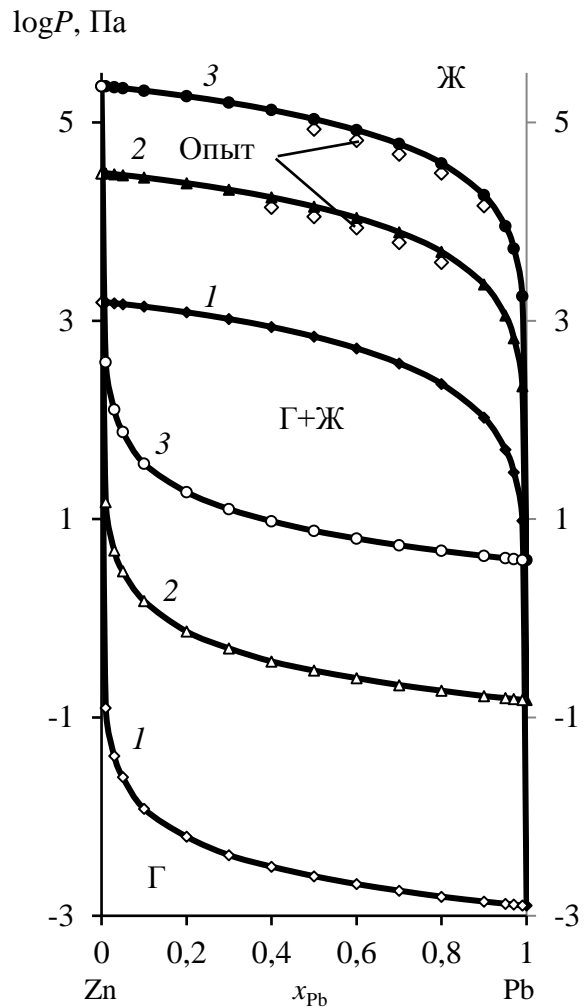


Рис.2. Фазовые диаграммы "P-x" при T, K: 873 (1); 1073 (2); 1273 (3)

$T_{liq} = 852-1601$ K в системе Ag-Zn.

Для фазовых диаграмм может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. Предполагая, что мольная доля Pb в сырье сплава $x_0 = 0,6$, соответствующая температура перегонки 653 K и давление 1,33 Па, по правилу «рычага» может быть построена линии связи AB на «T-x» диаграмме (рис. 1), где кривые жидкости и пара пересекаются в точке A и B, соответственно. Когда система достигает равновесия, составы A и B равняются x_l и y_g , соответственно. По правилу рычага можно получить:

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_0 - y_g}{x_l - x_0} = \frac{|OB|}{|OA|} = \frac{0,6 - 0,001}{0,7 - 0,6} = \frac{0,599}{0,1},$$

где $n_l = 0,599$ и $n_g = 0,1$ – количество вещества в остатках и возгонах; $|OB|$ и $|OA|$ длина соответствующих отрезков на линии AB. Общее количество молей вещества исходного сплава n , то $n = n_l + n_g$:

$$n_l = \frac{x_o - y_g}{x_l - y_g} n = \frac{|OB|}{|AB|} n = \frac{0,599}{0,699} n = 0,857n, \quad n_g = \frac{x_l - x_o}{x_l - y_g} n = \frac{0,1}{0,699} = 0,143n$$

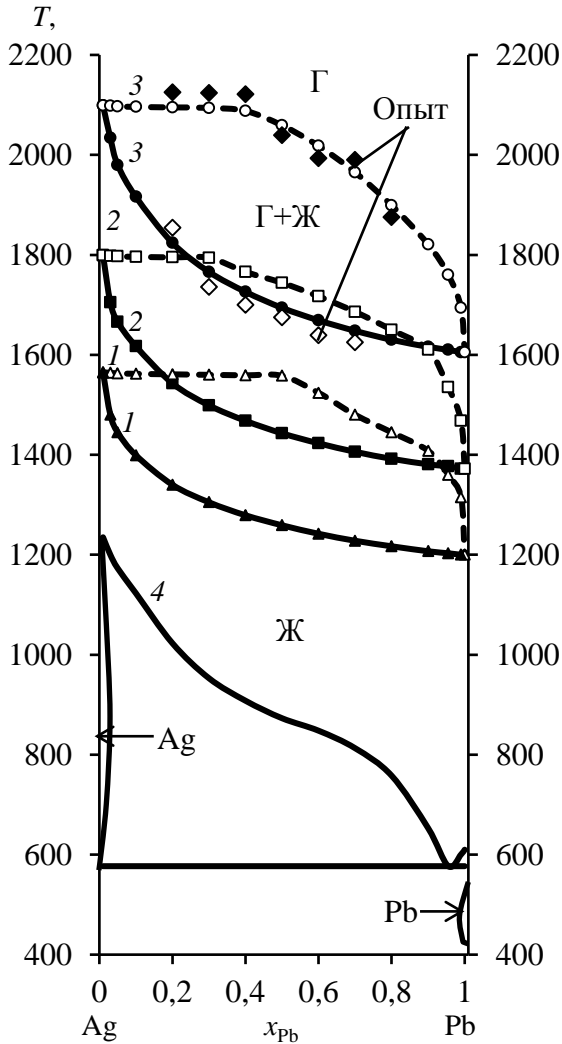


Рис.3. Фазовые диаграммы "Т-х" для Pb-Ag при P , Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3); 98000 (4)

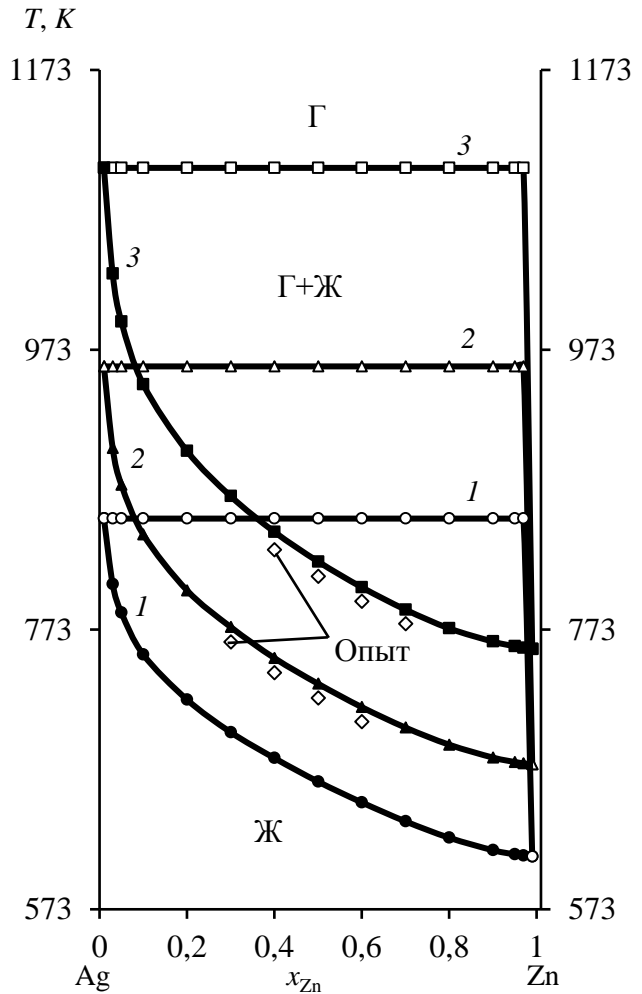


Рис.4. Фазовые диаграммы "Т-х" для Zn-Ag при P , Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3)

Анализ « P - x » диаграмм на примере сплава Pb-Zn (рис.2) показывает, что содержание менее летучего компонента в газовой фазе (y_{Pb} , мол. доля) возрастает при увеличении его содержания в сплаве ($x_{Pb} = 0,99-0,9999$ мол. доля) и снижении давления газовой фазы (P_g) при фиксированной температуре в интервале 873–1273 K: $y_{Pb} \cdot 10^{-3} = 0,129-179,43$ при $P_g = 1768-0,097$ Па. Полученные расчетным путем данные по температуре и давлению в бинарных системах подтверждены соответствующими экспериментальными значениями, представленными на рис. 1–4 (сноска «Опыт»).

