МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 549.3:620.18

В.Н. ВОЛОДИН, В.Е. ХРАПУНОВ,
Р.А. ИСАКОВА, А.С. ШЕНДЯПИН, С.А. ТРЕБУХОВ

РАВНОВЕСИЕ КОНДЕНСИРОВАННОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗ В КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ХАЛЬКОЗИНА С ГАЛЕНИТОМ И СФАЛЕРИТОМ

На основании величин суммарного давления пара сульфидов свинца и цинка, представленных в виде температурно-концентрационных зависимостей, определены границы фазовых переходов, конденсированная фаза-пар при давлениях 101325 и 700 Па, дополняющие существующие диаграммы состояния халькозин-галенит и халькозин-сфалерит. Установлено, что понижение давления сопровождается значительным уменьшением по температуре областей существования жидких растворов, ограниченных концентрацией 80 мол. % галенита и 17 мол. % сфалерита. Последнее накладывает ограничения на технологический процесс.

Исследования по определению состава и давления пара над моносульфидами и в квазибинарных системах полусульфида меди с галенитом [1-3] и сульфидом цинка [4-6] выполнены достаточно давно и объединены в работах [7,8]. Более поздние технологические испытания разделения полиметаллических штейновых систем [9] подтвердили в основном выводы о поведении составляющих, основанных на величинах давления пара компонентов. Вместе с тем, исследования фазового перехода жидкость-пар применительно к металлическим системам при атмосферном и низких давлениях, выполненные авторами в последние годы, показали возможность прогнозирования результатов процессов дистилляционного разделения жидких сплавов с достаточно высокой степенью точности. Кроме того, понижение давления над жидкими растворами сопровождается снижением температуры кипения их и часто сдвигом области сосуществования жидкости и пара на гетерофазную область «жидкость + твердое», то есть на область диаграммы состояния ниже линии ликвидус.

В этой связи, на основании данных по давлению и состава пара сульфидов над сплавами халькозина с галенитом и сфалеритом выполнено построение фазовых переходов конденсированное состояние-пар при атмосферном давлении (101325 Па) и 700 Па, реализуемом в промышленных условиях вакуумного дистилляционного передела медных штейнов свинцового производства. Результаты определений изложены ниже.

Система халькозин-галенит. Величины давления пара конгруэнтно испаряющегося сульфида свинца (P_{PbS}) над системой Cu_2S-PbS аппроксимированы зависимостью:

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

здесь и далее: x_{PbS} – мольная доля галенита в сплаве, T – температура, К.

Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема, найдены коэффициенты активности, и далее давление пара халькозина. В связи с тем, что Cu_2S испаряется инконгруэнтно, давление пара над ним принято равным сумме давлений пара продуктов диссоциации. Полученные значения давления пара халькозина, под которым здесь и далее подразумевается суммарное давление пара продуктов диссоциативного испарения, соответствуют зависимости:

$$\ln P_{Cu_2S}[Па] = (-127992x_{Cu_2S}^4 + 422656x_{Cu_2S}^3 - 495453x_{Cu_2S}^2 + 223862x_{Cu_2S} - 58989 + 11044\ln x_{Cu_2S})\cdot T^{-1} + 80{,}534x_{Cu_2S}^4 - 271{,}875x_{Cu_2S}^3 + 325{,}754x_{Cu_2S}^2 - 152{,}186x_{Cu_2S} + 43{,}416 - 4{,}834\ln x_{Cu_2S}, \quad (2)$$

здесь и далее x_{Cu_2S} – мольная доля халькозина в сплаве.

