

ПЕРЕРАБОТКА СЕРЕБРИСТОЙ ПЕНЫ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

© 2017 г. А.А. Королев, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев, Е.С. Филатов

АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.

Статья поступила в редакцию 02.02.17 г., доработана и подписана в печать 04.04.17 г.

При очистке от примесей свинец обрабатывают цинком, образующим с драгоценными металлами тугоплавкие интерметаллические не растворимые в основном металле соединения – серебристую пену (СП). Выполнены лабораторные исследования по переработке СП, содержащей, %: 78–80 Pb, 15–17 Zn, 3–5 Ag, 0,0001–0,002 Au, методом вакуумной дистилляции ($t = 800\div 1200$ °C, $P = 10^{-1}\div 10^{-3}$ мм рт. ст., $\tau = 2\div 42$ ч) с целью разделения цинка, свинца и драгоценных металлов. При $t \sim 800$ °C, $P = 10^{-1}$ мм рт. ст. получен цинковый конденсат состава, %: 99,85 Zn, 0,14 Pb. При $t \sim 1000$ °C, $P = 9\cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. выделены концентраты цинка-свинца (15,7 Zn, 83,6 Pb, 0,02 Ag), свинца (86–87 Pb, 0,4–2,8 Zn, 0,04–0,12 Ag), серебра (50–67 Ag, 0,1–5,3 Pb, 0,04–0,2 Zn), а при $t \sim 1200$ °C, $P = 6,5\cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. – концентраты свинца (91–97 Pb, 0,6–1,7 Zn, 0,01–1,2 Ag) и серебра (92 Ag, 1,4 Pb, 0,1 Zn). Показано, что увеличение глубины вакуума в системе более 0,1 мм рт. ст. не приводит к существенным изменениям показателей процесса вакуумной дистилляции серебристой пены. Количественная возгонка цинка происходит при температуре не более 800 °C в течение 1 ч. Об окончании процесса свидетельствует скачок давления в системе до $P = 1,5\div 2,0$ мм рт. ст. Ликвация СП с получением черного свинца (~42 % от исходного количества Pb) и серебристой пены ликвированной (СПЛ) состава, %: 76,39 Pb, 16,56 Zn, 6,254 Ag, возможна в течение 2 ч в атмосфере инертного газа (Ar) при $t = 700\pm 10$ °C без вакуума. Температура процесса слива свинца составляет 380 ± 10 °C. Количественная возгонка свинца и цинка из СПЛ оптимальна (>99 %) при $t \leq 1000$ °C в течение 12 ч. Одновременно из нее же извлекается ~20 % серебра от исходного количества в СП. Определены значения скорости возгона цинка (800 °C), свинца и серебра (1000 °C), которые составили (расчет/опыт) $\nu \cdot 10^{-4}$, г/(см²·с): 19,13/24,05 Zn, 6,25/8,6 Pb, 0,0068/0,0065 Ag. Полученные значения ν могут быть использованы при проектировании оборудования для вакуумной дистилляции серебристой пены.

Ключевые слова: серебристая пена, вакуумная дистилляция, цинк, свинец, серебро.

Королев А.А. – гл. инженер АО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1). E-mail: A.Korolev@elem.ru.

Краюхин С.А. – канд. техн. наук, начальник Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь». E-mail: S.Krauhin@elem.ru.

Мальцев Г.И. – докт. техн. наук, ст. науч. сотр., гл. специалист ИЦ АО «Уралэлектромедь». E-mail: mgi@elem.ru.

Филатов Е.С. – докт. техн. наук, ст. науч. сотр., вед. специалист ИЦ АО «Уралэлектромедь». E-mail: e.filatov@ihite.uran.ru.

Для цитирования: Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И., Филатов Е.С. Переработка серебристой пены вакуумной дистилляцией // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 4. С. 21–29.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-4-21-29.

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

Silver crust processing by vacuum distillation

When cleaned from impurities lead is treated with zinc reacting with precious metals to form refractory intermetallics that are not soluble in the base metal – a silver crust (SC). The laboratory studies for processing of SC containing, %: 78–80 Pb; 15–17 Zn; 3–5 Ag; 0,0001–0,002 Au by vacuum distillation ($t = 800\div 1200$ °C, $P = 10^{-1}\div 10^{-3}$ mm Hg; $\tau = 2\div 42$ h) to separate zinc, lead and precious metals. At $t \sim 800$ °C, $P = 10^{-1}$ mm Hg, zinc condensate was obtained containing, %: 99,85 Zn, 0,14 Pb. At $t \sim 1000$ °C, $P = 9\cdot 10^{-3}$ mm Hg, zinc-lead concentrate (15,7 Zn; 83,6 Pb; 0,02 Ag), lead concentrate (86–87 Pb; 0,4–2,8 Zn; 0,04–0,12 Ag), silver concentrate (50–67 Ag; 0,1–5,3 Pb, 0,04–0,2 Zn). At $t \sim 1200$ °C, $P = 6,5\cdot 10^{-3}$ mm Hg, lead concentrate (91–97 Pb, 0,6–1,7 Zn; 0,01–1,2 Ag) and silver concentrate (92 Ag, 1,4 Pb, 0,1 Zn) were obtained. It is shown that the degree of vacuum in the system increased up to over 0,1 mm Hg causes no significant changes in the indicators of silver crust vacuum distillation. Quantitative sublimation of zinc takes place at a temperature not exceeding 800 °C for 1 h. The end of the process is indicated by a pressure surge in the system up to $P = 1,5\div 2,0$ mm Hg. SC liquation producing crude lead (~42 % of the original quantity of Pb) and liquated silver crust (LSC) containing, %: 76,39 Pb; 16,56 Zn; 6,254 Ag, is possible for 2 h in an inert gas atmosphere (Ar) at $t = 700\pm 10$ °C without vacuum. Temperature of lead draining is 380 ± 10 °C. Quantitative sublimation of lead and zinc from LSC is optimal (>99 %) at $t \leq 1000$ °C for

