

ВОЛОДИН В.Н.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ТЕХНОЛОГИЯ
РАФИНИРОВАНИЯ КАДМИЯ**

ВОЛОДИН В.Н.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
РАФИНИРОВАНИЯ КАДМИЯ**

Алматы - 2011

УДК 544 (075)

ББК 24.5я7

В68

В.Н. Володин

Физическая химия и технология рафинирования кадмия. – Алматы, 2011. 238с.

ISBN 978-601-289-037-2

В монографии обобщены результаты физико-химических исследований фазовых равновесий жидкость-пар при атмосферном и низких давлениях применительно к двойным системам кадмия и кинетики дистилляционного процесса. Рассмотрено взаимодействие основных примесей с компонентами разреженной газовой фазы. Обобщены результаты технологических исследований по разработке процесса рафинирования кадмия дистилляцией в вакууме и его аппаратурного оформления непрерывным и периодическим способами. Приведены результаты заводских испытаний разработанных процессов, в том числе, технологической схемы переработки чернового металла с попутным извлечением металлов. Представлены также результаты технологических исследований получения кадмия высокой чистоты. Книга рассчитана на научных, инженерно-технических работников, аспирантов и студентов старших курсов физических, химических и металлургических факультетов.

Библиография 186 назв., ил. 94, табл. 72, приложение 74 табл.

УДК 544 (075)

ББК 24.5я7

ISBN 978-601-289-037-2

ПРЕДИСЛОВИЕ

Рафинирование кадмия физическими способами: дистилляцией и кристаллизацией начало интенсивно развиваться в пятидесятых годах прошлого столетия и давно вошло в практику металлургического производства. Опубликованные результаты физико-химических исследований разрознены, посвящены технологическим аспектам и испытаниям. До настоящего времени не обобщены и не систематизированы сведения, касающиеся фазового равновесия жидкости и пара в системах кадмия с примесными элементами, кинетики процесса испарения, взаимодействия активных составляющих газовой фазы в вакууме с компонентами расплава, технологических исследований по переработке кадмия с высоким содержанием примесей.

Данные о парожидкостном равновесии имеют первостепенное значение для разработки и оптимизации параметров основных процессов разделения веществ в химической и металлургической технологии, в первую очередь – дистилляционных, ректификационных, и абсорбционных процессах.

Причем, если исследования фазовых равновесий жидкость-пар, основанные на классических работах Коновалова Д.П. и Вревского М.С. по теории растворов, водных, неводных и органических систем, весьма многочисленны, то число подобных публикаций применительно к металлическим системам крайне ограничено. В ретроспективе 80 лет лишь Чижиковым Д.М. и Севрюковым Н.Н. при разработке непрерывного процесса рафинирования цинка ректификацией определены температуры кипения и границы фазового перехода жидкость-пар системы цинк-кадмий. Насчитывается еще 3-4 работы, посвященные аналогичным исследованиям легкокипящих металлов: кадмия, ртути, цинка.

Подобное состояние проблемы кажется парадоксальным, исходя из того внимания, которое уделяется исследованиям по разработке технологий разделения металлических систем дистилляцией и ректификацией. В последние несколько лет в лаборатории вакуумных процессов Центра наук о Земле, металлургии и обогащения (ранее Институт металлургии и обогащения) проводятся исследования парожидкостного равновесия в низкокипящих (на основе кадмия) и среднекипящих (на основе свинца, таллия) металлических системах.

В первой главе настоящей книги предпринята попытка обобщения термодинамических данных о системах кадмия с металлами и элементами по имеющимся опубликованным исследованиям, а также выполненным автором с сотрудниками, и построения фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме на основании величин давления пара составляющих систему компонентов. Последнее, на наш взгляд, имеет прямой выход и влияние результатов фундаментальных исследований на выбор технологических условий дистилляционных процессов.

В отношении построения границ фазовых переходов жидкость-пар, обусловленных точностью определения величин давления пара, необходимо отметить следующее. Сопоставление имеющихся фазовых границ, определенных прямым измерением и рассчитанных нами по давлению пара показало практи-

ческое их совпадение. Кроме того, существующая точность определения термодинамических констант, а также статистическая обработка результатов исследований нивелируют ошибку и вполне достаточны для подобного рода построений.

Практически отсутствуют данные кинетических исследований процессов испарения, как кадмия, так и его сплавов. Скорость перевода металла в паровую фазу является одним из основных параметров, используемых при конструктивном оформлении технологических процессов и определяющих качество очистки рафинируемого металла от примесей. В этой связи, выполнены и приведены во втором разделе книги сведения, касающиеся испарения собственно кадмия, а также его сплавов с цинком, свинцом, никелем, медью и серебром - примесями, отличающимися физическими свойствами и влиянием на дистилляционный процесс.

При атмосферном давлении и в вакууме в газовой фазе возможно, вследствие натекания через неплотности оборудования, присутствие активных по отношению к металлам составляющих атмосферы, в частности кислорода, пара воды и диоксида углерода. Это обуславливает взаимодействие кадмия и металлов-примесей с ними при высоких температурах с образованием соединений, имеющих различное давление пара и давление диссоциации. При образовании соединений, имеющих высокое давление пара, возможен переход их в паровую фазу и ухудшение качества дистиллированного кадмия. Поэтому в третьем разделе рассмотрена вероятность взаимодействия кадмия и металлов-примесей, растворенных в кадмии, и в паровой фазе над сплавами с указными оксидантами. Определены устойчивые фазы и соединения, их влияние на качество рафинируемого металла.

Обобщены результаты выполненных исследований и завершенных к настоящему времени разработок по рафинированию кадмия физическими методами. Значительная часть материала четвертой главы посвящена технологическим исследованиям автора по переработке чернового кадмия с высоким содержанием примесей методами дистилляционного и кристаллизационного рафинирования, разработке схем и аппаратурному оформлению процессов.

Изложенные в книге теоретические и технологические данные будут весьма полезны, на наш взгляд, как ученым, работающим в области рафинирования цветных металлов, так и инженерам-технологам.

Автор считает приятным долгом выразить благодарность академику НАН РК Исаковой Р.А., профессору Храпунову В.Е. за ряд высказанных критических замечаний, а также сотрудникам лаборатории вакуумных процессов АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» за помощь в проведении экспериментов и оформлении рукописи.

ГЛАВА 1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР В СИСТЕМАХ КАДМИЯ С МЕТАЛЛАМИ - ПРИМЕСЯМИ

1.1 Общие положения

Процесс испарения представляет собой переход вещества из конденсированной в паровую фазу. Каждой температуре конденсированной фазы в состоянии равновесия соответствует определенное давление пара металла - давление насыщенного пара или равновесное. Величина давления пара является основной физической характеристикой, определяющей термодинамические функции конденсированной и паровой фаз системы, вероятность разделения компонентов сплава дистилляционными процессами, скорость процесса испарения и энергетические затраты.

Для описания термодинамических свойств сплавов необходимы значения, как минимум, изобарно-изотермического потенциала, энтальпии и энтропии образования сплавов при нескольких температурах и концентрациях компонентов.

Для исследования термодинамических свойств сплавов используют следующие методы [1]:

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

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

В этой связи ниже приведены некоторые общие положения термодинамики растворов и паровой фазы, положенные в основу методики определения констант, исходя из результатов экспериментальных исследований.

