

УДК661.85:669.053:66.048.1–982

**РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ Pb–Ag
ПРИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ВОЗГОНКЕ**

А.А. Королев, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев

Акционерное общество «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия,

e-mail:mgi@elem.ru

Вакуумная перегонка считается одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов. Она имеет ряд преимуществ, таких как относительно низкое потребление энергии, короткий производственный цикл, высокую рентабельность, отсутствие подлежащих утилизации отходов, по сравнению с традиционными методами, например, пирометаллургической переработкой и электролизом. Равновесные фазовые диаграммы «жидкость–газ» (*vaporliquid equilibrium – VLE*), включая зависимости состава от температуры ($T-x$) и давления ($p-x$) рассчитаны для Pb–Ag сплава при вакуумной перегонке на основе модели *VLE* и молекулярной модели объемного взаимодействия (*molecular interaction volumemodell – MIVM*). Объективные *VLE* зависимости важны для выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения в вакуумной перегонке. Определение термодинамических характеристик из экспериментальных данных занимает много времени и требует значительных финансовых затрат. Следовательно, теоретический расчет является альтернативным и эффективным способом получения информации о термодинамических свойствах сплавов, особенно для многокомпонентных систем.

Необходимые для расчета параметры Pb–Ag сплава даны в табл. 1, где γ_i^∞ и γ_j^∞ – коэффициенты активности компонентов i и j в бесконечно разбавленных растворах; B_{ij} и B_{ji} – показатели, учитывающие потенциальные энергии парного взаимодействия $i-j, j-i, i-i, j-j$ систем; Z_i и Z_j – координационные числа; P_i^* и P_j^* – давление насыщенных паров чистых компонентов ($\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D$); $V_{m(i,j)}$ – молекулярный объем компонентов; T – температура

Значения $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$ сплава Pb-Ag

i -сплав	T, K	γ_{Pb}^∞	γ_{Ag}^∞	B_{Pb-Ag}	B_{Ag-Pb}	Z_{Pb}	Z_{Ag}
Pb-Ag	1300	1,101	1,53	0,5974	1,4450	8,91	10,61
Компонент	A	B	C	D	$V_m = f(T), \text{ см}^3/\text{моль}$		
Pb	-10130	-0,985	-	11,6	$19,4[1 + 1,24 \cdot 10^{-4}(T-600)]$		
Ag	-14400	-0,85	-	11,7	$11,6[1 + 0,98 \cdot 10^{-4}(T-234)]$		

Для построения « T - x » диаграммы бинарной системы i - j используют интерактивный алгоритм различных значений x_i для определенной температуры до тех пор, пока сумма парциальных давлений становится равной внешнему давлению. Подставляя соответствующие величины коэффициентов активности компонентов (γ_{Pb}, γ_{Ag}), а также p_{Pb}^* и p_{Ag}^* при различных температурах в уравнения (1)–(3):

$$x_i + x_j = 1, \quad y_i + y_j = 1, \tag{1}$$

$$x_i = \frac{p - p_j^* \gamma_j}{p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j}, \tag{2}$$

$$y_i = \frac{p_i^* \gamma_i x_i}{p}, \tag{3}$$

получаем « T - x » фазовую диаграмму сплава Pb-Ag (рис. 1).