12 h, At the same time ~20 % silver of the original quantity in SC is extracted from the composition. Velocities of zinc (800 °C), lead and silver (1000 °C) sublimation are identified (calculation/experience) and equal to $v \cdot 10^{-4}$ g/(cm²·s): 19,13/24,05 Zn; 6,25/8,6 Pb; 0,0068/0,0065 Ag. These v values can be used to design the equipment for vacuum distillation of silver crust.

Keywords: silver crust, vacuum distillation, zinc, lead, silver.

Korolev A.A. – Chief engineer, JSC «Uralelectromed» (624091, Russia, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Uspenskiy av., 1). E-mail: A.Korolev@elem.ru.

Krayukhin S.A. – Cand. Sci. (Eng.), Head of Research center of JSC «Uralelectromed». E-mail: S.Krayukhin@elem.ru.

Maltsev G.I. – Dr. Sci. (Eng.), Senior scientific officer, Chief specialist, Research center of JSC «Uralelectromed». E-mail: mgi@elem.ru.

Filatov E.S. – Dr. Sci. (Eng.), Senior scientific officer, Leading specialist, Research center of JSC «Uralelectromed». E-mail: a.filatov@ihte.uran.ru.

Citation: Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I., Filatov E.S. Pererabotka cerebristoi peny vakuumnoi distillyatsiei. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 4. P. 21–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-4-21-29.

Введение

Металлургическое производство свинца предусматривает несколько основных стадий:

- подготовка шихты;
- восстановительная плавка;
- последовательное удаление примесей — меди, сурьмы, мышьяка, олова, серебра, висмута, кальция, магния и цинка [1–9].

Обессеребрение обычно проводится путем обработки свинца цинком, который ограниченно растворим в свинце и не взаимодействует с ним. Драгоценные металлы (ДМ) из чернового свинца взаимодействуют с цинком с формированием тугоплавких интерметаллических соединений $AuZn_3$ и $AgZn_3$, почти не растворимых в свинце. Как более легкие, эти соединения всплывают на поверхность, образуя серебристую пену (СП) [10–17].

При дистилляции СП цинк отгоняется, свинец при купеляции переходит в глет (PbO), а ДМ, остающиеся в купели (сплав Доре), направляются на аффинаж. Переработка купеляционного глета в шахтной или сократительной плавке связана со значительными потерями свинца и ДМ, требует практически таких же затрат, как и выплавка свинца из исходного сырья. В связи с этим актуальным является вопрос о создании экологически безопасной, технологически эффективной и экономически выгодной высокопроизводительной схемы по переработке серебристой пены методом вакуумной дистилляции [18–25] с получением товарных концентратов цинка, свинца и драгоценных металлов.

Целью работы является оценка принципиальной возможности использования метода вакуумной дистилляции для переработки серебристой пены.

Методика исследований

Объектами исследований являлись:

- серебристая пена (СП) состава, мас. %: 78,58 Pb, 15,95 Zn, 0,47 Bi, 0,22 Cu, 0,36 Fe, 0,63 Te, 0,005 As, 0,008 Sb, 0,003 Sn, 0,006 Ni, 0,002 Al, 0,02 Ca, 0,01 Mg, 4,31 Ag, < 0,0001 Au;
- серебристая пена после ликвации свинца (СПЛ), мас. %: 76,39 Pb, 16,56 Zn, 0,404 Cu, 0,44 Bi, 0,577 Fe; 6,25 Ag, < 0,0002 Au.

Были изготовлены две лабораторные установки для проведения экспериментов с СП и СПЛ.

1. Первая установка состояла из вакуумирующей системы, нагревательной печи, системы регистрации температуры. Материал пробирки для размещения образцов СП и СПЛ (рис. 1) — нержавеющая сталь марки X18H10T. Конструкция пробирки позволяет регистрировать (сканировать) температуру по высоте и избежать потери массы образцов при дистилляции. Материал тигля — графит.

Методика сборки пробирки:

- в тигель насыпали навеску исходного материала и помещали на подставку, приваренную к нижнему доньшку контейнера с трубкой для откачки воздуха;
- приваривали верхнюю крышку;
- из системы откачивали воздух до необходимой величины остаточного давления;
- трубку для откачки воздуха заваривали;
- сборную конструкцию помещали в печь.

Далее проводили дистилляцию, варьируя температуру ($t = 800 \div 1200$ °C), степень разрежения ($P = 0,006 \div 1,0$ мм рт. ст.) и продолжительность процесса ($\tau = 2 \div 42$ ч). При выборе температурного интервала дистилляции исходных материалов исходили из известных температур возгона индивидуальных металлов при давлениях 98000 Па, или 735 мм рт.