Термодинамика жидких растворов. Образование металлического сплава сопровождается изменением термодинамических функций, описывающих систему. В общем случае, функция имеет вид:

$$\Phi = f(p, T, n_1, n_2, n_3 \dots n_i), \quad (1.1)$$

где: p -давление; T -температура; $n_1, n_2, n_3 \dots n_i$ -массы (число молей) компонентов системы.

Для термодинамических функций экстенсивного свойства, то есть увеличивающихся кратно увеличению числа молей, справедливо выражение:

$$\Phi = \sum_i n_i \bar{\Phi}_i, \quad (1.2)$$

где $\bar{\Phi}_i$ - парциальные величины.

При термодинамическом описании систем обычно приходится иметь дело не с полным значением функции, а ее изменением при образовании сплава определенного состава из чистых компонентов:

$$\Delta \bar{\Phi} = \bar{\Phi}_i - \bar{\Phi}_i^o, \quad (1.3)$$

где: $\Delta \bar{\Phi}$ - относительная парциальная мольная величина; $\bar{\Phi}_i$ - парциальная мольная величина компонента в сплаве; $\bar{\Phi}_i^o$ - мольная величина чистого компонента.

Относительные интегральные мольные величины для сплава в целом определяют как:

$$\Delta \Phi = \Phi - \sum_i x_i \Phi_i^o = \sum_i x_i \Delta \bar{\Phi}_i \quad (1.4)$$

При рассмотрении термодинамических свойств сплавов введено понятие идеальных (совершенных) растворов, в отношении которых выполняется закон Рауля:

$$p_i = p_i^o x_i \quad (1.5)$$

где: p_i - давление насыщенного пара компонента i над сплавом; p_i^o - давление насыщенного пара компонента i над чистым компонентом при той же температуре; x_i - мольная доля компонента i , которая при выражении массы в молях определяется как: $x_i = n_i / \sum_i n_i$, при условии что $\sum_i x_i = 1$.

Уравнение (1.5) может быть получено при справедливости для химических потенциалов (парциальной мольной энергии Гиббса) в жидкой ($\mu_i^{жс}$) и паровой (μ_i^n) фазах выражений:

$$\mu_i^{жс} = \mu_i^{o^{жс}} + RT \ln x_i; \quad \mu_i^n = \mu_i^{o^n} + RT \ln p_i. \quad (1.6)$$

Из условия равновесия $\mu_i^{жс} = \mu_i^n$ между жидкой и паровой фазами

$$\mu_i^{o^{жс}} - \mu_i^{o^n} = RT (\ln p_i + \ln x_i) = RT \ln p_i^o \quad (1.7)$$

Относительная парциальная мольная энергия Гиббса для i компонента в идеальном растворе равна:

$$\Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^o = \mu_i - \mu_i^o = RT \ln x_i, \quad (1.8)$$

а изменение интегральной энергии Гиббса для бинарного раствора определяют как:

$$\Delta G^{ud} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (1.9)$$

или в общем случае

$$\Delta G^{ud} = RT \sum_i x_i \ln x_i. \quad (1.10)$$

Исходя из определения функций, энтропия и изменение парциальной и интегральной функций соответственно

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T} \right)_P = -\Delta \bar{S}; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S, \quad (1.11)$$

тогда :

$$\Delta S^{ud} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \text{ или } \Delta S^{ud} = -R \sum_i x_i \ln x_i. \quad (1.12)$$

Но в связи с тем, что реальные системы отличаются от идеальных, введены избыточные функции смешения, характеризующие величину отклонения от идеальных растворов

$$\Delta G = \Delta G^{ud} + \Delta G^{изб}, \text{ или } \Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{G}_i^o - RT \ln x_i \quad (1.13)$$

Для описания реальных систем введено понятие об активности и выражение химического потенциала в этом случае будет следующим:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, n_i} = \mu_i^o + RT \ln a_i. \quad (1.14)$$

Вместе с тем активность компонента в сплаве является функцией температуры, давления и содержания в сплаве - $a_i = f(T, p, x_1, x_2, \dots)$ и при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ связана с содержанием выражением $a_i = \gamma_i \cdot x_i$, где γ_i - коэффициент активности, суммарно характеризующий отклонение раствора от идеального.

Для металлических систем за стандартное состояние принимают чистый металл - $a_i = 1$ при $x_i = 1$ и $\mu_i = \mu_i^o$. Для изобарно-изотермических условий соответственно:

$$\mu_i - \mu_i^o = \Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i . \quad (1.15)$$

Возвращаясь к (1.13), выражение избыточной парциальной энергии Гиббса i -компонента в растворе принимает вид:

$$\Delta\bar{G}_i = \Delta\bar{G}_i - RT \ln x_i = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \frac{a_i}{x_i} = RT \ln \gamma_i \quad (1.16)$$

Приведенные выражения зависимостей (1.15), (1.16) и (1.2) позволяют определить значения всех термодинамических функций для различных металлических систем, исходя из величин активности и коэффициента активности, определяемых на основе экспериментальных данных.

При зависимости парциального давления насыщенного пара над сплавом одного из составляющих $p_i = f(T)$ от температуры и известной зависимости давления насыщенного пара того же компонента над чистым металлом $p_i^o = f_i(T)$ возможно определение активности металла в сплаве как $a = p_i / p_i^o$. Далее в соответствии с (1.15) и определением функций находят парциальные и интегральные термодинамические характеристики системы. Некоторые известные частные случаи расчета функций для металлических систем изложены ниже.

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

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 , \quad (1.17)$$

преобразуя которое, получают:

$$\ln \gamma_2 = - \int_{\ln \gamma_2^{при x_2=1}}^{\ln \gamma_1^{при x_2}} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 \quad (1.18)$$

Для вычисления γ_2 часто используют графическое интегрирование, но в случае представления функции в аналитической форме, при интегрировании получают аналитическую зависимость искомой функции, дающую возможность использования вычислительной техники в расчетах.

Наиболее часто зависимости $\ln \gamma_i$ выражают в виде полиномов различной степени вида $\ln \gamma_1 = f(x_1)$, или $\ln \gamma_1 = f(1 - x_1)$.

Для упрощения расчетов Даркеном предложена вспомогательная функция $\alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$, при введении которой в выражение для вычисления коэффициента активности второго компонента (1.18) и преобразований получают интегральную форму уравнения Гиббса-Дюгема [2]:

$$\ln \gamma_2 = -\frac{\ln \gamma_1 x_1 x_2}{x_2^2} + \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2} dx_1, \quad (1.19)$$

откуда в соответствии с (1.16) $\Delta \bar{G}_2^{изб}$.

При исследовании двойных систем достаточно часто, не зависимо один от другого, могут быть получены коэффициенты активности составляющих, как это имеет место, например, при определении по составу паровой фазы в случае, когда оба компонента летучи. Полученные в этом случае величины должны быть *согласованы*, соответствовать уравнению Гиббса-Дюгема и удовлетворять условию:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0. \quad (1.20)$$

Полученные таким образом данные об активности или коэффициенте активности одного из компонентов позволяют определить величину парциальных и интегральных термодинамических функций образования сплава, характеризующих бинарную систему в целом.

В свою очередь $a_i = f(T, p, x_1, x_2, \dots)$ – активность является функцией температуры, давления и состава. Для бинарных систем в изобарно-изотермических условиях активность зависит только от состава сплава. Рассматривая изменение активности с изменением содержания металлов в сплаве, судят о характере взаимодействия между компонентами и отклонении системы от идеальной, которое может быть положительным, отрицательным или знакопеременным. Изменение положения зависимостей активности в политермических условиях относительно идеальной для реальных сплавов позволяет делать выводы о стабильности систем, предпочтительности тех или иных температур для конкретных технологических процессов.