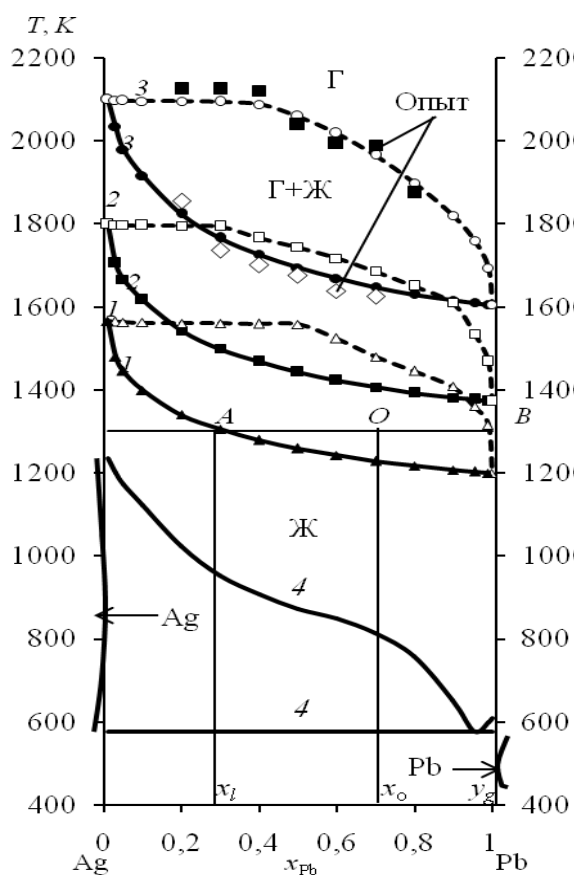


Рис.1. Фазовые диаграммы « T - x » с $P, \text{ Па}$: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3);

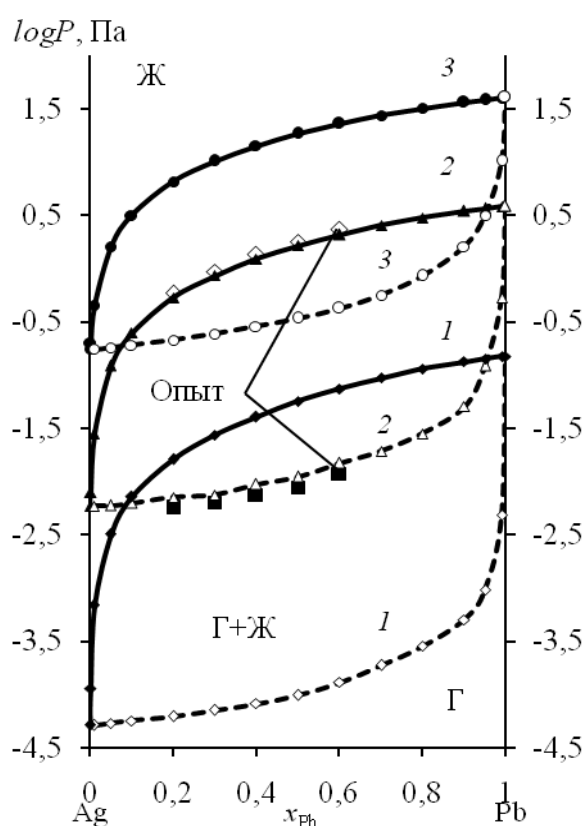


Рис.2. Фазовые диаграммы « P - x » при T, K : 1073 (1); 1273 (2); 1473 (3)

Из рис. 1 следует, что диапазон температур жидкой и газовой фаз уменьшается по мере снижения давления в системе, что указывает на благоприятное влияние низкого давления на разделение Рв и Аг. Например, для получения конденсата свинца ($Pb \sim 0,999$) и, соответственно, остатка серебра ($Ag \sim 0,999$) при $P = 13,3$ Па температура не должна превышать ~ 1420 К. Содержание Аг, остающегося в жидкой фазе, при $P \leq 13,33$ Па и $T \leq 1420$ К, выше, чем при $P \leq 133,3$ Па и $T \leq 1605$ К, что свидетельствует о том, что чем ниже давление, тем выше эффективность возгонки при соответствующей температуре. Кроме того, с помощью «Т-х» фазовых диаграмм можно анализировать протекание дистилляции, например, при $P = 133,3/13,3/1,33$ Па для сплавов с $x_{Pb} \leq 0,3/0,35/0,5$ минимальная температура процесса должна быть не менее 2100/1800/1565 К. По мере увеличения содержания свинца в сплаве $x_{Pb} \geq 0,3-0,5$ температура возгонки компонентов снижается до минимальных значений 1605–1200 К при заданных величинах давления $P = 133-1,33$ Па, обеспечивая максимальное содержание свинца и серебра в возгонах и остатках, соответственно. Вычислены средние отклонения: относительное ($S_i = 1,4$ %) и квадратичное ($S_i^* = 7,5$ К), между рассчитанными и экспериментальными значениями температур.