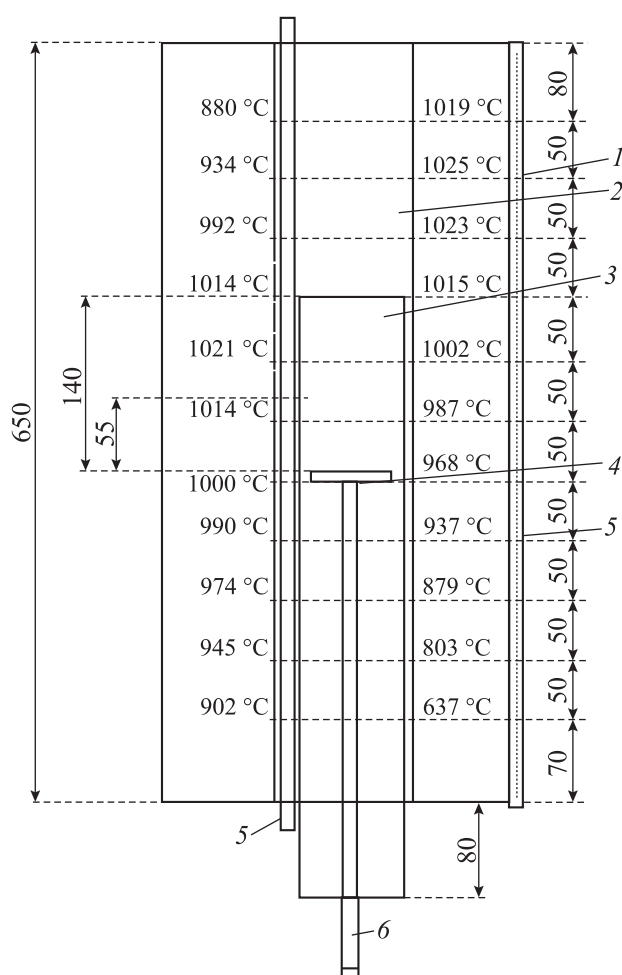


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для вакуумной дистилляции

1 — печь, 2 — герметичный контейнер, 3 — тигель с образцом, 4 — подставка для тигля, 5 — трубки для термопары, 6 — трубка для откачки воздуха

ст. (числитель) и 133 Па, или 1 мм рт. ст. (знаменатель), °С: 913/490 Zn, 1751/977 Pb, 2163/1330 Ag, 2847/1786 Au, 2788/1617 Cu. После проведения опыта систему охлаждали, пробирку разрезали, собирали возгоны и кубовый остаток, взвешивали полученные продукты и готовили пробы высверливанием огарка с разных сторон, которые анализировали следующими методами анализа: химическим, рентгенофазовым и спектральным эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой. По массам и составам исходных образцов, возгонов и кубового остатка рассчитывали материальный баланс процесса дистилляции металлов.

Для повышения эффективности разделения возгоняемых металлов ряд опытов выполнен после установки трех конденсаторов (1—3) с фиксированной температурой, °С: 820 (1), 670 (2), 470 (3).

В первом из них экран для газовой фазы отсутствовал, а второй и третий имели перегородки. На верхнем конце внутренней трубки (поз. 5, рис. 1) была установлена стеклянная ловушка для визуального обнаружения возможных возгонов.

2. Во второй установке для более четкого разграничения продуктов конденсации цинка и свинца, отделяемых от серебра в кубовом остатке, была изменена конструкция холодильника.

Контейнером служил горизонтально расположенный кварцевый стакан ($L = 1000$ мм, $d = 68$ мм), имеющий слабый наклон в сторону отгоняемых продуктов. Он содержал ряд защитных экранов и закрывался резиновой пробкой с трубкой для откачки воздуха. У дна стакана располагалась кювета (графит) с навеской исходного материала ~ 250 г.

Установлено дополнительное (перед основным) нагревательное устройство ($L = 200$ мм) с температурами 800—830 °С и 470—500 °С соответственно до и после выхода на режим основной печи ($t \geq 1050$ °С) для предотвращения преждевременной конденсации цинка и лучшего его отделения от свинца.

На краю печи, при охлаждении отогнанного свинца ниже температуры плавления, формировался компактный слиток ($L = \sim 120$ мм). Визуальное наблюдение позволило зафиксировать процессы появления возгонов цинка и формирования слоев свинца с фазовым распределением металла по температурным зонам.

Для снижения количества серебра, частично переходящего в Pb-продукт при дистилляции, было уменьшено содержание свинца в исходной СП за счет ликвации. Для этого навеску СП при атмосферном давлении прогрели до 700 °С в среде аргона в течение 2 ч и охладили вместе с печью для разделения жидкой фазы свинца и твердой ликвированной серебристой пены (СПЛ).

Результаты и их обсуждение

Для отгонки цинка (табл. 1, обр. 1) навеску СП массой 388,2 г засыпали в кварцевую пробирку в форме лодочки ($S = 75$ см²) и включали нагрев.