Давление насыщенного пара над растворами. Парциальное давление насыщенного пара каждого компонента над идеальным раствором при постоянной температуре пропорционально его мольной концентрации в растворе. В реальных системах зависимость давления пара от состава раствора отличается от линейной зависимости (рис. 1.1). Отклонение кривых в сторону бóльших значений принято называть положительными, в сторону меньших – отрицательными отклонениями. Существуют знакопеременные отклонения. Причи-

ной этих отклонений могут быть процессы, связанные с изменением средней величины частиц жидкости, образованием соединений и обычное притяжение между молекулами компонентов.

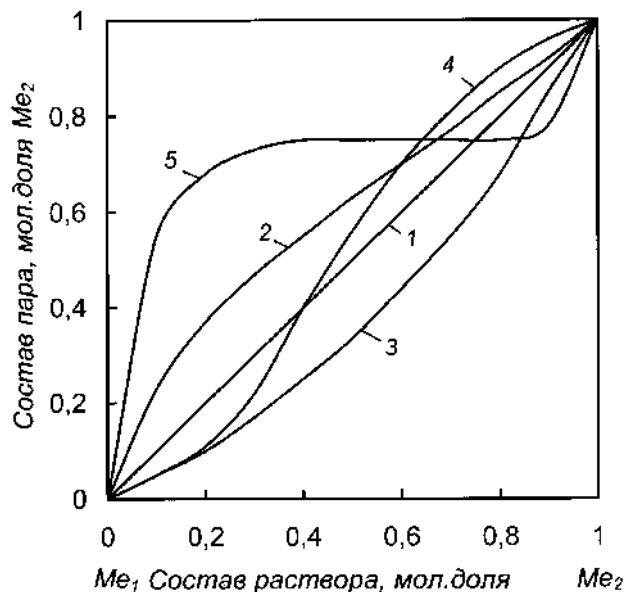


Рис. 1.1. Состав равновесных жидкости и пара в равновесных металлических системах: 1-идеальная система; 2-положительное отклонение; 3-отрицательное отклонение; 4-знакопеременное отклонение; 5 система с расслоением.

в металлическом растворе всегда возрастает относительное содержание его в паре. Горизонтальный участок одной из кривых (5 на рис. 1.1) относится к области расслаивания жидкой фазы.

Зависимость состава пара от состава раствора и общего давления определяется двумя законами Коновалова Д.П.:

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

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

Основные закономерности влияния температуры на состав пара, равновесного с летучей смесью, вытекают из основных термодинамических соотношений для летучих смесей – законов Вревского М.С.[3]:

Первый закон. При повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

Парциальное давление пара компонента (p_i) над раствором связано с давлением насыщенного пара чистого компонента (p_i^o) соотношением $p_i = p_i^o \cdot a$.

Если оба компонента бинарного раствора в чистом состоянии летучи, то пар будет содержать оба компонента. В идеальных системах состав пара над раствором равен составу раствора. В остальных случаях состав пара отличен от состава раствора. На рис.1.1 приведены типичные кривые, выражающие зависимость состава пара от состава растворов. Диагональ квадрата отвечает случаю, когда составы пара и раствора равны между собой – идеальная система. С увеличением относительного содержания компонента в жидком ме-

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

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

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

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

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

Законы Коновалова (по Сторонкину А.В. [3, С.311-334.]) описывают изменения состояния систем при изобарических или изотермических условиях, устанавливают связь между изменениями давления или температуры сосуществования фаз и изменениями состава одной из фаз при указанных условиях.

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

Следует отметить, что применительно к металлическим растворам термин «кипение» в обычном понимании этого слова условен, так как вследствие высокой плотности компонентов образование паровых пузырей внутри жидкости невозможно. В этой связи под температурой кипения металлических растворов подразумевают температуру, при которой сумма парциальных давлений компонентов системы равна атмосферному, или другому давлению, при котором определяют температуру кипения.

Дистилляция двойных растворов. При дистилляции – процессе разделения раствора на те, или иные составные части путем перегонки различают три типа диаграмм температур кипения, позволяющих судить о возможности процесса разделения и составе получаемых продуктов. Диаграмма состав - температура кипения первого типа приведена на рис. 1.2. Поле диаграммы, расположенное ниже кривой температуры кипения, является полем жидкости, выше кривой состава пара – полем пара. Область между кривыми жидкости и пара отвечает гетерогенной системе, состоящей из равновесных между собой жидкости и пара.

Системы, относящиеся к различным типам диаграмм, ведут себя при дистилляции неодинаково. При нагревании металлического раствора ($Me_1 +$

Me_2), относящегося к первому типу состава x_1 , кипение начнется при достижении температуры t_1 .

Тип I

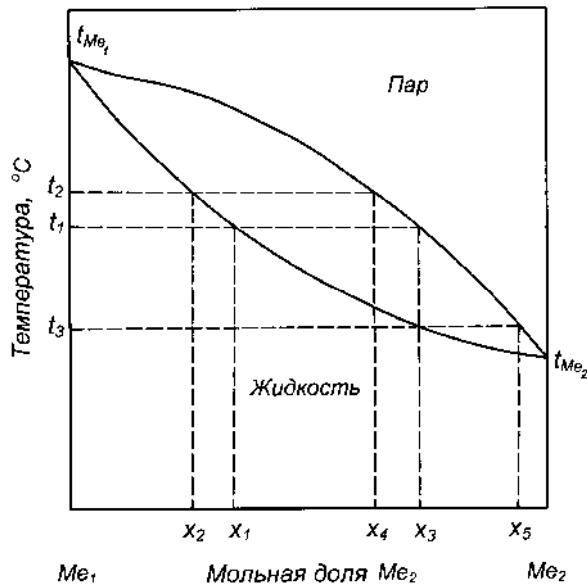


Рис. 1.2. Диаграмма состав – температура кипения I типа.

понент Me_1 и температура кипения достигнет t_{Me_1} . В свою очередь, если сконденсировать пар состава x_3 и подвергнуть его повторной дистилляции, то его температура кипения будет соответствовать t_3 , и пар над ним (состава x_5) будет еще более обогащен Me_2 .

Тип II

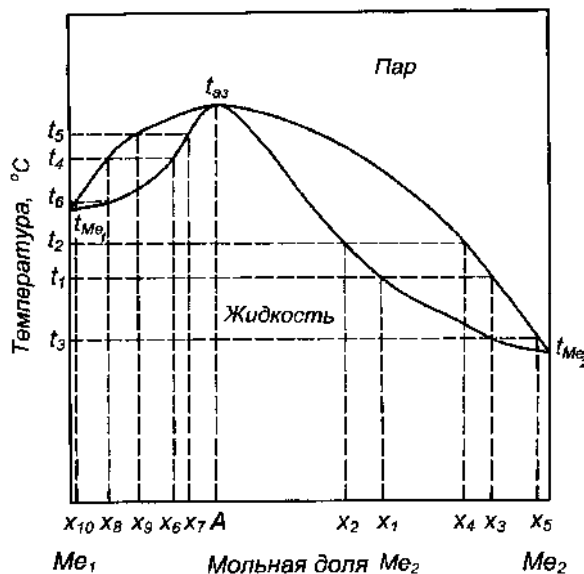


Рис. 1.3. Диаграмма состав – температура кипения II типа.