На основании зависимостей давления пара халькозина (2) и галенита (1) экстраполяцией на

Таблица 1. **Границы фазовых переходов конденсированная фаза-пар: температура кипения и состав паровой фазы при давлениях 0,1 МПа и 700 Па для системы халькозин-галенит**

Состав сплава, мол. %		Давление:			
		101325 Па		700 Па	
PbS	Cu_2S	Температура кипения, °С	Содержание Cu_2S в паре*, мол. %	Температура кипения, °С	Содержание Cu_2S в паре, мол. %
100	0	1243,3	0	916,5	0
80	20	1275,2	$1{,}383\cdot10^{-3}$	979,0	$1{,}176\cdot10^{-4}$
60	40	1295,7	$4{,}007\cdot10^{-3}$	1027,3	$5{,}759\cdot10^{-3}$
40	60	1329,3	$1{,}041\cdot10^{-2}$	1054,5	$1{,}873\cdot10^{-2}$
20	80	1427,8	$6{,}298\cdot10^{-2}$	1095,6	$5{,}762\cdot10^{-2}$
10	90	1551,4	0,33	1156,1	0,21
5	95	1671,0	1,20	1221,7	0,67
1	99	1918,5	10,20	1364,8	5,79
0,5	99,5	2014,9	20,47	1422,5	12,29
0,1	99,9	2182,7	60,07	1534,2	45,71
0,05	99,95	2221,9	75,61	1564,9	63,70
0,01	99,99	2260,3	94,10	1598,1	90,15
0	100	2271,2	100	1608,2	100

Примечание: * – остальное сульфид свинца

область высоких температур определены границы фазового перехода конденсированная фаза-пар и дополнена существующая [10,11] диаграмма состояния с эвтектикой 49 мас. % (40,9 мол. %) Cu_2S [10].

В связи с невозможностью кипения жидких сульфидных растворов из-за высокой плотности образующих их компонентов, температуру кипения определяли равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара составляющих в соответствии с законом Дальтона равна атмосферному (0,1 МПа) или 700 Па. Состав паровой фазы определен как часть парциального давления в суммарном давлении пара при температуре кипения.

Границы фазового перехода при атмосферном давлении и в вакууме приведены в табл. 1.

Полная диаграмма состояния приведена на рис. 1. Из анализа диаграммы состояния вытекает, что форма области сосуществования жидких растворов и паровой фазы благоприятна для разделения системы на составляющие, так даже при 10 мол. % PbS в конденсированной фазе, паровая фаза на 99,67 мол. % представлена паром сульфида свинца. Понижение давления незначительно (99,79 мол. % PbS) улучшает качество разделения. Если учесть, что содержание сульфида свинца в штейнах шахтной плавки свинцового сырья редко превышает 15-16 мас. % (10,5-11,2 мол. %) PbS, то следует ожидать практически полного выделения галенита в конденсат при дистилляции в вакууме.

Область существования жидкой фазы при давлении 700 Па ограничена концентрацией сульфида свинца в штейновом сплаве ~ 80 мол. %,

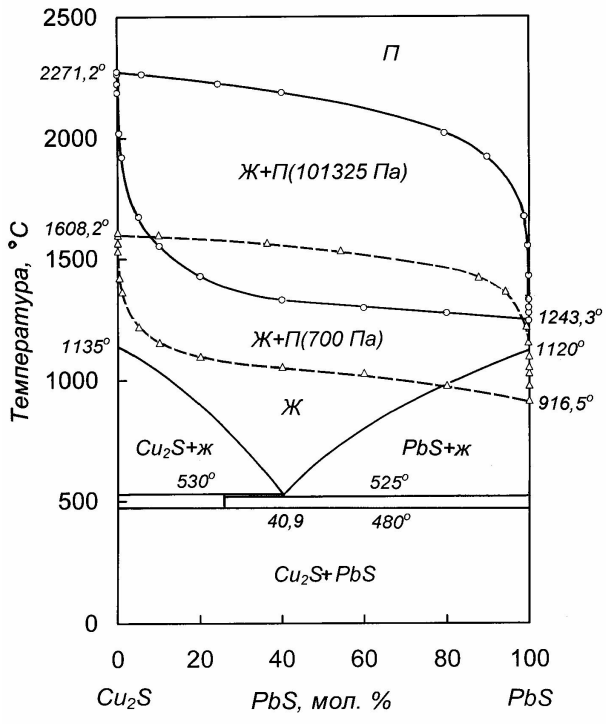

Рис.1. Фазовая диаграмма системы халькозин-галенит: пунктирные границы фазового перехода при давлении 700 Па