Налет возгонов на стенках пробирки появился при $t \approx 550$ °С и $P = 0,1$ мм рт. ст., после чего через 0,5 ч температура возросла до 750 °С. Давление в интервале $t = 700 \div 750$ °С увеличилось до 2 мм рт. ст., что связано с окончанием возгона цинка и началом выделения в газовую фазу примесных элементов, а затем в течение 5—10 мин оно верну-

Таблица 1

Параметры процессов разделения компонентов интерметаллидов

№ обр.	Материал, среда	m, г	Продукт	m		t, °C	P, мм рт. ст.	τ, ч	Извлечено из материала, %		
				г	%				Zn	Pb	Ag
1	СП	388,2	Возгоны	35,9	9,3	805	0,1	2	57,9	0,007	0,0004
			Остаток	352,3	90,7						
2	СП	81,7	Возгоны	29,3	35,9	1000	0,008	3,5	99,59	25,3	0,35
			Остаток	52,4	64,1						
3	СП	90,7	Σ возгоны	89,7	98,9	1050	0,009	12	> 99,99	> 99,99	99,14
			Остаток	1,0	1,1						
4	СП	65,8	Σ возгоны	65,5	99,6	1200	0,006	8	> 99,99	> 99,99	> 99,99
			Остаток	0,3	0,4						
5	СП	264,5	Возгоны	254,2	96,1	1000	0,009	42	> 99,99	> 99,99	27,7
			Остаток	10,3	3,9						
6	СП + Ni-фольга	311,5	Zn-возгоны	35,2	11,3	1050	1,5	11	99,97	98,4	38,49
			Pb-возгоны	260,3	83,5						
			Ni-сплав	3,0	1,0						
			Остаток	13,0	4,2						
7	СП + Ag	1134	Pb-сплав	479	42,2	700	760	2	—	42,2	—
			СПЛ	655	57,8						
8	СПЛ	272,4	Возгоны	256,8	94,3	1000	0,010	24	99,96	99,9	39,74
			Остаток	15,6	5,7						
9	СП	250,3	Zn-возгоны	32,0	12,8	1050	1,0	12	99,99	99,98	21,9
			Pb-возгоны	214,3	85,6						
			Остаток	4,0	1,6						

лось к прежнему значению 0,1 мм рт. ст. Через 1 ч температура повысилась до 805 °C при неизменном давлении. Общая продолжительность процесса при $t \geq 550$ °C составила 2 ч. За это время получены кубовый остаток и возгоны — 352,3 г (90,7 %) и 35,9 г (9,3 %) (табл. 1 и 2).

Количество металлов, перешедших из исходного образца СП в состав возгонов, составило, %: 57,9 Zn, 0,007 Pb, 0,0004 Ag. Установлено, что возгоны по составу являются цинковым продуктом, поскольку температура не превышала 805 °C, однако степень извлечения металла из СП оказалась низкой вследствие недостаточной продолжительности процесса.

Для выявления оптимальных температуры и времени отгонки цинка взяли образец СП массой 81,7 г в кварцевой пробирке, который выдержива-

ли при $t = 1000$ °C и $P = 8 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в течение $\tau = 3,5$ ч (табл. 1, обр. 2). Получены кубовый остаток и возгоны: 52,4 г (64,1 %) и 29,3 г (35,9 %).

Количество металлов, перешедших из исходного образца СП в состав возгонов, составило, %: 99,59 Zn, 25,3 Pb, 0,35 Ag. Остальные металлы практически не возгоняются. Показано, что цинк количественно перешел в возгоны, свинец — частично, вместе с небольшим (менее 1 %) количеством серебра. На поверхности плава образовались дроссы в виде корочки в количестве ~2 % от массы плава, содержащие ~15 % железа. По-видимому, для увеличения степени отгонки свинца необходимо поднять температуру и продолжительность процесса вакуумной дистилляции СП.

В следующем опыте с массой образца СП 90,7 г в кварцевой пробирке при $t = 1050$ °C и $P =$