Пар, равновесный с этим раствором, отвечает составу x_3 , который более богат металлом Me_2 . После испарения некоторого количества Me_2 остающаяся часть раствора становится богаче металлом Me_1 и соответствует составу x_2 . Температура кипения раствора состава x_2 поднимается до t_2 . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, соответствует составу x_4 . Он тоже более богат компонентом Me_2 , чем раствор. Поэтому при дистилляции раствор обогащается металлом Me_1 и температура кипения повышается. В результате в конце процесса испарения будет содержаться практически чистый ком-

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

Таким образом, в системах этого типа любой двойной металлический раствор можно разделить на чистые металлы. К таким системам относятся большинство бинарных сплавов кадмия.

При рассмотрении процесса дистилляции металлических систем, относящихся к II типу диаграмм (рис. 1.3), можно видеть, что разделение на

исходные компоненты невозможно.

Так при нагревании металлического раствора ($Me_1 + Me_2$) состава x_1 (справа от состава азеотропа) кипение начнется при достижении температуры t_1 . Пар, равновесный с этим раствором, отвечает составу x_3 , который более богат металлом Me_2 . После испарения некоторого количества Me_2 остающаяся часть раствора соответствует составу x_2 . Температура кипения раствора состава x_2 поднимается до t_2 . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, соответствует составу x_4 . Он тоже более богат компонентом Me_2 , чем раствор. Поэтому при дистилляции раствор обогащается металлом Me_1 и температура кипения повышается. В результате в конце процесса испарения будет содержаться сплав, соответствующий составу азеотропа (А) - нераздельно кипящей жидкости с соответствующей температурой кипения ($t_{аз}$)

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

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

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

Таким образом, в системах II типа двойной металлический раствор можно разделить на Me_1 и азеотропную смесь, или Me_2 и азеотропную смесь в зависимости от состава сплава относительно состава азеотропа (А), при этом к составу азеотропа приближается состав остатка от дистилляции.

При рассмотрении процесса дистилляции металлических систем, относящихся к III типу диаграмм температура-состав с минимумом температуры кипения (рис. 1.4), можно видеть, что раз-

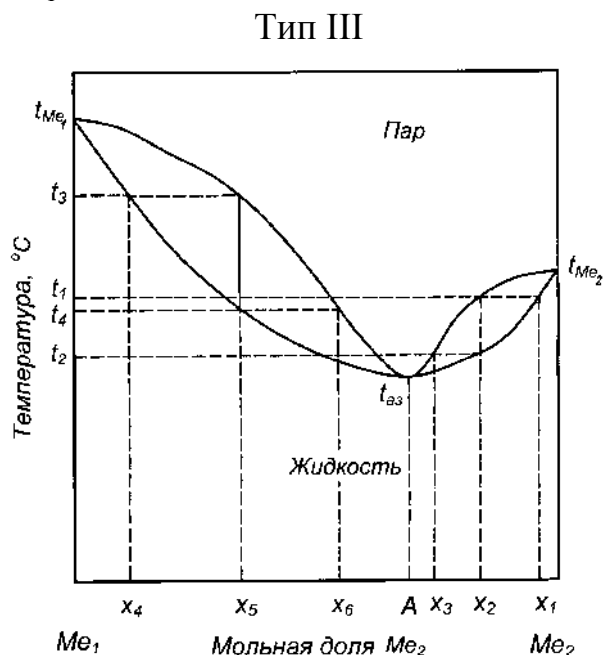


Рис. 1.4. Диаграмма состав — температура кипения III типа.

деление на исходные компоненты также невозможно. При нагревании металлического раствора ($Me_1 + Me_2$) состава x_1 (справа от состава азеотропа) кипение начнется при достижении температуры t_1 . Пар, равновесный с этим раствором, отвечает составу x_2 , который более богат металлом Me_1 . При конденсации пара состава x_2 будет получен жидкий сплав состава x_2 с температурой кипения t_2 и составом паровой фазы x_3 . Поэтому при повторении дистилляции раствор обогащается металлом Me_1 и температура кипения понижается. В результате в конце процесса испарения пар и раствор будут соответствовать составу азеотропа (A) с температурой кипения (t_{az}). Сплав при испарении Me_1 будет обогащаться Me_2 , который может быть выделен практически в чистом виде.

При дистилляции сплава состава x_4 (слева от состава азеотропной смеси A) равновесный с этим составом пар x_5 при конденсации дает сплав того же состава с температурой кипения t_4 . Сплав x_5 имеет равновесную паровую фазу состава x_6 , обогащенную металлом Me_2 . При повторении процесса испарение-конденсация будет получен пар, соответствующий составу азеотропной смеси (A) с температурой кипения (t_{az}). То есть жидкие растворы слева от состава A могут быть разделены на металл Me_1 и сплав, состава A .

В системах III типа двойной металлический раствор можно разделить на Me_1 и азеотропную смесь, или Me_2 и азеотропную смесь в зависимости от состава сплава относительно состава азеотропа (A) с той лишь разницей, что к составу азеотропа приближается состав паровой фазы.

Термодинамика испарения. При рассмотрении процессов испарения мы имеем дело с процессами, протекающими при постоянном объеме. Парциальная свободная энергия испарения металла из сплава в этом случае связана с давлением пара уравнением:

$$\Delta \bar{F}_i = -RT \ln p_i, \quad (1.21)$$

и согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta \bar{F}_i = \Delta \bar{H}_i^{исп} - T \Delta \bar{S}_i^{исп}, \quad (1.22)$$

где $\Delta \bar{H}_i^{исп}$ - изменение парциальной энтальпии испарения; $\Delta \bar{S}_i^{исп}$ - изменение парциальной энтропии испарения.

Таким образом, исходя из определения функций в соответствии с (1.11) и (1.2), на основании парциальных величин давления пара металлов, составляющих систему, определяют парциальные и интегральные термодинамические функции перехода компонентов в паровую фазу. Следует лишь отметить, что давление пара должно быть представлено в *атмосферах*.

Из (1.21) видно, что свободная энергия испарения является функцией давления пара, которое в свою очередь определяется природой металла и температурой. Для процессов, протекающих при низких давлениях, принципиаль-

ным является выяснение зависимости давления пара металла от внешнего давления.

Рассмотрим равновесие жидкий металл – пар [4]. Известно, что фазы находятся в равновесии при равенстве химических потенциалов всех составляющих веществ в этих фазах. Если жидкий металл при внешнем давлении P находится в равновесии с его паром, давление которого p , то с уменьшением внешнего давления на dP свободная энергия (мольная) изменится на $V_{жс}dP$, где $V_{жс}$ – объем одного моля жидкости. Связанное с этим изменение парциального давления пара на dp изменит его мольную энергию на V_ndp , где V_n – объем одного моля пара. При равновесии:

$$V_{жс}dP = V_ndp; \quad (1.23)$$

$$\frac{dp}{dP} = \frac{V_{жс}}{V_n}. \quad (1.24)$$

При малом давлении пара он подчиняется газовым законам, следовательно:

$$V_n = \frac{RT}{p}; \quad \frac{dp}{dP} = \frac{V_{жс}p}{RT} \quad \text{и} \quad \frac{dp}{p} = \frac{V_{жс}}{RT} dP. \quad (1.25)$$

Так как объем жидкости при понижении давления в пределах одной атмосферы практически не изменяется, то уравнение (1.25) можно интегрировать в пределах от P_1 до P_2 для внешнего давления и от p_1 до p_2 для парциального давления пара:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_{жс}(P_1 - P_2)}{RT}, \quad \text{или} \quad \frac{p_1}{p_2} = e^{\frac{V_{жс}(P_1 - P_2)}{RT}} \quad (1.26)$$

При переходе от давления, равного 1 атм, к вакууму (где давление условно равно нулю) выражение (1.26) упрощается до:

$$\frac{p_1}{p_2} = e^{0,0122 \cdot \frac{V_{жс}}{T}}. \quad (1.27)$$

Из уравнения (1.27) следует, что понижение парциального давления будет наибольшим для металла, имеющего низкую температуру плавления и большой атомный объем при этой температуре. При нагревании отношение $V_{жс}$ к T будет уменьшаться вследствие относительного постоянства $V_{жс}$. Рассчитанные предельные изменения величины давления пара элементов в вакууме приведены в табл.1.1.