Для фазовых диаграмм VLE может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. Предполагая, что мольная доля Рв в сырье сплава $x_0 = 0,7$, соответствующая температура перегонки 1300 К и давление 1,33 Па, по правилу «рычага» может быть построена линия связи АВ на «Т-х» диаграмме (рис. 1), где кривые жидкости и пара пересекаются в точке А и В, соответственно. Когда система достигает равновесия, составы А и В равняются x_l и y_g , соответственно. По правилу рычага можно получить:

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{y_g - x_0}{x_0 - x_l} = \frac{|OB|}{|OA|} = \frac{1 - 0,7}{0,7 - 0,3} = \frac{0,3}{0,4},$$

где $n_l = 0,3$ и $n_g = 0,4$ – количество вещества в остатках и возгонах; $|OB|$ и $|OA|$ длина соответствующих отрезков на линии АВ. Если общее количество молей вещества исходного сплава n , то $n = n_l + n_g$:

$$n_l = \frac{y_g - x_0}{y_g - x_l} n = \frac{|OB|}{|AB|} n = \frac{0,3}{0,7} n = 0,43n,$$

$$n_g = \frac{x_0 - x_l}{y_g - x_l} n = \frac{|OA|}{|AB|} n = \frac{0,4}{0,7} n = 0,57n.$$

Расчет диаграмм «Р-х» похож на построение «Т-х» диаграмм (рис. 2). После предварительного расчета значений γ_{Pb} , γ_{Ag} для серии величин x_{Pb} при заданной температуре системы и давления насыщенных паров p_{Pb}^* и p_{Ag}^* при той же температуре, определяют

давление p системы, соответственно, для серий x_{Pb} , x_{Ag} , γ_{Pb} , γ_{Ag} , p_{Pb}^* и p_{Ag}^* , основанных на уравнении (4):

$$p = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j x_j = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j (1 - x_i), \quad (4)$$

после чего получают y_{Pb} из уравнения (3). Фазовую диаграмму « $P-x$ » используют для анализа компонентов получаемых продуктов в зависимости от температуры и давления в процессе вакуумной перегонки, если режим дистилляции выбирается на основе VLE диаграмм, исходя из требуемого содержания металлов в дистилляте и остатке. Например, « $P-x$ » кривые при 1273 К, где давление колеблется от 0,006 до 4 Па, указывают на то, что возгоны и остаток достигают высокой степени разделения: при $P = 0,53-3,84$ Па содержание Pb в конденсате и, соответственно, Ag в остатке 0,99–0,999; при $P = (6-8) \cdot 10^{-3}$ Па количество Ag в остатке и, соответственно, Pb в возгоне 0,9999–0,999. Полученные результаты дополняют ранее полученные данные из « $T-x$ » диаграмм Pb–Ag сплава.

Рассчитанные термодинамические параметры Pb–Ag сплава для диапазона исследованных температур представлены в табл. 2. Молярная избыточная энергия Гиббса G_m^E для границы раздела «жидкость–газ» смеси $i-j$ характеризует величину удерживания вещества в поверхностном слое при фазовом переходе, которая существенно зависит от состава Pb–Ag сплава и температуры процесса. Энтальпия поверхностного слоя или избыточная внутренняя энергия (H_m^E) складывается из энергии Гиббса и теплоты образования поверхности (TS_m^E), где S_m^E – энтропия, представляющая собой скрытую теплоту образования единицы площади поверхности (связанная энергия) в необратимом изотермическом процессе при температуре T . Отрицательные значения H_m^E свидетельствуют об экзотермическом характере процесса дистилляции компонентов Pb–Ag сплава.