Таблица 2
Состав продуктов (%) разделения компонентов интерметаллидов

№ обр.	Продукт	Содержание, %						
		Zn	Pb	Ag	Au	Cu	Bi	Fe
1	Возгоны	99,85	0,14	<0,0002	<0,0001	<0,0002	<0,003	0,002
	Остаток	7,39	86,57	4,75	<0,0001	0,243	0,52	0,4
2	Возгоны	44,27	55,41	0,042	<0,0001	<0,0002	<0,003	<0,002
	Остаток	0,1	91,537	6,72	0,000156	0,344	0,733	0,566
3	Σ возгоны	16,12	79,45	4,31	<0,0001	<0,0001	0,33	<0,0001
	Остаток	0,034	0,2	3,345	2,516	19,977	0,017	59,423
	Zn-возгоны	15,694	83,61	0,019	<0,0002	0,002	0,331	0,218
	Pb-возгоны (1)	2,84	86,16	0,045	<0,0002	0,031	0,334	6,979
	Pb-возгоны (2)	0,428	87,51	0,124	<0,0002	0,023	0,692	7,344
	Ag-возгоны (1)	0,17	5,32	50,48	0,0238	0,105	0,006	29,058
	Ag-возгоны (2)	0,042	0,15	67,443	0,0185	0,1493	<0,003	21,193
4	Σ возгоны	16,02	78,92	4,327	<0,0001	0,219	0,47	0,0005
	Остаток	0,023	0,17	0,0325	1,15	0,467	0,01	84,5
	Pb-возгоны (1)	1,717	97,67	0,0085	<0,0001	0,003	0,48	0,036
	Pb-возгоны (2)	0,589	90,99	1,259	<0,0001	0,027	0,53	4,451
	Ag-возгоны	0,135	1,43	92,1351	<0,0001	1,175	<0,03	0,471
5	Возгоны	11,3	87,32	0,128	<0,0001	0,004	0,49	0,005
	Остаток	0,014	0,188	79,76	0,4582	6,75	0,047	9,93
6	Zn-возгоны	99,825	0,026	0,0121	<0,00008	0,0004	<0,04	0,003
	Pb-возгоны	<0,0002	99,33	0,1046	0,00011	0,005	0,44	0,007
	Ni-сплав	0,267	4,96	26,6883	0,04404	1,086	0,124	4,41
	Остаток	0,025	28,889	57,1594	0,2615	4,53	0,493	6,494
7	Pb-сплав	0,68	98,63	0,056	<0,0001	<0,0002	0,52	0,002
	СПЛ	16,56	76,39	6,254	<0,0002	0,404	0,44	0,577
8	Σ возгоны	12,97	84,31	2,72	0,0149	<0,0001	0,43	0,04
	Остаток	0,0915	1,4541	67,968	0,052	7,27	0,432	15,605
	Zn-возгоны (1)	83,94	13,99	0,1957	0,00046	0,014	0,117	<0,002
	Zn-возгоны (2)	28,56	65,797	0,0536	0,00015	0,009	0,091	<0,002
	Pb-возгоны (1)	5,819	82,969	0,0552	0,00014	0,036	0,091	6,859
	Pb-возгоны (2)	1,286	80,69	0,6582	0,00021	0,136	0,365	9,114
	Ag-возгоны	0,487	4,645	35,1875	0,0026	0,244	<0,03	46,03
9	Zn-возгоны	99,8	0,14	0,006	<0,0001	0,0006	<0,0004	<0,0001
	Pb-возгоны	0,163	99,071	0,069	0,0005	<0,0001	0,477	<0,0001
	Остаток	0,007	0,4655	79,681	0,037	6,34	0,01	10,78

= $9 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. увеличили время процесса до 12 ч (табл. 1, обр. 3). Полученные возгоны металлов по мере остывания локально конденсировались на разных участках внутренней и внешней трубок ав-

токлава, что дало возможность идентифицировать их как металлические конденсаты с индексом (1) и (2) соответственно (см. табл. 2). Установлено, что за 12 ч при $t = 1050$ °С исходная СП на ~99 % перешла

в возгоны вместе с цинком, свинцом и серебром. Кубовый остаток в основном составили, %: 59,4 Fe, 19,98 Cu, 2,52 Au. Индивидуальный Zn-конденсат не был получен, поскольку цинк возгонялся и конденсировался совместно со свинцом в соотношении $Zn/Pb = 15,7/83,6$, близком к исходному в СП (15,9/78,6). По мере возгонки свинца при переходе от Pb-конденсата (1) к Pb-конденсату(2) при стабильно высоком количестве свинца (86,2—87,5 %) снизилось содержание цинка (с 2,8 до 0,4 %) и увеличилось содержание серебра (с 0,045 до 0,124 %), поскольку при уменьшении концентрации $Pb < 30$ мас.% давления паров свинца и серебра становятся соизмеримы и отгонка последнего возрастает.

Пробу СП массой 65,77 г в кварцевой пробирке подвергли дистилляции при более высокой температуре ($t = 1200$ °С, $P = 6,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.), но с меньшей продолжительностью ($\tau = 8$ ч) (табл. 1, обр. 4). Количество цинка, свинца и серебра, перешедших из исходного образца СП в состав возгонов, составило более 99,99. Итак, за 8 ч при $t = 1200$ °С исходная СП на ~99,6 % перешла в состав возгонов вместе с металлами. Кубовый остаток в основном содержал, %: 84,5 Fe, 1,15 Au, 0,467 Cu и 2,4 Ni. Возгоны цинка рассеялись по внутреннему объему контейнера (рис. 1, поз. 2), вследствие чего не был локализован Zn-конденсат в качестве самостоятельного продукта. Выделены 2 свинцовых конденсата, более богатых по металлу (91—97,7 % Pb), чем при температуре 1050 °С (86,2—87,5 % Pb). В Pb-конденсате (2) отмечено достаточно высокое (1,26 %) содержание серебра по сравнению с предыдущим опытом (0,12 % Ag). Более высокая температура и количественная возгонка серебра позволили получить Ag-конденсат, по составу соответствующий черновому серебру ($Ag \approx 92$ %).

Для образца 5 массой 264,5 г вновь применили $t = 1000$ °С и $P = 9 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., но продолжительность процесса увеличили до 42 ч. В кубовом остатке присутствуют серебро, золото, медь, железо, содержание которых значительно возросло по сравнению с СП (табл. 2). На внутренней поверхности контейнера (см. рис. 1, поз. 2) обнаружены участки с конденсированным серебром, где его концентрация составляет 71,53—79,04 %. Несмотря на увеличение продолжительности процесса до 42 ч по сравнению с 12 ч (см. табл. 1, обр. 4), нежелательная возгонка серебра сократилась с 99,14 до 27,7 %, очевидно за счет снижения температуры процесса до 1000 °С.