Нетрудно видеть, что наибольшим изменением давления пара при переходе в вакуум обладает цезий (0,291 %), для других металлов это изменение не

превышает сотых долей процента. Следовательно, влияние внешнего давления в пределах одной атмосферы практически не ощутимо.

Таблица 1.1. Изменение величины давления пара металлов при переходе от атмосферного давления в вакуум

Металл	Cs	Na	Bi	Sn	Pb	Tl
Изменение давления пара, %	0,291	0,080	0,046	0,040	0,039	0,038
Металл	Cd	Ca	Sb	Zn	Ag	Cu
Изменение давления пара, %	0,028	0,028	0,025	0,017	0,011	0,007

Построение фазового перехода жидкость-пар в металлических системах.

Данные о парожидкостном равновесии имеют первостепенное значение для разработки и оптимизации параметров основных процессов разделения веществ в химической и металлургической технологии, в первую очередь – дистилляционных, ректификационных и абсорбционных процессах.

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

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

При расчете состава пара в первом случае в большинстве методов расчета используют уравнение Гиббса-Дюгема [10]:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 - (v^E / RT) dp + (H^E / RT^2) dT = 0, \quad (1.28)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в растворе; γ_i – коэффициент активности i -го компонента ($i=1,2$); v^E – избыточный объем; H^E – избыточная энтальпия раствора; p – общее давление; T – температура, К; R – газовая постоянная.

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

Далее, представляя зависимости давления пара чистых компонентов уравнением Антуана, выражение (1.28) преобразовывают к виду

$$dy_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{x_1-y_1} \cdot 2,303 \left[\frac{B_1 x_1}{(T+C_1)^2} + \frac{B_2 x_2}{(T+C_2)^2} \right] dT, \quad (1.29)$$

где y_i – концентрация i -го компонента в паре; B_i , C_i – константы уравнения Антуана для i -го чистого вещества ($i=1,2$).

Численным интегрированием соотношения (1.29) рассчитывают состав пара.

Методы расчета равновесного состава пара в бинарных системах при изотермических условиях можно разделить на две группы. К первой относятся способы, заключающиеся в численном интегрировании одной из форм уравнения Гиббса-Дюгема, ко второй – методы, основанные на использовании интерполяционных уравнений описания зависимости коэффициентов активности, парциальных давлений компонентов или избыточной энергии Гиббса от состава раствора.

Строгий метод расчета состава пара бинарной системы по зависимости давления от состава заключается в численном интегрировании методом Рунге одной из форм уравнения Дюгема-Маргулеса для идеального пара:

$$dy_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{p(y_1-x_1)} dp, \quad (1.30)$$

при этом дифференциалы заменяют небольшими конечными приращениями. Исходя из определенного начального значения при изменении давления пара над раствором p_n до p , находят изменение состава пара Δy_1 . Состав раствора, соответствующий выбранному p , находят графически по экспериментальным данным о $p(x_1)$.

Другой метод расчета [11] состава пара при $p=\text{const}$ по зависимости температуры кипения смесей от состава предполагает знание зависимости теплоты смешения ($\Delta H_{см}$) от состава. Совместным решением уравнений:

$$\frac{-\Delta H_{см}}{RT^2} dT = x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 \quad (1.31)$$

$$p = p_1^o x_1 \gamma_1 + p_2^o x_2 \gamma_2 \quad (1.32)$$

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

$$y_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}, \quad (1.33)$$

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

Нами принят за основу метод определения границ фазового перехода жидкость-пар на основании парциальных давлений насыщенного пара составляющих системы.

В связи с отсутствием процесса кипения жидких металлических растворов из-за высокой плотности образующих их металлов, температуру кипения определяли равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара металлов, составляющих систему, в соответствии с законом Дальтона равна атмосферному (0,1 МПа) или другому давлению, соответствующему условиям вакуумных технологий. Состав паровой фазы над раствором определенного

состава ($x_1, x_2=1-x_1$) определяли в соответствии с (1.33). Для расчета фазовых границ, таким образом, необходимы температурно-концентрационные зависимости парциального давления элементов.

Важной является оценка понижения давления в пределах одной атмосферы на температуру фазовых переходов конденсированной фазы. Авторами [12] исследована диаграмма состояния кадмий-таллий при повышении давления до 2,6 ГПа и установлено, что влияние давления на эвтектическую температуру можно описать уравнением $t(^{\circ}\text{C})=203,5+49,72P-2,351P^2$, где P давление в ГПа. При изменении давления на 0,1 МПа, что соответствует атмосферному давлению, понижение составит $5 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}$. По данным этих же авторов при увеличении давления до 4 ГПа температура ликвидуса сплава Cd+80 ат. % Pb изменяется по зависимости $t(^{\circ}\text{C})=266,7+56,45P-2,68P^2$. При изменении давления с переходом в вакуум температура изменится на $5,6 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}$. То есть, низкие давления практически не оказывают влияния на температуру фазовых переходов конденсированных систем и при построении диаграмм нами не учитывались.

При сопоставлении границ фазового перехода жидкость-пар, полученных нами, с результатами прямых измерений температуры кипения жидких растворов кадмий-цинк, они оказались близки к данным, полученных авторами [6], и совпадали с приведенными в работе [7]. Это подтверждает корректность принятого нами метода определения температуры кипения металлических растворов.

Таким образом, границы двухфазной области сосуществования жидкости и пара при атмосферном и низких давлениях позволяют прогнозировать поведение компонентов, составляющих металлические растворы, при дистилляционном разделении металлов испарением в вакууме. На основании данных о фазовом переходе при пониженном давлении представляется возможность судить об изменении коэффициента распределения металлов по продуктам, преимущественном испарении одного из компонентов или отсутствии такового, составе паровой фазы, а следовательно и конденсата, минимальном допустимом разрежении, исключаяющим процесс выпадения твердой фазы в остатке от дистилляции, составе последней и величине энергетических затрат.

Как отмечено выше, в черновом кадмии в заметных количествах присутствуют примеси цинка, таллия, свинца, меди, никеля, серебра и др. элементов. В связи с тем, что дистилляционный процесс предполагает перевод в паровую фазу рафинируемого металла, металлов-примесей или совместное присутствие основного металла и примесного элемента в паровой фазе представляют практический и научный интерес термодинамические характеристики конденсированной и паровой фаз.

1.2 Системы кадмия с металлами I группы

I группа Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева включает подгруппу (А) щелочных металлов и подгруппу (Б), в которую

входят медь, серебро и золото. Металлы подгрупп значительно отличаются физическими свойствами.

1.2.1 Системы кадмия со щелочными металлами.