Определены термодинамические параметры систем Pb-Zn, Ag-Pb, Ag-Zn в диапазонах температур 823–1773 K, для поверхностного слоя при фазовом переходе «жидкость–газ», которые существенно зависят от состава сплавов ($x_{Me} = 0,1-0,9$ мол. доля) и температуры процесса: молярная избыточная энергия Гиббса $-G_m^E = 0,16-1,36$ кДж/моль; энтальпия $\pm H_m^E = 0,09-5,69$ кДж/моль; энтропия $\pm S_m^E = 0,035-5,35$ Дж/моль·K. Невысокие

значения молярной избыточной энергии Гиббса $-G_m^E \leq 1,36$ кДж/моль в расплаве обусловлены низкими величинами межатомного взаимодействия компонентов $i-j$ и $j-i$ сплавов в жидком состоянии, э-в: $-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) = -(0,012-0,072)$; $-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) = (0,014-0,041)$. Отрицательные и положительные значения H_m^E свидетельствуют об экзо- и эндотермическом характере процесса дистилляции компонентов сплавов, соответственно.

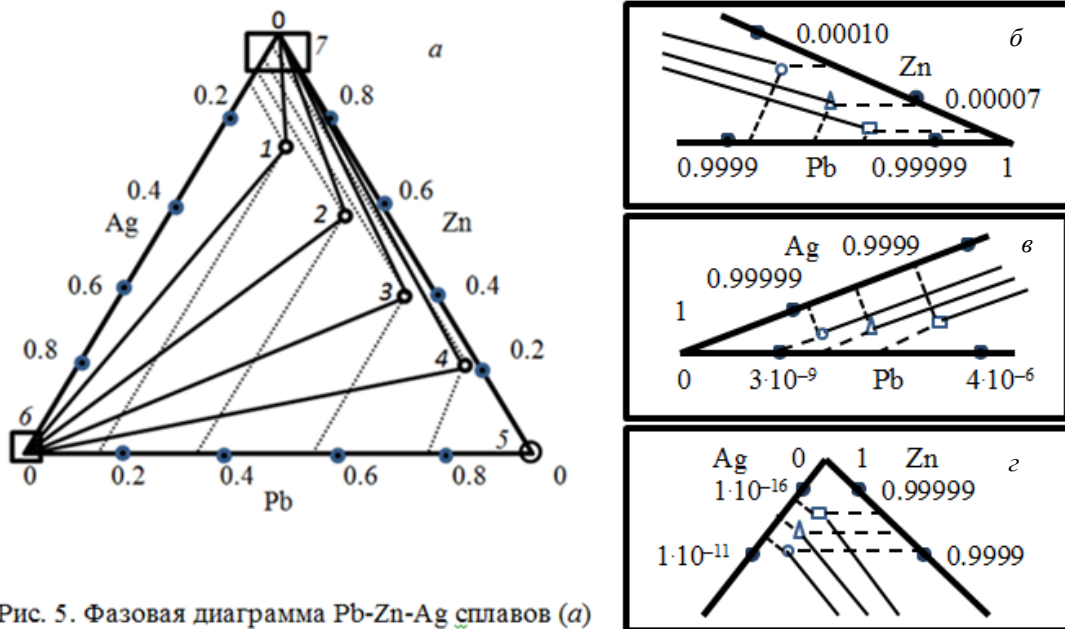


Рис. 5. Фазовая диаграмма Pb-Zn-Ag сплавов (а) и содержание компонентов в жидкой (1–5, б) и газовой (6е, 7з) фазах

Анализ диаграмм тройного сплава Pb-Zn-Ag переменного состава (рис.5) показал, что содержание трудно возгоняемых свинца и серебра в составе конденсата цинка ($y_{Zn} > 0,9999$ мол. доля) снижается с уменьшением исходного содержания металлов (x_{Me} , мол. доля) в сплаве ($x_{Pb} = 0,75-0,20$; $x_{Ag} = 0,09-0,03$) и равновесной температуры при падении давления (133–1,33 Па): $y_{Pb} = (31,9-2,22) \cdot 10^{-7}$, $y_{Ag} = (103-0,29) \cdot 10^{-13}$ при $T_{liq} = 847-665$ K в системе $x_{Pb/Zn/Ag} = 0,75/0,16/0,09$.

Рассчитаны термодинамические параметры ($-\Delta G$, кДж/моль) процесса испарения компонентов сплава Pb-Zn-Ag на примере состава 0,75-0,16-0,09 при $T = 873-1673$ K: 2,14–4,1 (Pb); 14,2–26,99 (Zn); 17,91–34,43 (Ag).

Процесс испарения металлов из Pb-Zn-Ag сплава в диапазоне температур 1073–1473 K соответствует реакции первого порядка, например, для $x_{Pb/Zn/Ag} = 0,75/0,16/0,09$ при $T = 1073$ K и $P = 13,3$ Па $\ln w_{Zn} = -5,361 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 0,261$; $\ln w_{Pb} = -1,462 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 1,609$; $\ln w_{Ag} = -3,507 \cdot 10^{-10}(S/V)t - 3,5066$. Константа испарения металлов k_{Me} (коэффициент общего массопереноса) определяется из наклона линейной зависимости $\ln w(t) - (S/V)t$, где $S/V = h^{-1}$ величина, обратная глубине расплава (рис.6).

Значения кажущейся константы скорости первого порядка при возгонке металлов из расплава зависят от температуры, давления и химического состава сплава, например: в диапазоне 1073–1473 K ($P = 13$ Па; $x_{Pb/Zn/Ag} = 0,20/0,77/0,03$) значения k_{Me} , м·сек⁻¹ остаются

практически постоянными для Zn ($\sim 5 \cdot 10^{-7}$), но возрастают для Pb ($(1,46-2,15) \cdot 10^{-7}$) и Ag ($(0,35-3,63) \cdot 10^{-9}$).