На экспериментальной установке с тремя конденсаторами провели процесс дистилляции пробы СП (311,5 г) в графитовом тигле для предотвращения образования оксидов в кубовом остатке при низком вакууме 200 Па (1,5 мм рт. ст.) и $t = 1050$ °С в течение 11 ч (см. табл. 1, обр. 6). Графитовый тигель ($S = 12$ см², $V = 108$ см³) по верхней наружной кромке был проклеен никелевой фольгой для предотвращения контакта со стенкой металлического стакана, в который он был установлен. Получены кубовый остаток 13,02 г (4,18 %), Zn-конденсат 35,16 г (11,29 %), Pb-конденсат 263,32 г (84,53 %) и Ni-сплав 3,05 г (0,38 %), образованный фольгой. Состав продуктов представлен в табл. 2. Цинковый продукт сконцентрировался в 3-м конденсаторе, свинцовый — в 1-м, никелевый сплав — в нижней части металлического стакана для графитового тигля, кубовый остаток — в графитовом тигле. Использование в конструкции автоклава конденсаторов, расположенных в температурной зоне возгонки соответствующих металлов, позволило не только локализовать и сконцентрировать цинк и свинец, но и смоделировать непрерывный процесс вакуумной дистилляции серебристой пены.

Условия (см. табл. 1, обр. 7) и результаты (табл. 2) опыта по ликвации свинца из состава СП (навеска 1134 г) позволили выявить элементный состав полученных продуктов: свинцовый сплав содержит ~99 % Pb, немного цинка (0,68 %) и серебра (0,056 %). Уменьшение абсолютной массы свинца в СПЛ снижает продолжительность вакуумной дистилляции металла, а значит, и количество возгоняемого с ним серебра.

Навеску 272,4 г серебристой пены ликвидированной выдерживали при температуре 1000 °С, вакууме 0,01 мм рт. ст. в течение 24 ч (табл. 1, обр. 8). Выявлено несколько локальных участков конденсации металлов, перешедших в возгоны. Установлено, что за 24 ч при $t = 1000$ °С исходный образец СПЛ на ~94 % перешел в состав возгонов вместе с цинком, свинцом и частью серебра. В кубовом остатке в основном присутствуют, %: 67,97 Ag, 15,61 Fe и 7,27 Cu. По мере возгонки цинка (83,94—28,56 % Zn) в составе Zn-конденсатов (1) и (2) увеличивается количество свинца (от 14 до 65,8 %), а при отгонке последнего растет содержание серебра (от 0,055 до 0,66 %) в Pb-конденсатах (1) и (2). Индивидуальный Ag-конденсат получен в небольшом количестве (~1 г) с содержанием $Ag > 35$ %. Уменьшение соотношения Pb/Ag с 18,2 до 12,3 для СПЛ по сравнению с исходной СП снизило коли-

Таблица 3
Скорости испарения металлов из состава серебристой пены

Металл	T, К	$p_s \cdot 10^4$, Па	$\tau \cdot 10^{-3}$, с	M_g	$v \cdot 10^4$, г/(см ² ·с)	
					Расчет	Опыт
Цинк	1073	10	3,6	65,37	19,13	24,05
Свинец	1273	2	12,6	207,19	6,25	8,6
Серебро	1273	0,003	12,6	107,87	0,0068	0,0065

чество возгоняемого серебра с 99,14 до 39,74 % при неизменно высокой степени дистилляции (свыше 99,9 %) свинца и увеличении продолжительности процесса в 2 раза.

Расчет материального баланса процесса вакуумной дистилляции СП при $t = 1050^\circ\text{C}$, $P = 1$ мм рт. ст., $\tau = 12$ ч (см. табл. 1, обр. 9) осуществлен по результатам опыта на второй установке с горизонтально расположенным кварцевым стаканом. При обработке образца массой 250,3 г в графитовом тигле получены свинцовый и цинковый конденсаты, кубовый остаток (см. табл. 2). Количество металлов, перешедших из исходного образца СП в состав возгонов, рассчитано по анализу кубового остатка, %: 99,99 Zn, 99,98 Pb и 21,9 Ag. Эти данные удовлетворительно коррелируются с результатами опыта на установке с тремя конденсаторами (обр. б) по составу цинкового и свинцового продуктов, различаются только величины степени возгонки серебра — в опыте 9 она практически в 2 раза меньше.

Таким образом, аппаратное оформление процесса вакуумной дистилляции существенным образом влияет на состав получаемых продуктов и показатели процесса возгонки металлов из СП.

Для определения скорости отгонки металлов (v , г/(см²·с)) из СП по формуле

$$v = \Delta m / (\tau S), \quad (1)$$

где Δm — изменение массы металла, г; τ — продолжительность отгонки, с; S — площадь диафрагмы (1,5 см²), использовали данные опыта 2 с учетом следующих допущений:

- площадь диафрагмы равняется площади зазора между тиглем и стенкой прибора;
- цинк отгоняется при разогреве системы до 800 °С в течение 1 ч;
- поскольку скорость отгонки металлов зависит от давления их паров, которое уменьшается в ходе процесса, можно получить только среднюю величину скорости за данный промежуток времени.