В доступных источниках информации сведения о жидких сплавах щелочных металлов с кадмием ограничены системами кадмий-натрий и кадмий - калий.

Система кадмий-натрий. Диаграмма состояния конденсированных фаз системы кадмий-натрий приведена в справочнике [10]. В системе образуются соединения Cd_2Na $\text{Cd}_{11}\text{Na}_2$, плавящиеся конгруэнтно при температурах 384 и 363 °С, и протекают три реакции эвтектического типа при 288; 348 и 95,4 °С. Область неограниченной растворимости жидких растворов ограничена температурой 500 °С.

Изучению термодинамических свойств указанной системы посвящено несколько работ. Авторами [11] атомно-абсорбционным методом измерено давление пара натрия над сплавами с кадмием, представленное уравнениями:

$$\lg p_{\text{Na}} [\text{мм рт.ст.}] = (10,89 \pm 0,56) - (8033 \pm 270) \cdot T^{-1} \quad (\text{для } 32,6 \text{ ат.\% Na при } 197\text{-}240^\circ\text{C}) \quad (1.34)$$

$$\lg p_{\text{Na}} [\text{мм рт.ст.}] = (9,72 \pm 0,44) - (8395 \pm 243) \cdot T^{-1} \quad (\text{для } 16,5 \text{ ат.\% Na при } 254\text{-}309^\circ\text{C}) \quad (1.35)$$

$$\lg p_{\text{Na}} [\text{мм рт.ст.}] = (14,78 \pm 0,30) - (11618 \pm 226) \cdot T^{-1} \quad (\text{для } 12,0 \text{ ат.\% Na при } 275\text{-}342^\circ\text{C}) \quad (1.36)$$

Майоровой Е.А. [12] методом измерения э.д.с. концентрационных цепей определены коэффициенты активности натрия во всем интервале концентраций жидких сплавов с кадмием. В работе [13] указаны парциальные избыточные функции кадмия в сплавах с натрием для температуры 673 К. Авторы [14] приводят коэффициенты активности кадмия и натрия (673 К), совпадающие с таковыми при пересчете избыточных функций [13] в соответствии с известной зависимостью.

При определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и натрия, необходимых для определения границ сосуществования жидких металлических растворов и паровой фазы, нами приняты величины коэффициентов активности кадмия из публикации [14], не зависящих от температуры. Коэффициенты активности натрия определены интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Давление пара кадмия определено нами ранее, величина давления пара натрия заимствована из монографии [15], пересчитана для давления, выраженного в Паскалях, и приведена к виду:

$$\ln p_{\text{Na}}^o [Pa] = 22,168 - 12340 \cdot T^{-1}. \quad (1.37)$$

Величины давления пара кадмия и натрия над жидкими сплавами получены, в этом случае, в виде выражений:

$$\ln p_{Cd}[Па] = -12096 \cdot T^{-1} - 4,163x_{Cd}^4 + 5,216x_{Cd}^3 + 3,344x_{Cd}^2 - 5,206x_{Cd} + 23,974 + \ln x_{Cd} \quad (1.38)$$

$$\ln p_{Na}[Па] = -12340 \cdot T^{-1} - 4,163x_{Na}^4 + 16,987x_{Na}^3 - 23,14x_{Na}^2 + 11,494x_{Na} + 20,99 + 1,478 \ln x_{Na} \quad (1.39)$$

здесь и далее: x_i - атомная доля соответствующего металла в растворе.

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-натрий, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов приведены в табл. 1.2. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.5).

Таблица 1.2. Границы фазовых переходов жидкость-пар: температура кипения и состав паровой фазы при давлениях 0,1 МПа, 100 и 10 Па для сплавов системы кадмий-натрий

Содержание Cd* в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd* в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
1	766,3	1,0	378,7	1,0	306,8	1,0
0,8	804,7	0,9429	393,9	0,9500	318,8	0,9521
0,6	830,3	0,6985	404,9	0,7269	327,8	0,7360
0,4	837,6	0,5067	408,6	0,5411	331,0	0,5525
0,2	843,3	0,4189	411,2	0,4529	333,1	0,4643
0,05	862,8	0,2348	419,5	0,2604	339,9	0,2693
0	886,6	0	429,6	0	348,2	0
Примечание: *- остальное натрий						

Рассматривая фазовый переход жидкость-пар, следует отметить малую область сосуществования жидкости и пара. Форма границ свидетельствует об относительно незначительном обогащении пара кадмием при испарении компонентов, причем, понижение давления, судя по составу паровой фазы, практически не сказывается на процессе дистилляционного разделения. Понижение давления до 10 Па сдвигает область сосуществования жидких растворов и паровой фазы на гетерофазные области жидких растворов и Cd_2Na (при концентрации кадмия 40-66, 6 ат. %) и $Cd_{11}Na_2$ +Ж. В интервале концентраций 66,7 - 84,6 ат. % Cd температура кипения находится в области твердых растворов, что делает невозможным разделение системы на составляющие. Температура кипения растворов, прилегающих к кадмиевому краю диаграммы состояния, при этом давлении также находится в двухфазной области (Cd)+Ж. Исходя из положения границ областей сосуществования жидкости и пара, для реализа-

ции процесса испарения жидких металлических растворов в вакууме необходимо поддержание давления около 100 Па.

В связи с допущением о независимости активности (коэффициентов активности) от температуры парциальные и интегральная энтальпии смешения сплавов системы кадмий-натрий равны нулю. Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения и испарения приведены в табл. 1 и 37 Приложения.

Значения интегральных энтропий смешения ($\Delta S_{Cd-Na}^{смеш}$) и испарения ($\Delta S_{Cd-Na}^{исп}$), а также энтальпии испарения ($\Delta H_{Cd-Na}^{исп}$) для вычисления термодинамических характеристик для промежуточных концентраций аппроксимированы полиномами:

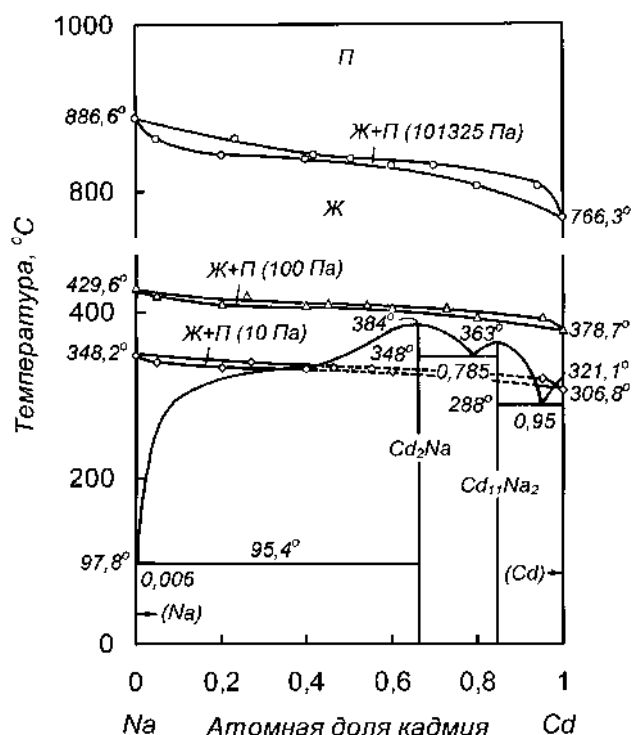


Рис. 1.5. Диаграмма состояния натрий-кадмий

$$\Delta S_{Cd-Na}^{смеш} = -59,284x_{Na}^4 + 88,311x_{Na}^3 - 55,671x_{Na}^2 + 26,644x_{Na}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.40)$$

$$\Delta H_{Cd-Na}^{исп} = 2,03x_{Na} + 100,57, \text{ кДж/моль} \quad (1.41)$$

$$\Delta S_{Cd-Na}^{исп} = 58,974x_{Na}^4 - 148,09x_{Na}^3 + 145,77x_{Na}^2 - 64,899x_{Na} + 96,719, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.42)$$

Система кадмий-калий. На диаграмме состояния кадмий-калий [10, С.848-849] существует широкая область расслаивания в области составов 15-94 ат. % К, а также одно интерметаллическое соединение $Cd_{13}K$, плавящееся конгруэнтно при 487 °С. Со стороны кадмия и калия существуют вырожденные эвтектики при температурах 321 и 63,7 °С соответственно. Двухфазная область расслаивающихся растворов ограничена сверху температурой 600 °С.