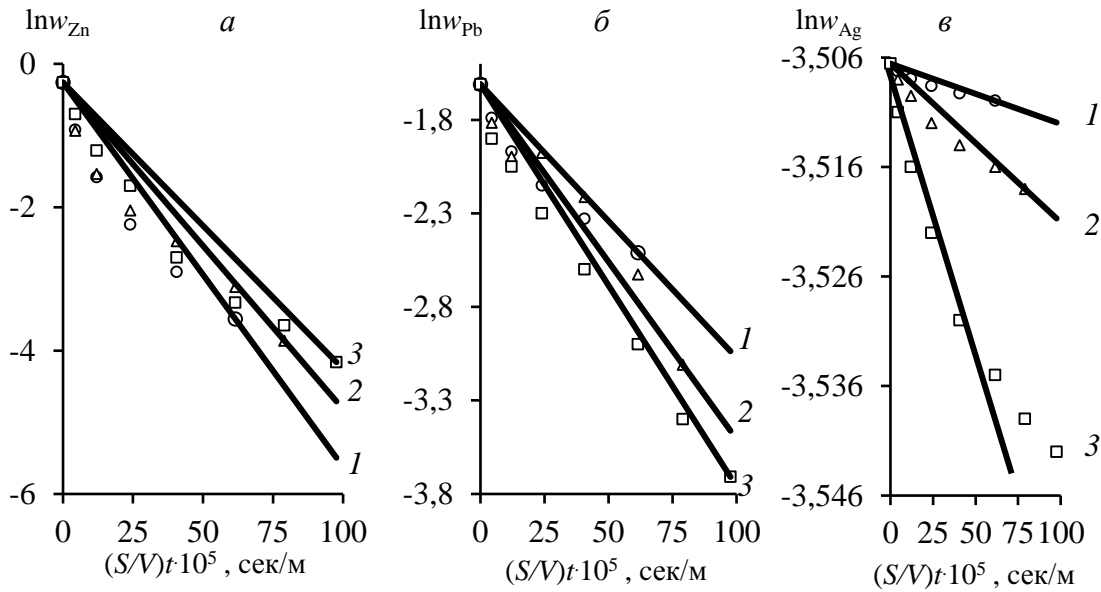


Рис. 6. Зависимость $\ln w_{Me} - (S/V)t$ для Zn (а), Pb (б), Ag (в) в сплаве Zn-Pb-Ag (0,77-0,20-0,03) при давлении 13,3 Па и температуре. K : 1073 (1); 1273 (2); 1473 (3)

Линейные зависимости $\ln k_{Me} - 1/T$ (рис.7) показывают, что влияние температуры на величину коэффициента скорости испарения металлов усиливается от Zn к Ag. Абсолютная величина кажущейся энергии активации металлов составила (E , кДж/моль): 12,68 Pb; 76,77 Ag.

Выявленные значения констант скорости возгонки компонентов сплавов Zn-Pb-Ag позволяют оценочно определить основные параметры технологического оборудования, необходимого для осуществления процесса

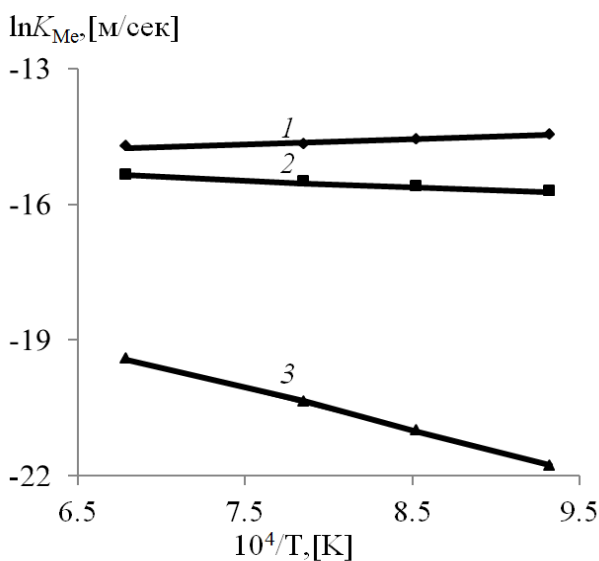


Рис. 7. Зависимость $\ln k_{Me} - 1/T$ для цинка (1), свинца (2), серебра (3) в сплаве Zn-Pb-Ag (0,77-0,20-0,03) при давлении 13,3 Па

последовательного разделения Zn, Pb и Ag. Например из сплава Zn-Pb-Ag состава, мол. %: 77-20-3 опытные данные получены при значении глубины расплава $h = 0,007$ м; для площади расплава 1 м^2 объем расплава составит $0,007 \text{ м}^3$ с массой 61 кг. За промежуток времени 1 час при $T = 1073 \text{ K}$ и $P = 13,3 \text{ Па}$ будет извлечено из расплава 57,8 % (18,7 кг) цинка; 35,6 % (9,5 кг) свинца и 0,2 % (0,005 кг) серебра.

В четвертой главе «Исследование основных закономерностей переработки Sb-Pb-Sn съемов (шлаков) от рафинирования свинца» для

бинарных сплавов Pb-Sb/Pb-Sn/ Sb-Sn в интервалах температур 823–1073 K рассчитаны давления насыщенного пара для Pb/Sb/Sn 0,01–7,146/3,95–273,66/3,32·10⁻⁹–8,12·10⁻⁵. Высокие значения коэффициентов разделения $\log\beta_{Sb/Pb} = 1,5\text{--}2,6$; $\log\beta_{Pb/Sn} = 4,9\text{--}6,7$; $\log\beta_{Sb/Sn} = 6,26\text{--}9,44$ создают теоретические предпосылки для селективного выделения вначале сурьмы, а затем и свинца, вакуумной дистилляцией, когда Sb и Pb обогащаются в газовой фазе ($\beta_{Sb,Pb} > 1$), а Sn – в жидкой ($\beta_{Sn} < 1$).

Анализ « T - x » диаграмм сплавов Pb-Sn (рис.8), Sb-Sn (рис.9) показывает, что содержание менее летучего компонента в газовой фазе (y_{Sn}) возрастает при увеличении его количества в сплаве ($x_{Sn} = 0,99\text{--}0,9999$) и росте равновесной температуры «расплав–газ» (T_{liq}) при повышении давления (1,33–133 Па): $y_{Sn} \cdot 10^{-3} = 550\text{--}998,91$ при $T_{liq} = 1478\text{--}1883\text{K}$ в системе Pb-Sn; $y_{Sn} \cdot 10^{-3} = 0,065\text{--}949,83$ при $T_{liq} = 1075\text{--}1878\text{K}$ в системе Sb-Sn.

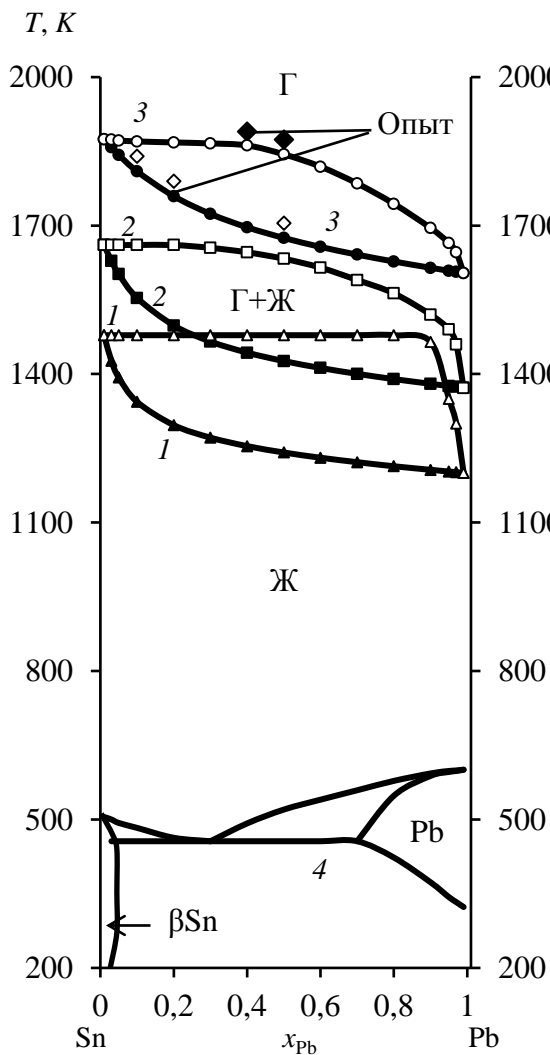


Рис. 8. Фазовые диаграммы " T - x " для Pb-Sn при P , Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3) 98000 (4)