Полученные по формуле (1) данные сравнили (табл. 3) с расчетными значениями скорости испарения вещества в вакууме с открытой поверхности в молекулярном режиме (уравнение Ленгмюра):

$$v = 7,75 p_s (M_g / T)^{0,5}, \quad (2)$$

где p_s — давление насыщенного пара металла при данной температуре, Па; M_g — молекулярная масса металла в паровой фазе; T — температура, К.

Показано [26], что величины давления насыщенного пара компонентов, возгоняемых из состава серебристой пены, гораздо ниже соответ-

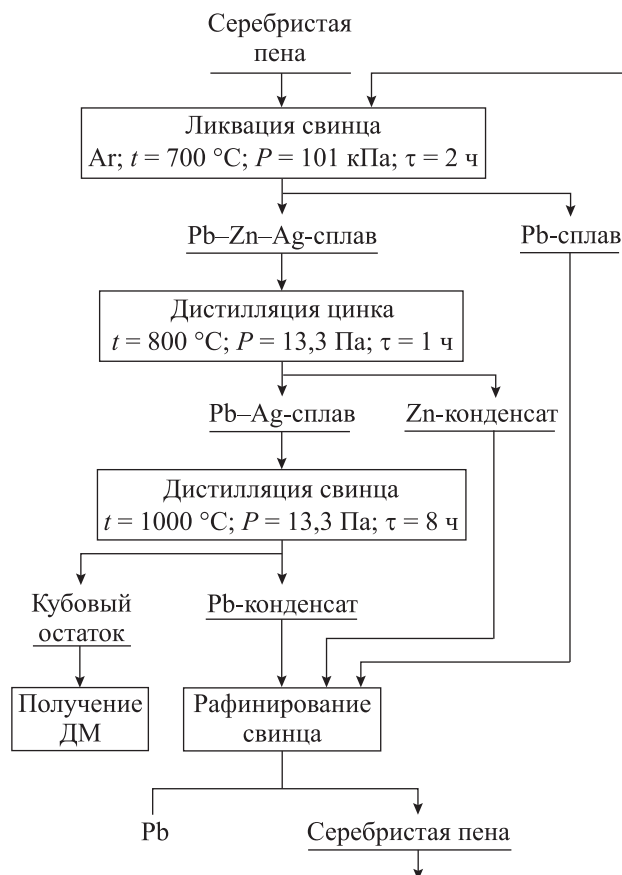


Рис. 2. Принципиальная схема переработки серебристой пены

ствующих показателей для чистых металлов, что обуславливает необходимость экспериментального определения скоростей возгонки и оптимальных условий процесса вакуумной дистилляции СП.

По результатам проведенных исследований предложена принципиальная схема переработки серебряистой пены (рис. 2). Свинцовый конденсат, отогнанный вакуумной дистилляцией из ликвидированной пены, очищают от драгоценных металлов по технологии получения серебряистой пены.

Выводы

Проведенные исследования и полученные результаты позволили сделать следующие выводы.

1. Увеличение глубины вакуума в системе более 0,1 мм рт. ст. не приводит к существенным изменениям показателей процесса вакуумной дистилляции серебряистой пены.

2. Ликвация серебряистой пены с получением чернового свинца (~42 % от исходного количества Pb) и остатка (серебристая пена ликвационная) возможна в течение 2 ч в атмосфере инертного газа (Ar) при атмосферном давлении и температуре 700 ± 10 °С. Температура процесса слива свинца составляет 380 ± 10 °С.

3. Количественная возгонка цинка с получением Pb—Ag-сплава происходит при температуре не более 800 °С в течение 1 ч. Об окончании процесса свидетельствует скачок давления в системе до 1,5—2,0 мм рт. ст.

4. Количественная возгонка свинца из свинцово-серебряного сплава оптимальна при температуре не более 1000 °С.

5. Определенные в работе значения скорости возгона металлов могут быть использованы при проектировании оборудования для вакуумной дистилляции серебряистой пены.