Таблица 2. **Интегральные энтальпия и энтропия смешения и испарения сплавов системы халькозин-галенит**

Состав сплава, мольная доля		Энтальпия смешения Cu_2S-PbS, кДж/моль	Энтропия смешения Cu_2S-PbS, Дж/(моль·К)	Энтальпия испарения Cu_2S-PbS, кДж/моль	Энтропия испарения Cu_2S-PbS, Дж/(моль·К)
PbS	Cu_2S				
0	1,0	0	0	298,62	117,37
0,1	0,9	-4,64	1,48	295,56	119,21
0,2	0,8	-9,41	0,21	293,96	123,81
0,3	0,7	-17,14	-3,503	294,66	130,83
0,4	0,6	-27,09	-9,33	297,58	139,98
0,5	0,5	-38,30	-16,49	301,75	150,45
0,6	0,4	-48,84	-23,64	305,25	160,92
0,7	0,3	-55,79	-28,86	305,17	169,46
0,8	0,2	-55,04	-29,55	297,38	173,47
0,9	0,1	-40,76	-22,19	276,07	169,42
1,0	0	0	0	228,28	150,56

более которой двухфазная область сосуществования жидкости и пара накладывается на гетерофазную область Ж+PbS и дистилляционный процесс может быть затруднен выпадением из раствора твердой фазы.

На основании зависимостей давления пара (1,2) определены парциальные и интегральные термодинамические константы испарения, а на основании активностей Cu_2S и PbS в сплаве – аналогичные характеристики смешения жидкой фазы. Численные значения изменения энтальпии, энтропии смешения и испарения системы халькозин – галенит приведены в табл. 2.

Значения интегральных энтальпии и энтропии смешения и испарения для вычисления термодинамических характеристик для промежуточных концентраций аппроксимированы полиномами:

$$\Delta H^{смеш}_{Cu_2S-PbS} = 590x^4_{Cu_2S} - 1652x^3_{Cu_2S} + 1598x^2_{Cu_2S} - 536x_{Cu_2S},$$

кДж/моль,

$$\Delta S^{смеш}_{Cu_2S-PbS} = 302{,}72x^4_{Cu_2S} - 914{,}33x^3_{Cu_2S} + 907{,}7x^2_{Cu_2S} - 296{,}09x_{Cu_2S},$$

Дж/(моль·К),

$$\Delta H^{исп}_{Cu_2S-PbS} = -569x^4_{Cu_2S} + 1607x^3_{Cu_2S} - 1567x^2_{Cu_2S} + 598x_{Cu_2S} + 229,$$

кДж/моль,

$$\Delta S^{исп}_{Cu_2S-PbS} = -296{,}82x^4_{Cu_2S} + 900{,}51x^3_{Cu_2S} -$$

$$- 896{,}7x^2_{Cu_2S} + 259{,}29x_{Cu_2S} + 150{,}87,\ \text{Дж/(моль·К)}$$

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

Образование жидких растворов халькозин-галенит сопровождается выделением тепла во всем интервале концентраций существования сплавов. Изменение энтропии смешения отрицательно при всех концентрациях, что свидетельствует о некотором упорядочении частиц в растворе. Изменение энтропии испарения уменьшается с увеличением концентрации халькозина в сплаве. Изменение энтропии испарения имеет выраженный максимум при концентрации галенита в сплаве 60 мол. %, что, возможно, обусловлено образованием соединения $7Cu_2S{\cdot}2PbS$ [6], сохраняющего связи в жидком состоянии, и погрешностями при определении величин давления пара PbS.