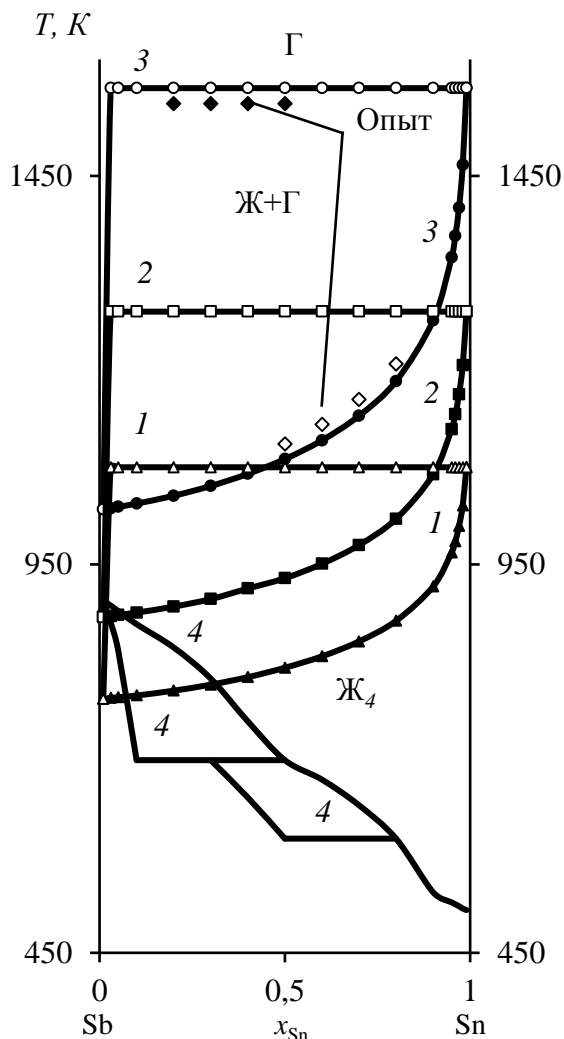


Рис. 9. Фазовые диаграммы " T - x " для Sb-Sn при P , Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3); 98000 (4)

Определены термодинамические параметры систем Pb-Sn, Sb-Sn в диапазонах исследованных температур для поверхностного слоя при фазовом переходе «жидкость–газ», которые существенно зависят от состава сплавов

($x_{Me} = 0,1-0,9$ мол. доля) и температуры процесса: молярная избыточная энергия Гиббса $-G_m^E = 0,15-2,1$ кДж/моль, невысокие значения которой обусловлены низкими величинами параметров в расплаве, э-в: $-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) = 0,0039-0,0097$; $-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) = 0,0070-0,0196$.

Рассчитаны термодинамические параметры процесса испарения компонентов сплава Pb-Sb-Sn переменного состава 0,7–0,125/0,05–0,125/0,15–0,75 при $T = 873-1673$ K: $-\Delta G$, кДж/моль: 13,8–42,6 (Pb); 2,6–29,0 (Sb); 2,1–26,4 (Sn).

Процесс испарения металлов из Sb-Pb-Sn сплава в диапазоне температур 823–1073 K соответствует реакции первого порядка, например, для $x_{Sb/Pb/Sn} = 0,125/0,125/0,75$ при $T = 973$ K и $P = 13,3$ Па $\ln w_{Sb} = -7,221 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,092$; $\ln w_{Pb} = -2,561 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 2,082$; $\ln w_{Sn} = -1,442 \cdot 10^{-9}(S/V)t - 0,2877$.

Значения кажущейся константы скорости первого порядка при возгонке металлов из расплава зависят от температуры, давления и химического состава сплава: в диапазоне 823–1073 K ($P = 13,3$ Па; $x_{Sb/Pb/Sn} = 0,125/0,125/0,75$) значения k_{Me} , м·сек⁻¹ возрастают для Sb $(2,85-13,83) \cdot 10^{-7}$, Pb $(0,95-4,83) \cdot 10^{-7}$ и Sn $(5,32-27,77) \cdot 10^{-10}$; в интервале 133–1,33 Па ($T = 1073$ K) значения k_{Me} , м·сек⁻¹ также возрастают для Sb $(4,82-39,67) \cdot 10^{-7}$, Pb $(1,86-13,24) \cdot 10^{-7}$ и Sn $(2,04-8,44) \cdot 10^{-9}$. При увеличении мол. доли металлов в сплаве 0,125–0,7 Sb; 0,05–0,15 Pb; 0,15–0,75 Sn ($T = 1073$ K; $P = 13,3$ Па) значения k_{Me} линейно возрастают для трудно возгоняемого олова $(0,68-2,78) \cdot 10^{-9}$ и имеют экстремальную зависимость для легко возгоняемых сурьмы и свинца с максимальными значениями $k_{Sb} = 18,61 \cdot 10^{-7}$ м·сек⁻¹ при $x_{Sb} = 30$ мол. % и $k_{Pb} = 4,83 \cdot 10^{-7}$ м·сек⁻¹ при $x_{Pb} = 12,5$ мол. % (рис. 10).

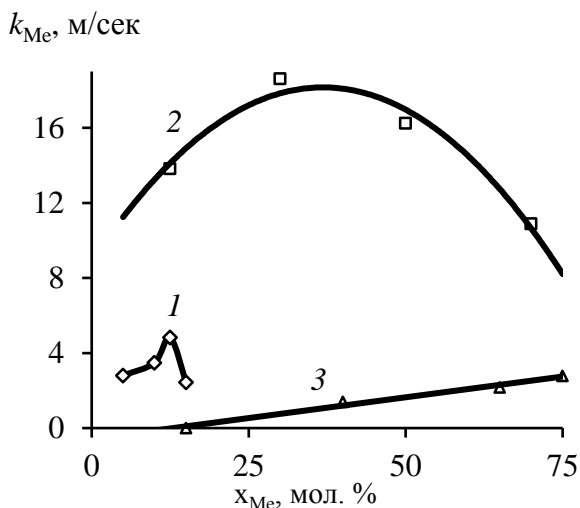


Рис. 10. Зависимость константы скорости испарения металлов от содержания Me в сплаве: 1 – $k_{Pb} \cdot 10^{-7}$; 2 – $k_{Sb} \cdot 10^{-7}$; 3 – $k_{Sn} \cdot 10^{-9}$;

Линейные зависимости $\ln k_{Me} - 1/T$ показывают, что влияние температуры на величину коэффициента скорости испарения металлов усиливается от Sb к Sn. Величина кажущейся энергии активации испарения (E , кДж/моль) металлов составила 46,39 Sb; 47,80 Pb; 48,56 Sn. Близкие значения энергии активации свидетельствуют о преобладании единого диффузионного механизма процесса испарения металлов из состава сплавов.