Исследование термодинамических свойств граничной системы кадмий-калий выполнено авторами [16] при изучении тройных сплавов Cd-K-Tl, в котором методом э.д.с. концентрационных цепей при 600 °С определена активность калия во всем интервале концентраций жидких металлических растворов, включая область расслаивания.

Эти значения активности взяты нами за основу при определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и калия. Принято, что коэффициенты активности не изменяются с температурой. Коэффициенты активности кадмия определены интегрированием. Величина давления пара калия заимствована из [15] и приведена к виду:

$$\ln p_K^o [Па] = 21,658 - 10360 \cdot T^{-1}. \quad (1.43)$$

В связи с тем, что плато на кривой активность калия-состав нельзя описать одной зависимостью, уравнения зависимости давления пара калия от состава и температуры определены для двух интервалов: $0 \div 0,6$ и $0,6 \div 1$ атомных долей элемента. Величины давления пара калия и кадмия над жидкими сплавами получены в виде выражений:

$$\begin{aligned} &\text{при } x_K = 0 \div 0,6 \\ \ln p_K [Па] &= -10360 \cdot T^{-1} - 28,625x_K^4 + 66,733x_K^3 - 52,789x_K^2 + 14,955x_K + 21,384 + \ln x_K \\ &\text{при } x_K = 0,6 \div 1 \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\ln p_K [Па] = -10360 \cdot T^{-1} + 68,3x_K^4 - 207,3x_K^3 + 234,86x_K^2 - 119,08x_K + 44,878 + \ln x_K \quad (1.45)$$

$$\ln p_{Cd} [Па] = -12096 \cdot T^{-1} - 13,404x_{Cd}^4 + 35,269x_{Cd}^3 - 31,144x_{Cd}^2 + 11,257x_{Cd} + 21,187 - 0,159 \ln x_{Cd} \quad (1.46)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-калий, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 1.3. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.6)

Таблица 1.3. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-калий

Содержание Cd^* в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание K^{**} в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание K в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание K в паре, ат. доля
0	749,5	1,0	334,5	1,0	262,3	1,0
0,1	726,9	0,7053	334,3	0,8803	263,1	0,9149
0,2	717,0	0,6353	332,7	0,8413	262,2	0,8855
0,3	717,0	0,6353	332,7	0,8413	262,2	0,8855
0,4	717,0	0,6353	332,7	0,8413	262,2	0,8855
0,5	717,0	0,6353	332,7	0,8413	262,2	0,8855
0,6	717,0	0,6353	332,7	0,8413	262,2	0,8855
0,7	719,6	0,6207	334,1	0,8324	263,4	0,8787
0,8	732,2	0,4986	342,8	0,7496	271,0	0,8130
0,9	755,8	0,7729	362,8	0,4548	289,5	0,5434
1	766,3	0	378,7	0	306,8	0
Примечание: *- остальное калий; **-остальное кадмий.						

Фазовый переход жидкость пар системы кадмий-калий характеризуется наличием азеотропной смеси при концентрации 36,5 ат.% Cd с минимумом температуры кипения при 717 °С. Особенностью является достижение системой температуры кипения при наличии двух несмешивающихся жидкостей, о чем свидетельствует горизонталь температуры кипения. Ориентировочный состав слоев может быть определен по пересечению границ области расслаивания и гомогенных жидких растворов горизонталью температуры кипения: нижний слой, содержащий 65-70 ат. % кадмия и 30-35 ат.% калия, и верхний, в котором около 80 ат. % калия и 20 ат.% кадмия.

Форма правой части области сосуществования жидкости и пара, то есть при дистилляционном рафинировании кадмия с примесью калия при атмосферном давлении, предполагает обогащение паровой фазы калием, что вызовет технологические затруднения вследствие совместного испарения примеси и рафинируемого металла. При этом разделение системы на элементы дробным испарением невозможно вследствие образования азеотропной смеси.

Переход к вакууму практически не изменяет форму границ фазового перехода жидкость-пар, однако сопровождается осложнениями, обусловленными наложением парожидкостной области на область твердых растворов, и значительным сокращением области существования жидких гомогенных растворов калия в кадмии.

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения и испарения приведены в табл. 2 и 37 Приложения.

Значения интегральных энтропий смешения ($\Delta S_{Cd-K}^{смеш}$) и испарения ($\Delta S_{Cd-K}^{исп}$), а также энтальпии испарения ($\Delta H_{Cd-K}^{исп}$) аппроксимированы выражениями:

$$\Delta S_{Cd-K}^{смеш} = -280,24x_K^6 + 833,28x_K^5 - 992,65x_K^4 + 618x_K^3 - 218,4x_K^2 + 40,01x_K, \quad \text{Дж/(моль·К)} \quad (1.47)$$

$$\Delta H_{Cd-K}^{исп} = -14,432x_K + 100,57, \quad \text{кДж/моль} \quad (1.48)$$

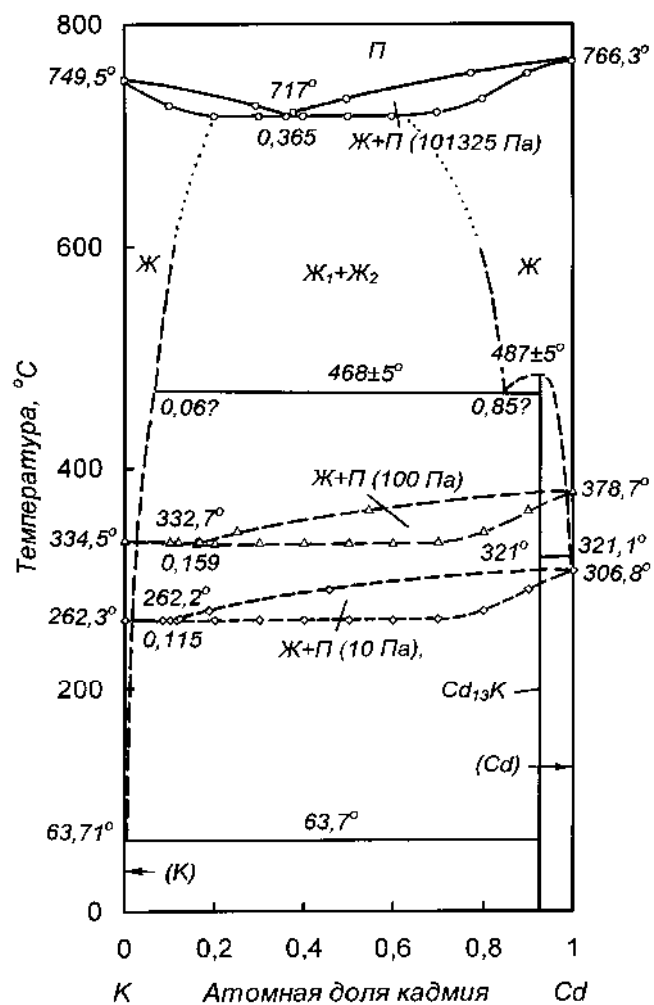


Рис.1.6. Диаграмма состояния калий-кадмий

$$\Delta S_{Cd-K}^{исп} = 282,11x_K^6 - 856,1x_K^5 + 1040,5x_K^4 - 629,54x_K^3 + 191,37x_K^2 - 15,78x_K + 84,23, \\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.49)$$