Система халькозин-сфалерит. Давление пара сульфида цинка, полностью диссоциирующего в паровой фазе [11], принято равным сумме давлений цинка и серы и в зависимости от концентрации его в растворе с халькозином аппроксимировано выражением:

$$\ln P_{ZnS}\ [Па] = (-12069x^3_{ZnS} + 32011x^2_{ZnSs} \cdot$$

$$- 32714x_{ZnS} - 17511)\cdot T^{-1} +$$

$$+ 7{,}073x^3_{ZnS} - 18{,}741x^2_{ZnS} + 18{,}565x_{ZnS} + 20{,}761 + \ln x_{ZnS}, \quad (3)$$

где x_{ZnS} – мольная доля сфалерита в сплаве.

Давление пара халькозина в системе Cu_2S-ZnS определено аналогично (2) и имеет вид:

$$\ln P_{Cu_2S}[Па] = (12069x^3_{Cu_2S} - 22300x^2_{Cu_2S} + 13291x_{Cu_2S} -$$

$$- 38976 - 4899\ln x_{Cu_2S})\cdot T^{-1} -$$

$$- 7{,}073x^3_{Cu_2S} + 13{,}088x^2_{Cu_2S} - 7{,}248x_{Cu_2S} +$$

$$+ 26{,}876 + 3{,}302\ln x_{Cu_2S} \quad (4)$$

На основании зависимостей давления пара сфалерита (3) и халькозина (4) экстраполяцией на область высоких температур определены границы перехода конденсированная фаза-пар, при-

Таблица 3. **Границы фазовых переходов жидкость-пар: температура кипения и состав паровой фазы при давлениях 0,1 МПа и 700 Па для системы халькозин-сфалерит**

Состав сплава, мол. %		Давление:			
		101325 Па		700 Па	
ZnS	Cu_2S	$T_{кипения}$, °С	Содержание Cu_2S в паре*, мол. %	$T_{кипения}$, °С	Содержание Cu_2S в паре, мол. %
100	0	1604,2	0	1161,7	0
80	20	1623,0	0,17	1162,2	0,18
60	40	1653,7	0,40	1165,4	0,21
40	60	1714,1	1,03	1171,0	0,24
20	80	1864,7	5,16	1190,8	0,37
10	90	2040,3	21,53	1233,4	0,79
5	95	2163,5	50,57	1300,4	2,27
1	99	2253,1	89,43	1490,6	27,71
0,5	99,5	2262,4	94,72	1555,0	51,92
0,1	99,9	2269,5	98,95	1595,1	87,38
0	100	2271,2	100	1608,2	100

Примечание: * – остальное продукты диссоциации сульфида цинка

веденные в табл. 3, и дополнена существующая [11] диаграмма состояния перитектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Полная фазовая диаграмма системы Cu_2S-ZnS состояния приведена на рис. 2.

На диаграмме состояния видно, что форма области сосуществования жидких растворов и паровой фазы при атмосферном давлении предполагает достаточно хорошее с технологической точки зрения разделение составляющих штейна в одну стадию. Понижение давления незначительно улучшает качество разделения ZnS и Cu_2S. Однако понижение концентрации сфалерита в результате испарения из штейна менее 10 мол. % сопровождается быстрым ростом концентрации продуктов диссоциации халькозина в паровой фазе. При 10 мол. % ZnS равновесная фаза над сплавом сульфидов при давлении 700 Па содержит 0,79 мол. % Cu_2S; при 1 мол. % ZnS в штейне – 27,71 мол. % Cu_2S. Обращает на себя внимание наложение области сосуществования жидкости и пара при давлении 700 Па на область твердых растворов б + ZnS и значительное уменьшение области существования жидкой фазы, которая ограничена в этом случае концентрацией ~ 17 мол. % (11,1 мас. %) ZnS.

Вместе с тем, учитывая тот факт, что концентрация сфалерита в штейнах свинцовых заводов, как правило, меньше указанной величины, технологическое разделение сульфидов цинка и меди дистилляцией при низких давлениях будет происходить достаточно полно.