Полученные данные по кинетике испарения позволяют прогнозировать скорость возгонки примесей при выборе промышленного оборудования. Например, при переработке сплава Sb-Pb-Sn состава, мол. %: 12,5-12,5-75,0 при $T = 1073$ K и $P = 13,3$ Па с 1 м² расплава ($m = 56,2$ кг; $h = 0,007$ м) в

течение часа можно извлечь ~99,9 % (6,6 кг) сурьмы; 42,2 % (4,7 кг) свинца и 0,26 % (0,1 кг) олова. Для переработки 1 т исходного материала с площадью расплава ~18 м² потребуется ~1 час для удаления сурьмы и ~2,4 час для отгонки свинца; потери олова составят ~0,62 % от исходного количества в сплаве. При рабочей площади расплава 1,82 м² индукционной электропечи СКБ-6087 потребуется ~24 час для отгонки примесей из 1 т исходного сплава. Для увеличения производительности используемого оборудования возможно увеличить температуру возгонки, например, до 1373 К. В этом случае для отгонки сурьмы и свинца из 1 т исходного Sb-Pb-Sn сплава потребуется 6 час работы печи СКБ-6087; потери олова составят ~2 % от исходного количества в сплаве.

В *пятой главе* приведены результаты укрупненно-лабораторных и полупромышленных опытов по переработке свинецсодержащих продуктов для составления материального баланса вакуумной дистилляции. В частности, навески серебристой пены (СП) достигали ~1,1 кг при следующих параметрах процесса с предварительной (или без) ликвацией свинца: $T = 973\text{--}1473\text{ K}$; $P = 0,8\text{--}98000\text{ Па}$; $\tau = 2\text{--}42\text{ час}$. По результатам проведенных исследований предложена принципиальная схема переработки СП (рис. 11).

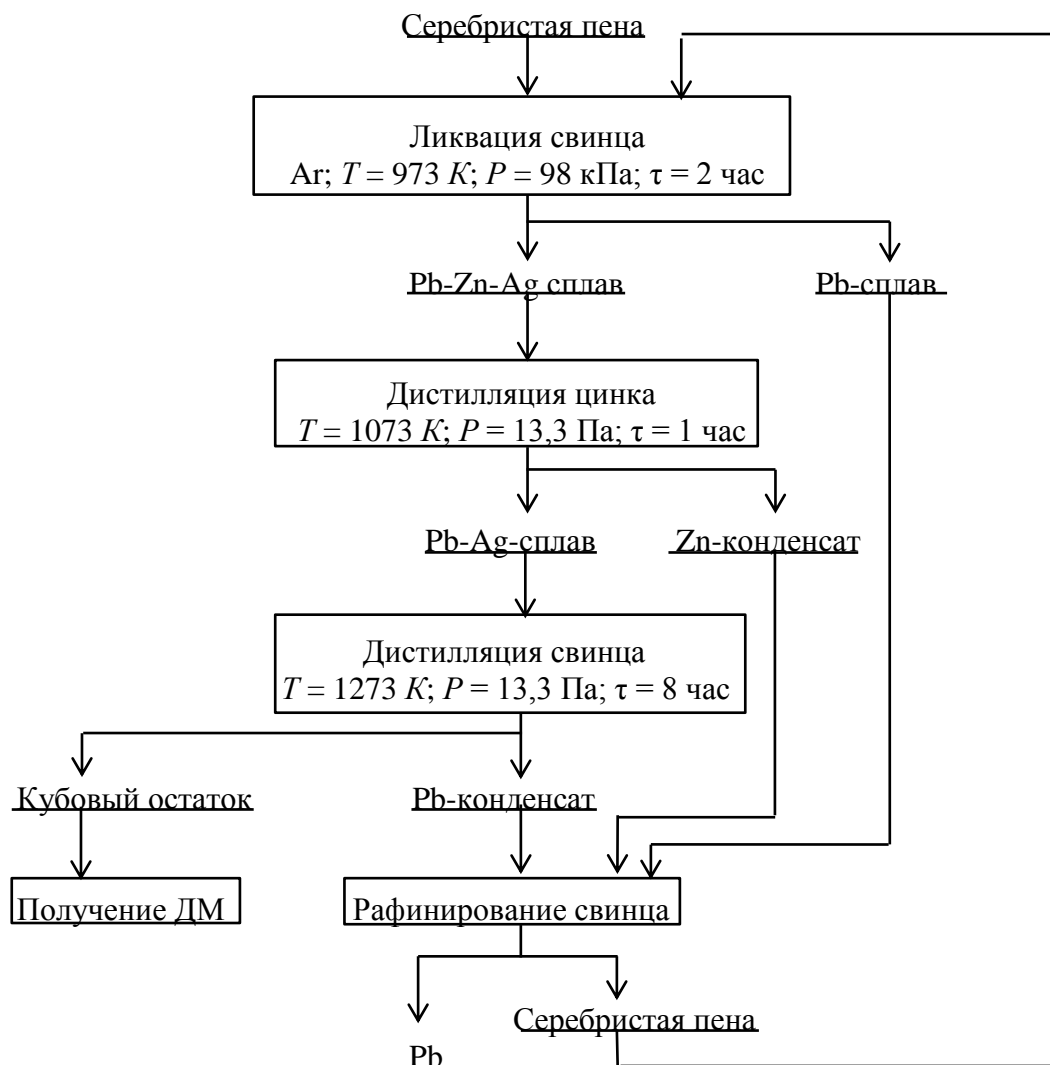


Рис. 11. Принципиальная схема переработки серебристой пены

Опробование технологической схемы показало:

– снижение остаточного давления в системе менее 13,3 Па не приводит к существенным изменениям показателей вакуумной дистилляции СП;

– ликвация серебристой пены с получением черного свинца (~42 % от исходного количества Pb в СП) состава, %: 99 Pb; 0,68 Zn; 0,056 Ag, и ликвированного Pb-Zn-Ag-сплава состава, %: 76,39 Pb; 16,56 Zn; 6,25 Ag, возможна в течение 2 час в атмосфере инертного газа (Ar), при атмосферном давлении и температуре $973 \pm 10 \text{ K}$; температура процесса слива черного свинца $653 \pm 10 \text{ K}$;

– количественная возгонка цинка в конденсат состава, %: 0,14 Pb; 99,8 Zn; 0,006 Ag, из ликвированного Pb-Zn-Ag сплава с получением Pb-Ag сплава состава, %: 91,69 Pb; 0,24 Zn; 7,51 Ag, происходит при температуре не более 1073 K в течение 1 часа, об окончании процесса свидетельствует скачок давления в системе до $P = 200\text{--}250 \text{ Па}$;

– количественная возгонка свинца в конденсат состава, %: 99,07 Pb; 0,16 Zn; 0,07 Ag из Pb-Ag сплава с получением кубового остатка ДМ состава, %: 0,47 Pb; 0,01 Zn; 79,68 Ag, оптимальна при температуре не более 1273 K ;

– выявленные значения скорости возгона металлов ($v \cdot 10^4, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$: 19–24 Zn; 6,5–8,5 Pb; 0,006–0,007 Ag) могут

быть учтены при проектировании оборудования для вакуумной дистилляции СП.

Несмотря на разработку и успешное опробование технологии, её реализация в настоящее время в промышленном масштабе на предприятиях УГМК нецелесообразна, ввиду наличия медного передела и возможности загрузки Ag-пены на конвертирование, что не приводит к снижению извлечения драгметаллов (99,37 % Ag; 99,77 % Au) и обуславливает отсутствие капитальных затрат в оборудование и технологию ликвации и вакуумной дистилляции.