Литература/References

1. Erez B.-Y., V. Yitzhak, Brink Edwin C. M., Ron B. A new Ghassulian metallurgical assemblage from Bet Shemesh (Israel) and the earliest leaded copper in the Levant. *J. Archaeolog. Sci.: Reports*. 2016. Vol. 9. P. 493—504.
2. Yin N.-H., Sivry Y., Avril C. Bioweathering of lead blast furnace metallurgical slags by *Pseudomonas aeruginosa*. *Int. Biodeter. Biodegradat.* 2014. Vol. 86. Pt. C. P. 372—381.
3. Capannesi G., Rosada A., Avino P. Elemental characterization of impurities at trace and ultra-trace levels in metallurgical lead samples by INAA. *Microchem. J.* 2009. Vol. 93. No. 2. P. 188—194.
4. Sun B., Yang C., Gui W. A discussion of the control of non-ferrous metallurgical processes. *IFAC-papers on line*. 2015. Vol. 48. No. 17. P. 80—85.
5. Yin N.-H., Sivry Y., Benedetti M.F. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn—Pb metallurgical industries: A mini review. *Appl. Geochem.* 2016. Vol. 64. P. 128—135.
6. Sethurajan M., Huguenot D., Jain R. Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues. *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 324. Pt. A. P. 71—82.
7. Yu Z., Ma W., Xie K. Life cycle assessment of grid-connected power generation from metallurgical route multi-crystalline silicon photovoltaic system in China. *Appl. Energy*. 2017. Vol. 185. No. 1. P. 68—81.
8. Roest R, Lomas H., Hockings K. Fractographic approach to metallurgical coke failure analysis. Pt. 1: Cokes of single coal origin. *Fuel*. 2016. Vol. 180. P. 785—793.
9. Shi X., Zhang J., Yang X. Metallurgical leaching of metal powder for facile and generalized synthesis of metal sulfide nanocrystals. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2016. Vol. 497. P. 344—351.
10. Jamali-Zghal N., Lacarrière B., Le Corre O. Metallurgical recycling processes: Sustainability ratios and environmental performance assessment. *Resourc. Conservat. Recycl.* 2015. Vol. 97. P. 66—75.
11. Asavavisithchai S., Preuksarattanawut T., Nisaratanaporn E. Microstructure and compressive properties of open-cell silver foams with different pore architectures. *Proc. Mater. Sci.* 2014. Vol. 4. P. 51—55.
12. Li Z.-K., Bi S.-J., Li J.-W. Distal Pb-Zn-Ag veins associated with the world-class Donggou porphyry Mo deposit, southern North China craton. *Ore Geology Rev.* 2017. Vol. 82. P. 232—251.
13. Hsuan T.-C., Lin K.-L. Microstructural evolution of ϵ -AgZn₃ and η -Zn phases in Sn—8,5 Zn—0,5 Ag—0,01 Al—0,1 Ga solder during aging treatment. *J. Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 469. No. 1-2. P. 350—356.
14. Gain A. K., Chan Y. C., Sharif A. Effect of small Sn—3.5Ag—0.5Cu additions on the structure and properties of Sn—9Zn solder in ball grid array packages. *Microelectr. Eng.* 2009. Vol. 86. No. 11. P. 2347—2353.
15. Gutierrez-Perez V.H., Cruz-Ramirez A., Vargas-Ramirez M. Silver removal from molten lead through zinc powder injection. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24. No. 2. P. 544—552.
16. Kong X., Yang B., Xiong H. Thermodynamics of removing

- impurities from crude lead by vacuum distillation refining. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24. No. 6. P. 1946—1950.
17. Wang Z., Harris R. Prediction of the thermodynamic properties of Pb—Zn—Ag from binary data. In: Proc. *Int. Symp. on Primary and Secondary Lead Processing* (Halifax, Nova Scotia, 20—24 Aug. 1989). A volume in Proceedings of Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy. 1989. P. 239—251.
18. Дьяков В.Е. Разработка и испытание вакуумного аппарата разделения свинцово-оловянных отходов сплавов // Междунар. науч.-иссл. журн. 2016. № 3 (45). Ч. 2 (29). С. 11—14; Dyakov V.E. Razrabotka i ispytanie vakuumnogo apparata razdeleniya svincovo-olovjannykh othodov splavov [Development and testing of the vacuum apparatus separation of lead-tin alloys waste]. *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal*. 2016. No. 3 (45). Pt. 2 (29). P. 11—14.
19. Nan C., Yang H.W., Yang B. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation. *Vacuum*. 2017. Vol. 135. P. 109—114.
20. Кеменов В.Н., Нестеров С.Б. Вакуумная техника и технология: Учеб. пос. для вузов. М.: Издательство МЭИ, 2002; Kemenov V.N., Nesterov S.B. Vakuumnaya tehnika i tehnologiya [Vacuum technique and technology]. Moscow: Izdatel'stvo MJEI, 2002.
21. Иванов В.Е., Панцов И.И., Тихинский Г.Ф. Чистые и сверхчистые металлы. М.: Metallurgiya, 1965; Ivanov V.E., Papiro I.I., Tihinskij G.F. Chistye i sverhchistye metally [Pure and ultrapure metals]. Moscow: Metallurgiya, 1965.
22. Самарин А.М. Вакуумная металлургия. М.: Metallurgizdat, 1962; Samarin A.M. Vakuumnaja metallurgiya [Vacuum metallurgy]. Moscow: Metallurgizdat, 1962.
23. Kong X., Yang B., Xiong H. Removal of impurities from crude lead with high impurities by vacuum distillation and its analysis. *Vacuum*. 2014. Vol. 105. P. 17—20.
24. Roth A. Physico—chemical phenomena in vacuum techniques. *Vacuum Technol.* 1990. P. 149—199.
25. He Z., Dai Y. The behavior of parkes' process of zinc crusts in vacuum distillation. *J. Kunming Inst. Technol.* 1989. Vol. 14. No. 1. P. 35—40.
26. Манохин А.И. Процессы цветной металлургии при низких давлениях. М.: Наука, 1983; Manohin A.I. Processy tsvetnoy metallurgii pri nizkikh davleniyakh [Processes of nonferrous metallurgy at low pressures]. Moscow: Nauka, 1983.