На основании зависимостей давления пара (3,4) определены парциальные и интегральные термодинамические константы испарения, а на

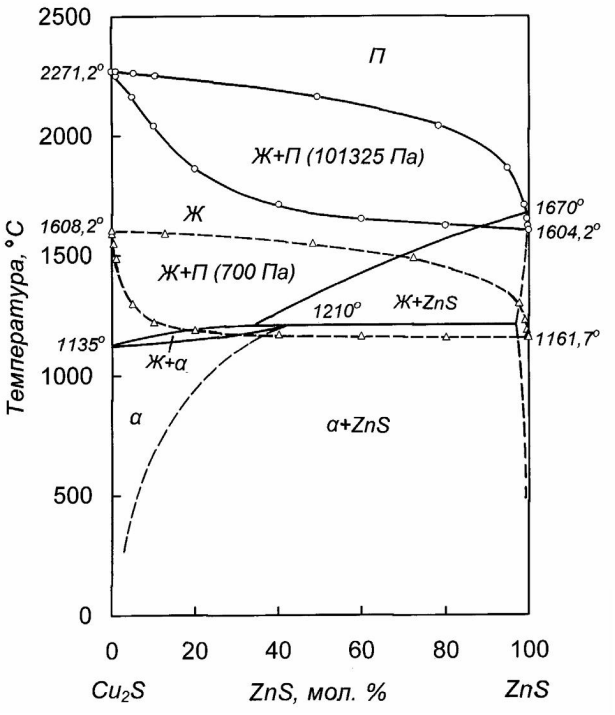

Рис.2. Фазовая диаграмма системы халькозин-сфалерит: пунктирные границы фазового перехода при давлении 700 Па

Таблица 4. **Интегральные энтальпия и энтропия смешения и испарения сплавов системы халькозин-сфалерит**

Состав сплава, мольная доля		Энтальпия смешения Cu_2S-ZnS, кДж/моль	Энтропия смешения Cu_2S-ZnS, Дж/(моль·К)	Энтальпия испарения Cu_2S-ZnS, кДж/моль	Энтропия испарения Cu_2S-ZnS, Дж/(моль·К)
ZnS	Cu_2S				
0	1,0	0	0	298,62	117,37
0,1	0,9	9,30	7,71	284,63	111,35
0,2	0,8	16,14	12,76	273,11	107,96
0,3	0,7	20,76	16,04	263,81	106,35
0,4	0,6	23,38	17,82	256,50	106,25
0,5	0,5	24,21	18,30	250,99	107,46
0,6	0,4	23,42	17,57	247,10	109,85
0,7	0,3	21,08	15,71	244,75	113,39
0,8	0,2	17,16	12,68	243,99	118,08
0,9	0,1	11,21	8,18	245,34	124,27
1,0	0	0	0	251,78	134,13

основании активностей Cu_2S и ZnS в штейне – аналогичные характеристики смешения жидких сульфидов. Численные значения изменения энтальпии, энтропии смешения и испарения системы халькозин – сфалерит приведены в табл. 4.

Значения интегральных энтальпии и энтропии смешения и испарения системы Cu_2S-ZnS для вычисления термодинамических характеристик для промежуточных концентраций аппроксимированы зависимостями:

$$\Delta H^{смеш}_{Cu_2S-ZnS} = -99x^4_{Cu_2S} + 209x^3_{Cu_2S} - 236x^2_{Cu_2S} + 126x_{Cu_2S},$$

кДж/моль,

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

Дж/(моль·К),

$$\Delta H^{исп}_{Cu_2S-ZnS} = -8{,}0x^3_{Cu_2S} + 108{,}15x^2_{Cu_2S} - 52{,}89x_{Cu_2S} + 251{,}78,$$

кДж/моль,

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

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

Процесс образования жидких сплавов системы халькозин-сфалерит является эндотермическим, энтальпия смешения положительна во в всем интервале концентраций компонентов. Смешение жидких сульфидов меди и цинка сопровождается увеличением энтропии. Изменение энтальпии испарения предсказуемо понижается от Cu_2S к ZnS с незначительным минимумом при 80 мол. % сфалерита в сплаве, что лежит в пределах ошибки экспериментов (около 10 %). Изменение энтропии испарения также положительно и имеет минимум при концентрации в сплаве около 35 мол. % (24,8 мас. %) ZnS, практически совпадающей с точкой предельной растворимости ZnS в дигените – 24,5 мас. % [11].