В этой связи целесообразнее применение метода возгонки к оловосодержащим промпродуктам. В филиале ПСЦМ АО «Уралэлектромедь» вывод олова и сурьмы из технологии получения свинца осуществляют, на первом этапе, через окислительное рафинирование свинца обезмеженного (рис. 12, табл.).



Рис. 12. Концептуальная схема производства олова и его сплавов

Таблица. Распределение элементов при окислительном рафинировании

Сырье, промпродукт / Операция	Содержание, % / Распределение, %			
	Sn	Sb	As	Pb
Плавка на Рb-черновой				
Поступило (т/год):				
Окислы оловянистые (1577,2)	21,3/100	4,5/100	2,6/100	60/100
Получено (т/год):				
Свинец черновой (797)	2,78/5,77	4,31/41,93	0,45/7,53	89/75
Концентрат оловянный (1279)	20,71/78,98	3,45/61,72	2,88/88,52	20/10,51
Пыль (112,6)	2,8/0,95	0,9/1,41	3,6/9,82	36/5,38
Переработка концентрата оловянного				
Поступило (т/год):				
Концентрат оловянный (1279)	20,71/100	3,45/100	2,88/100	20/100
Получено (т/год):				
Сплав Sn-содержащий (404,2)	55,7/85	10,0/91,47	5,1/56,12	19,2/97,1
Промпродукт шлако-штейновый (769)	5,17/15	0,49/8,49	2,1/43,88	0,3/2,88
Вакуумная дистилляция сплава Sn-содержащего				
Поступило (т/год):				
Сплав Sn-содержащий (404,2)	55,7/100	10,0/100	5,1/100	19,2/100
Получено (т/год):				
Дистиллят As (21,3)	0,6/0,1	3,4/1,5	31,7/35,1	37,6/10,3
Дистиллят Sb-Pb (153,2)	3,1/2,1	24,6/81,9	5,41/43,0	44,9/88,6
Sn черновое (237,4)	94,5/99,6	0,8/3,9	0,03/0,3	0,4/1,1

Вначале расплав разогревают до $\sim 560^{\circ}\text{C}$ в рафинировочном котле, в ходе процесса температура изменяется в пределах $540\text{--}860^{\circ}\text{C}$. Затем на котел устанавливают устройство ОХ-800 продувки расплава смесью кислорода и сжатого воздуха в соотношении $30/50\text{ м}^3/\text{час}$. Продувку осуществляют в течение 1 часа с интервалом $2\text{--}2,5$ часа. Цель окислительного рафинирования – получение богатых окислов с содержанием сурьмы и олова не менее 20 %. В начале окисления на поверхности ванны свинца скапливается Sn-плав, затем образуется Sb-As плав. При исходном содержании в свинце сурьмы и олова $3,54\text{--}3,85\%$ получают богатые оловянные окислы с содержанием олова $20\text{--}30\%$; переход олова в окислы составляет $76\text{--}80\%$ от их общего количества. На втором этапе выведенные оксиды плавят в коротко-барабанных печах (КБП) для получения чернового свинца с минимальным содержанием примесей и шлако-штейнового продукта, богатого по олову и пригодного для дальнейшей переработки (или реализации), в составе шихты, %: 60 Sn-окислы; 24 кальцинированная сода; 14,8 песок; 1,2 коксик. В результате плавки получен черновой свинец высокого качества ($96,4\%$ Pb) в количестве $99,3\%$ от исходного содержания металла и промпродукт шлако-штейновый (ППШШ), содержащий $\sim 21\%$ Sn. После окончания процесса из печи выпускают расплав: сливают черновой свинец и ППШШ, который охлаждают и измельчают. Технологии рафинирования свинца и плавки окислов отработаны в промышленности и реализованы в филиале ПСЦМ.

До недавнего времени ППШШ успешно реализовывался в качестве Sn-содержащего материала, однако представлялось целесообразным увеличить прибыль за счет повышения содержания олова в более чистых по металлу товарных продуктах. Для этого проведены испытания по переработке ППШШ переплавкой в руднотермической печи (РТП) в составе шихты состава, %: 85 ППШШ; 15 коксовая мелочь. В результате получены: 1) шлак РТП, мас. %: 0,3–0,4, Pb; 5,2–6,8 Sn; 0,5–0,8 Sb; 1,3–2,1 As; 2) Sn-Pb-сплав, мас.%: 18,2–19,2 Pb; 55,7–56,1 Sn; 10,0–14,6 Sb; 5,1–6,9 As. Для последующего разделения компонентов Sn-Pb-сплава и получения черного олова ($\text{Sn} \geq 90\%$) опробована вакуумная дистилляция которая может корректироваться по значениям температуры и давления в системе, в зависимости от требований, предъявляемых к составу продуктов возгонки (рис. 13).

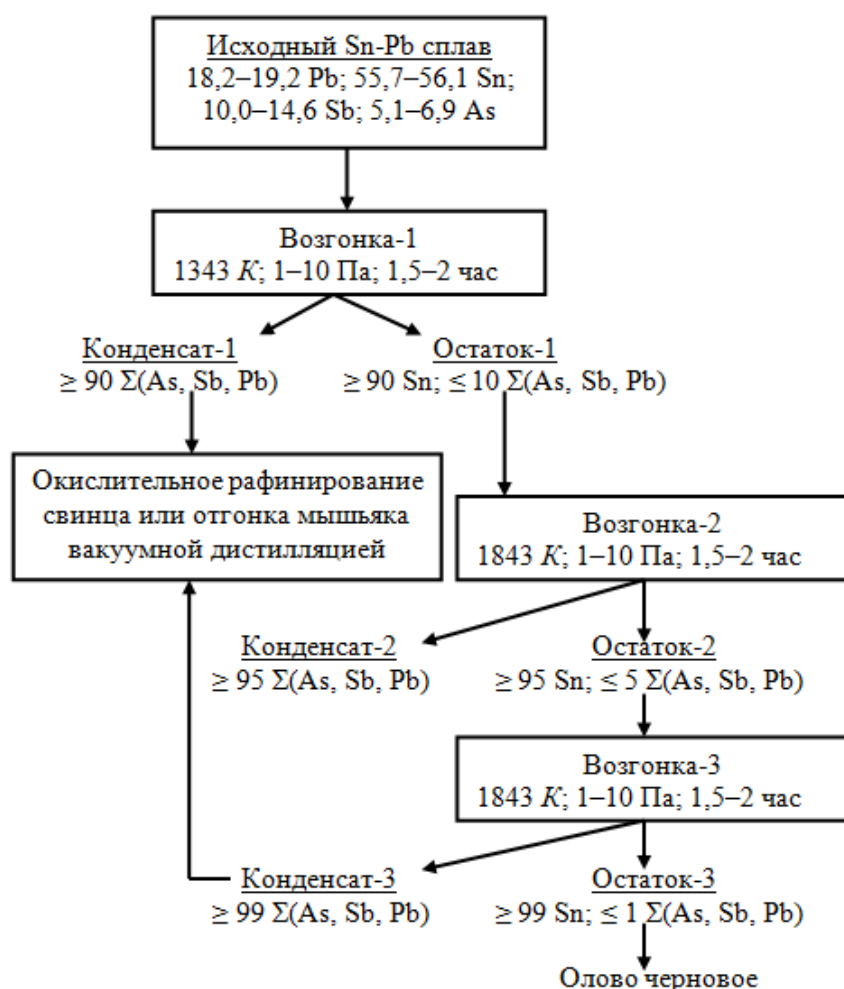


Рис. 13. Принципиальная (возможная) схема вакуумной дистилляции Sn-Pb-сплава

Экономическая эффективность переработки Pb-содержащего сырья с использованием вакуумной дистилляции Pb-Sn-сплава обусловлена получением более чистого и, следовательно, более дорогого продукта – олово черновое, несмотря на дополнительные затраты (~70 млн. руб) на комплекс оборудования вакуумной дистилляции по возгонке примесей.