Таблица 2

Рассчитанные значения G_m^E сплава Pb–Ag

T, K	$G_m^E, Дж/моль$								
	x_{Pb}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1073	-	-	10,233	64,36	135,31	211,75	275,22	296,32	228,82
1173	60,28	134,65	219,99	310,85	398,49	469,44	503,37	470,03	324,51
1273	133,07	267,23	398,01	518,48	618,4	682,85	690,53	611,1	401,44
1373	195,97	381,17	550,08	694,71	803,72	861,35	845,8	727,13	464,14
1473	250,55	479,54	680,69	845,19	961	1012	975,76	823,5	515,81
1573	298,05	564,79	793,34	974,33	1095	1139	1085	904,18	558,76
1673	339,55	638,99	890,99	1086	1211	1249	1178	972,3	594,78
1773	375,71	703,38	975,4	1182	1309	1341	1257	1030	624,88
$-H_m^E, Дж/М$	532,6	932,5	1371,1	1529,6	1532,4	1386	1106,8	731,41	323,15
$S_m^E, Дж/М·К$	0,5219	0,9405	1,3604	1,5735	1,6507	1,5859	1,3761	1,0265	0,5533

Относительно невысокие значения молярной избыточной энергии Гиббса $G_m^E \leq 1,34$ кДж/моль в расплаве обусловлены низкими величинами межатомного взаимодействия компонентов i - j Pb-Ag сплава в жидком состоянии, э-в: $-(\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}) = -0,058$; $-(\epsilon_{ii} - \epsilon_{jj}) = 0,041$, что на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе.

УДК 669.054.83, 669.536.23, 669.778.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТВАЛЬНЫХ ПИРИТНЫХ ХВОСТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕДНО-МЫШЬЯКОВЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПЫЛЕЙ

А.А. Ковязин¹, К.А. Каримов², К.Л. Тимофеев¹, С.С. Набойченко²

¹Исследовательский центр, АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

²Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

В настоящий момент при производстве меди, образуется большое количество пылей стадии плавки на штейн, с повышенным содержанием мышьяка. Одним из способов удаления мышьяка из пыли, является сернокислотное выщелачивание [1,2,3], однако при такой переработке образуются растворы содержащие: медь, цинк, мышьяк, железо. В данной работе рассмотрены варианты использования пиритных хвостов для автоклавной переработки образующихся растворов. В результате операции обогащения медных и медно-цинковых руд, образуется большое количество отходов флотации – пиритных хвостов. В настоящий момент на обогатительных фабриках Уральского региона не выделяют пиритный концентрат в отдельный продукт, по причине отсутствия рынков сбыта данного товара. В отвалах обогатительных фабрик накоплено огромное количество данного техногенного сырья. На сегодняшний день отсутствует экономически целесообразная технология переработки текущих и лежалых пиритных хвостов. Однако данный техногенный вид сырья кроме пирита, содержит медь, цинк, а также золото и серебро [4]. Предложена схема вовлечения пиритных хвостов на стадию автоклавной переработки медно-мышьяковых растворов, получаемых сернокислым выщелачиванием металлургических пылей. В составе таких растворов присутствуют медь, мышьяк, цинк, железо. Состав продуктов переработки представлен в таблице. Эксперименты проводили на растворе выщелачивания (фильтрат) и промывном растворе, полученных в результате сернокислого выщелачивания пыли печи Ванюкова ($t = 60-70^\circ\text{C}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{исх}} = 50-70$ г/дм³, $\tau = 1$ ч, Т:Ж = 1:4). Использованы лежалые пиритные хвосты ОАО Святогор г. Красноуральск.