Таким образом, в результате аналитического рассмотрения результатов определения величин давления пара летучих составляющих систем халькозин-галенит и халькозин-сфалерит, определены границы фазового перехода конденсированная фаза-пар, области сосуществования жидких растворов при атмосферном давлении и в вакууме 700 Па, диаграммы состояния дополнены фазовыми переходами жидкость-пар. Определены термодинамические характеристики испарения и образования сплавов систем Cu_2S-PbS и Cu_2S-ZnS. Результаты настоящей работы могут быть полезны для теории и практики дистилляционного разделения штейновых расплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендяпин А.С.* Давление пара сульфидов свинца и индия// ЖНХ. 1963. т.VIII. №1. С.18-23.

2. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендяпин А.С.* Давление пара сульфида свинца в системе PbS-Cu_2S //Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1964. т.IX. С.28-31.

3. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Шендяпин А.С.* Давление пара и диссоциация сульфидов меди и висмута // Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1963. т.VI. С.156-159.

4. *Нестеров В.Н., Пономарев В.Д.* Давление пара сульфида цинка над сплавами ZnS-Cu_2S и ZnS-FeS при 1000-1200°// Изв. АН Каз.ССР, сер. металлургии, обогащения и огнеупоров, 1958. № 3. С.33-44.

5. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н.* Давление и диссоциация сульфидов цинка и кадмия //ЖНХ. 1966. т.XI. №5. С.964-970.

6. *Спицын В.А., Исакова Р.А., Кожахметов С.М.* Состав и давление пара над сульфидами цинка и кадмия //ЖПХ. 1976. т.XLIX. №5. С.1051-1060.

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

8. *Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П.* Термическая диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата, Наука. 1978. 272 с.

9. *Нестеров В.Н., Шендяпин А.С., Хобдабергенов Р.Ж., Ибрагимов Е.Т.* Промышленное освоение вакуум-термического способа переработки полиметаллических штейнов /В кн. Процессы цветной металлургии при низких давлениях. М.: Наука, 1983. С.36-38.

10. *Смирнов М.П.* Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. 280 с.

11. *Копылов Н.И., Лата В.А., Тогузов М.З.* Взаимодействия и фазовые равновесия в расплавах сульфидных систем. Алматы, Гылым. 2001. 438 с.

Резюме

Қорғасын және мырыш сульфидтерінің жиынтық бу қысымдарының шамалары негізінде температуралық-конденцентраттық түрінде көрсетілген, халькозин-галенит және халькозин-сфалерит күйлерінің кездесетін диаграммаларын толықтыратын конденцирленген фаза-бу өтулерінің 101325 және 700 Па қысымдардағы фазалық өтулері анықталды.

Қысымның төмендеуі сұйық ерітінділердің галентиттің 80% моль. және сфалериттің 17моль.% концентраттарымен шектелген температура аймағының төмендеуімен жүретіні анықталды. Соңғы жағдай технологиялық үрдістің шектелуіне әсерін тигізеді.

Summary

Based on the values of total vapor pressure of lead and zinc sulfides, represented as temperature and concentration dependences, determined the phase boundary between the condensed phase-vapor at pressures of 101325 and 700 Pa, complementing the existing chart of chalcocite-galena and sphalerite- chalcocite. Established that the pressure decrease is is accompanied by a significant decrease in the temperature regions of existence of liquid solutions, the limited concentration of 80 mol. % Galena and 17 mol. % Sphalerite. Last imposes restrictions on the technological process.

Центр наук о Земле, металлургии и обогащения

Поступила 01.02.10 г.