Прирост дополнительной прибыли в варианте с получением олова черного в количестве ~ 310 т/год, в сравнении с вариантом реализации Sn-сплава, составляет ~ 87 млн. руб/год, что обеспечит окупаемость капитальных затрат в течение года. Таким образом, выполненные расчеты показывают экономическую привлекательность предложенной технологии получения черного олова методом вакуумной дистилляции, что подтверждено соответствующими актами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для бинарных сплавов Pb-Zn, Pb-Ag, Zn-Ag, Sb-Sn, Sb-Pb, Sn-Pb в интервалах температур 823–1773 K рассчитаны давления насыщенного пара (p^* , Па) для Zn ($1,55 \cdot 10^3$ – $1,76 \cdot 10^6$); Pb ($6 \cdot 10^{-2}$ – $4,91 \cdot 10^3$); Ag ($6,74 \cdot 10^{-3}$ – $8,75 \cdot 10^2$), Sb ($3,95$ – $2,74 \cdot 10^2$); Sn ($3,32 \cdot 10^{-9}$ – $8,12 \cdot 10^{-5}$). Высокие значения коэффициентов разделения $\log \beta_{Zn/Pb} = 2,47$ – $4,55$; $\log \beta_{Pb/Ag} = 1,37$ – $3,5$; $\log \beta_{Zn/Ag} = 6,2$ – $10,1$; $\log \beta_{Sb/Sn} = 6,26$ – $9,44$; $\log \beta_{Sb/Pb} = 1,5$ – $2,59$; $\log \beta_{Pb/Sn} = 4,87$ – $6,75$ создают теоретические предпосылки для селективного выделения вначале цинка и сурьмы, а затем свинца, вакуумной дистилляцией, когда цинк, сурьма и свинец последовательно обогащаются в газовой фазе ($\beta_{Zn,Sb,Pb} > 1$), а серебро и олово – в жидкой ($\beta_{Ag,Sn} < 1$).

2. На основе объемной модели молекулярного взаимодействия *MIVM* (*molecular interaction volume model*) в интервалах температур 823–1773 K рассчитаны коэффициенты активности меньше ($\gamma_{Me} = 0,06$ – $0,999$) и больше единицы ($\gamma_{Me} = 1,002$ – $1,474$), что соответствует отрицательному и положительному отклонению от идеальности при содержании компонентов $x_{Me} = 0,01$ – $0,99$ мол. доля в бинарных сплавах.

3. Анализ « T - x » диаграмм бинарных сплавов показывает, что содержание менее летучего компонента в газовой фазе (y_{Me2}) возрастает при увеличении его содержания в сплаве ($x_{Me2} = 0,99$ – $0,9999$ мол. доля) и росте равновесной температуры «расплав–газ» (T_{liq}) при повышении давления ($1,33$ – 133 Па), например, $y_{Sn} \cdot 10^{-3}$: 550–998,9 при $T_{liq} = 1478$ – 1883 K для Pb–Sn.

4. По диаграммам « P - x » бинарных сплавов, дополняющих « T - x » диаграммы, можно определить содержание менее летучего компонента в газовой фазе (y_{Me2}), которое возрастает при увеличении его содержания в сплаве ($x_{Me2} = 0,99$ – $0,9999$ мол. доля) и снижении давления газовой фазы (P_g) при фиксированной температуре (1273 K), например, $y_{Sn} \cdot 10^{-3} = 33,68$ – $776,15$ при $P_g \cdot 10^{-5} = 238,7$ – $10,46$ Па для Pb–Sn.

5. Из диаграмм тройного сплава Sb-Pb-Sn переменного состава следует, что содержание трудно возгоняемых свинца и олова в составе конденсата сурьмы ($y_{Sb} > 0,9999$ мол. доля) снижается с уменьшением исходного содержания металлов (x_{Me} , мол. доля) в сплаве ($x_{Pb} = 0,15$ – $0,05$, $x_{Sn} = 0,75$ – $0,15$) и равновесной температуры при падении давления (133–1,33 Па), например, в системе $x_{Sb/Pb/Sn} = 0,7/0,15/0,15$: $y_{Pb} = (9,7$ – $0,98) \cdot 10^{-5}$, $y_{Sn} = (38$ – $0,07) \cdot 10^{-9}$ при $T_{liq} = 1046$ – 791 K.

6. Процесс испарения металлов из Pb-Zn-Ag и Sb-Pb-Sn сплавов в диапазоне исследованных температур соответствует реакции первого порядка, например, для $x_{\text{Pb/Zn/Ag}} = 0,75/0,16/0,09$ мол. доля при $T = 1073 \text{ K}$ и $P = 13,3 \text{ Па}$ $\ln w_{\text{Zn}} = -5,36 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 0,26$; $\ln w_{\text{Pb}} = -1,46 \cdot 10^{-7}(S/V)t - 1,61$; $\ln w_{\text{Ag}} = -3,51 \cdot 10^{-10}(S/V)t - 3,51$.

7. Значения кажущейся константы скорости первого порядка при возгонке металлов из расплава Zn-Pb-Ag зависят от температуры, давления и химического состава сплава: в диапазоне $1073\text{--}1473 \text{ K}$ ($P = 13,3 \text{ Па}$; $x_{\text{Pb/Zn/Ag}} = 0,20/0,77/0,03$ мол. доля) значения k_{Me} , м·сек^{-1} практически постоянны для Zn ($\sim 5 \cdot 10^{-7}$), но возрастают для Pb ($1,46\text{--}2,15 \cdot 10^{-7}$) и Ag ($0,35\text{--}3,63 \cdot 10^{-9}$); в интервале $P = 133\text{--}1,33 \text{ Па}$ ($T = 1073 \text{ K}$) значения k_{Me} , м·сек^{-1} не изменяются для Zn ($\sim 5 \cdot 10^{-7}$) и возрастают для Pb ($1,34\text{--}1,58 \cdot 10^{-7}$) и Ag ($0,43\text{--}0,81 \cdot 10^{-9}$).

8. Для системы Sb-Pb-Sn значения кажущейся константы скорости первого порядка при возгонке металлов из расплава (k_{Me} , м·сек^{-1}) возрастают для Sb, Pb, Sn: $5,32 \cdot 10^{-10}\text{--}1,38 \cdot 10^{-6}$; в интервале $133\text{--}1,33 \text{ Па}$ ($T = 1073 \text{ K}$); $(1,86\text{--}39,67) \cdot 10^{-7}$ при увеличении доли металлов $0,125\text{--}0,7 \text{ Sb}$; $0,05\text{--}0,15 \text{ Pb}$; $0,15\text{--}0,75 \text{ Sn}$ ($T = 1073 \text{ K}$; $P = 13,3 \text{ Па}$).

9. Разработана технология переработки серебристой пены, включающая ликвацию Ag-пены в течение 2 час в атмосфере инертного газа (Ar), при нормальном давлении и температуре $700 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ с получением черного свинца ($\sim 42 \%$ от исходного количества Pb) и Pb-Zn-Ag сплава с последующей его вакуумной дистилляцией. Рассчитана адекватная математическая модель процесса последовательной возгонки цинка и свинца из состава серебристой пены. В настоящее время реализация технологии вакуумной дистилляции ликвированного свинца в промышленном масштабе на предприятиях УГМК нецелесообразна, ввиду наличия медного передела и возможности загрузки пены на конвертирование, что не приводит к снижению извлечения драгметаллов ($99,37 \%$ Ag; $99,77 \%$ Au) и обуславливает отсутствие необходимости капитальных затрат в оборудование и технологию ликвации и вакуумной дистилляции.

10. Отработана в промышленном масштабе схема окислительного рафинирования Pb-содержащих материалов от сурьмы и олова с получением товарного продукта свинцово-оловянного сплава ($50\text{--}70 \%$ Sn; $10\text{--}30 \%$ Pb; ост As, Sb, примеси). При проведении опытно-промышленных испытаний получены исходные данные для расчета экономической эффективности переработки Pb-Sn сплава с использованием вакуумной дистилляции до олова черного ($95\text{--}98\%$ Sn), по сравнению с реализацией Sn-сплава (шлака). Показано, что дополнительная прибыль при получении $\sim 310 \text{ т/год}$ олова черного составит $\sim 87 \text{ млн. руб / год}$. Имеются акты промышленных испытаний и расчеты, подтверждающие экономическую эффективность получения черного олова в результате вакуумной дистилляции металлов-примесей.

Направления дальнейшей разработки темы исследования

1. Исследование влияния металлов-примесей (Fe, Cu, Bi, As) на химический состав продуктов вакуумной дистилляции сплавов.
2. Влияние аппаратного оформления на показатели процесса вакуумной дистилляции металлических сплавов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК:

1. Королев А. А. Фазовые равновесия в системе Pb–Ag при пирометаллургической возгонке / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2017. – № 2. – С. 22–33 (0,70 п.л./0,35 п.л.).
2. Королев А. А. Переработка серебристой пены вакуумной дистилляцией / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев, Е. С. Филатов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2017. – № 4. – С. 21–29 (0,52 п.л./0,26 п.л.) (Scopus, Chemical Abstracts).
3. Королев А. А. Фазовые равновесия для Pb-Zn-Ag сплава при вакуумной дистилляции / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Расплавы. – 2017. – № 5. – С. 435–450 (1,0 п.л./0,5 п.л.) (Scopus).
4. Королев А. А. Равновесные системы «газ–жидкость» для сплава Pb-Sb при вакуумной дистилляции / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. «Машиностроение, материаловедение». – 2017. – № 3. – С. 75–99 (1,45 п.л./0,72 п.л.).
5. Королев А. А. Равновесные системы газ-жидкость для сплава Sb-Ag при вакуумной дистилляции / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Обработка металлов (Технология. Оборудование. Инструменты). – 2017. – Т. 77. – № 4. – С. 68–83 (1,45 п.л./0,72 п.л.).
6. Королев А.А. Кинетика испарения металлов из Zn-Pb-Ag сплава при вакуумной перегонке / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2017. – № 10 (205). – С. 146–152 (0,48 п.л./0,24 п.л.).
7. Королев А. А. Кинетика испарения металлов из Sb-Pb-Ag сплава при вакуумной перегонке / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17. – № 4. – С. 101–109 (0,52 п.л./0,26 п.л.).
8. Королев А. А. Фазовые равновесия в системе Pb–Zn при вакуумной дистилляции / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2017. – Т. 15. – № 4. – С. 19–30 (0,78 п.л./0,39 п.л.).

9. Королев А. А. Кинетика испарения металлов из Sb-Pb-Sn сплава при вакуумной перегонке / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. «Машиностроение, материаловедение». – 2017. – Т. 19. – № 4. – С. 61–74 (0,8 п.л./0,4 п.л.).

10. Королев А. А. Переработка сурьмянисто-оловянных концентратов вакуумной дистилляцией / А. А. Королев, Г. И. Мальцев, К. Л. Тимофеев, В. Г. Лобанов // Обработка металлов (Технология. Оборудование. Инструменты). – 2018. – Т. 20. – № 1. – С. 6–21 (1,04 п.л./0,52 п.л.).

11. Королев А. А. Фазовые равновесия для Pb-Sb-Sn сплава при вакуумной дистилляции / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Технические науки». – 2018. – № 1(57). – С. 128–141 (0,86 п.л./0,43 п.л.).

12. Королев А. А. Переработка Zn-Pb-Ag сплавов вакуумной дистилляцией / А. А. Королев, Г. И. Мальцев, К. Л. Тимофеев, В. Г. Лобанов, Е. С. Филатов, В. М. Ивенко // Расплавы. – 2018. – № 2(1). – С. 235–246 (0,74 п.л./0,37 п.л.).

13. Королев А. А. Фазовые равновесия для сплава Pb-Sb-Ag при вакуумной дистилляции / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Металлы. – 2018. – № 3. – С. 57–67 (0,7 п.л./0,35 п.л.) (Scopus).

14. Королев А. А. Равновесные фазовые диаграммы сплава Zn-Ag / А. А. Королев, Г. И. Мальцев, К. Л. Тимофеев, В. Г. Лобанов // Обработка металлов (Технология. Оборудование. Инструменты). – 2018. – Т. 20. – № 3. – С. 72–84 (0,86 п.л./0,43 п.л.).

15. Королев А. А. Переработка сплава Sb-Pb-Ag методом дистилляции / А. А. Королев, Г. И. Мальцев, К. Л. Тимофеев, В. Г. Лобанов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2018. – № 6. – С. 20–30 (0,68 п.л./0,34 п.л.) (Scopus, Chemical Abstracts).

Монография:

16. Королев Алексей. Вакуумная дистилляция полиметаллических сплавов / Алексей Королев, Геннадий Мальцев, Сергей Краюхин. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. ISBN: 978-620-2-06977-9. – 2017. – 241 с (17,32 п.л./8,66 п.л.).

Другие публикации:

17. Королев А. А. Прогнозирование состава продуктов при возгонке Pb-Zn-Ag сплава / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Материалы VII Уральского горнопромышленного форума «Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья» – Екатеринбург: УГГУ, 2017. – С. 104–111 (0,52 п.л./0,26 п.л.).

18. Королев А. А. Переработка свинецсодержащих сплавов возгонкой / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Труды III Международной научно-технической конференции «Пром-Инжиниринг». 2017 – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2017 – С. 1–5 (0,26 п.л./0,13 п.л.).

19. Королев А. А. Расчет фазовых равновесий «жидкость–газ» сплава Pb–Ag при вакуумной дистилляции / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», V Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов». – Екатеринбург: УрО РАН, 2017. – С. 360–365 (0,42 п.л./0,21 п.л.).

20. Королев А. А. Переработка концентрата сурьмяно-оловянного вакуумной дистилляцией / А. А. Королев, К. Л. Тимофеев, Г. И. Мальцев // Сборник «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Материалы XXIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады. – Екатеринбург: УГГУ, 2018. – С. 168–174 (0,52 п.л./0,26 п.л.).

21. Королев А. А. Разделение металлов в системе Pb–Ag при пирометаллургической возгонке / А. А. Королев, Г. И. Мальцев, К. Л. Тимофеев // Металлургия цветных металлов. Материалы IV международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С. И. Кузнецова, 30 ноября–01 декабря 2018 г. – Екатеринбург: УрФУ, 2018. – С. 114–118 (0,34 п.л./0,17 п.л.).