1.2.2 Системы кадмия с металлами IB группы

Система кадмий-медь. Термодинамическим исследованиям системы медь-кадмий посвящено достаточно большое количество работ [17-22]. В [17] методом измерения э.д.с. исследована термодинамика двойной системы кадмий-медь в интервале 46-100 ат.% кадмия при температуре 575, 600, 625 и 650°C. Определены коэффициенты активности, избыточная энергия растворения и парциальная теплота смешения кадмия. Установлено положительное отклонение от закона идеальных растворов, увеличивающееся с ростом температуры, что отличается от обычного поведения сплавов в этих условиях.

Авторами [18] аналогичным методом впервые определены свободная энергия, энтальпия и энтропия образования интерметаллических соединений Cu_2Cd и Cu_4Cd_3 из твердой меди и жидкого ($\Delta H_{\text{смеш.}} = -1,4 \pm 0,3$ и $-1,85 \pm 0,31$ ккал/г-атом и $\Delta S_{\text{смеш.}} = -1,2 \pm 0,35$ и $-1,6 \pm 0,4$ кал/(г-атом·К) и твердого кадмия ($\Delta H_{\text{смеш.}} = -0,9 \pm 0,3$ и $-1,2 \pm 0,35$ ккал/г-атом и $\Delta S_{\text{смеш.}} = -0,3 \pm 0,4$ и $-0,5 \pm 0,45$ кал/(г-атом·К) соответственно.

Приведенные исследования, а также более ранние объединены в работе [19], где со ссылкой на [20] указано давление пара кадмия 733,26 кПа (5500 мм рт.ст.) при 1373 К (1100°C) для состава сплава с 70,0 мас.% (56,88 ат. %) Cd. Последнее требует подтверждения из-за низкой температуры кипения кадмия.

В более позднем исследовании [21], также выполненном с использованием метода э.д.с., определены свободная энергия и теплота образования сплавов $\text{Cd}_x\text{Cu}_{1-x}$ при 60 °C (333 К) в интервале 25,2-77,2 ат.% Cd. Установлено, что при 25,2-40,0 ат.% Cd образование сплавов экзотермично, при более высоких концентрациях сопровождается поглощением тепла.

Определению величины давления пара кадмия при 1100-1200 °C методом точек кипения с использованием избыточного давления аргона для предотвращения испарения кадмия посвящена работа [22]. В результате исследования определены приближенные значения энтропии и энтальпии для этой температуры, установлено незначительное отклонение системы от идеального. Энтальпия смешения растворов отрицательна во всем интервале концентраций кадмия.

В работах [23,24], где определено положение кривой ретроградного солидуса при малых содержаниях кадмия, констатирована возможность описания жидких и твердых растворов в рамках квазирегулярной модели.

Авторами [25] методом Лэнгмюра (испарением с открытой поверхности) определено давление пара кадмия при 455-880 °C над сплавами, содержащими 18, 38, 57 и 67 ат.% Cd, представленное температурными и концентрационными зависимостями. Установлено знакопеременное отклонение системы от идеальной. Экстраполяцией зависимостей давления пара на область высоких тем-

ператур определены температуры кипения сплавов (более 10 ат.% Cd) для давлений 0,1-0,5 МПа (1-5 атм).

Вместе с тем, данные по определению термодинамических характеристик паровой фазы указанной системы не полны и в некоторой степени противоречивы. Нами [26, 27] выполнено определение давления пара кадмия над сплавами с медью, для малых содержаний 2,30; 3,86; 6,11; 8,21 и 10,12 ат.% Cu в растворе методом струи при температурах 673-850 К, при больших - методом точек кипения (изотермический вариант) и на основании его определены границы существования двухфазной области жидких сплавов и пара при атмосферном и давлениях 100 и 10 Па, в интервале которых реализуется процесс вакуумного рафинирования.

Сплавы готовили из кадмия и меди, с содержанием основного элемента более 99,99 мас.%, сплавлением в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 550 °С и выдержке 3 часа с последующим закаливанием в воде. Методика определения давления пара изложена выше.

Обработка полного массива величин давления пара (в табл. 1.4) позволила получить его температурно-концентрационную зависимость для кадмия:

$$\ln P_{Cd} [Па] = \frac{2640x_{Cd}^2 - 1969x_{Cd} - 12767}{T} + 3,875x_{Cd}^3 - 7,51x_{Cd}^2 + 4,332x_{Cd} + 22,468 + \ln x_{Cd}, \quad (1.50)$$

и интегрированием по уравнению Гиббса-Дюгема – зависимость для меди:

$$\ln P_{Cu} [Па] = \frac{2640x_{Cu}^2 - 8591x_{Cu} - 31192 + 3311 \ln x_{Cu}}{T} - 3,875x_{Cu}^3 + 9,928x_{Cu}^2 - 9,167x_{Cu} + 27,649 + 1,937 \ln x_{Cu}, \quad (1.51)$$

Общая погрешность измерений определена как сумма относительных погрешностей независимых измерений, равная 7,83 %.

На основании зависимостей давления пара экстраполяцией на область высоких температур определены границы фазового перехода жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме и дополнена диаграмма состояния кадмий - медь [10], приведенная на рис. 1.7.

Границы области сосуществования жидкости и пара (температура кипения раствора и состав пара над ним) при 101325, 100 и 10 Па соответствуют данным табл. 1.5.

Из данных табл. 1.5 следует, что понижение давления над бинарными сплавами способствует снижению концентрации меди в паровой фазе на 6 порядков при давлении 100 и на 8 порядков при 10 Па. Даже при концентрации в сплаве $5 \cdot 10^{-3}$ ат. % Cd в паровой фазе присутствует лишь 3,57 ат.% (при 100 Па) и $4,88 \cdot 10^{-2}$ ат. % (при 10 Па) меди. Последнее является положительным фактором при дистилляционном разделении сплавов на исходные элементы.

Таблица 1.4. Давление пара кадмия и его активность в сплавах с медью

Содерж. меди в сплаве, ат.%	Темпера- тура, К	Давление пара кад- мия (экс- пер.), кПа	Актив- ность экспери- мент.	Актив- ность расчет- ная	Давление пара кад- мия (рас- чет.), кПа	Погреш- ность, относит. %
1	2	3	4	5	6	7
2,30	673	0,171	0,951	0,857	0,153	+11,76
3,96	673	0,120	0,695	0,771	0,139	-13,67
6,11	673	0,140	0,829	0,676	0,122	+14,75
8,21	673	0,105	0,636	0,598	0,107	-1,87
10,12	673	0,091	0,506	0,537	0,097	-6,18
2,30	773	1,550	0,843	0,870	1,599	-3,06
3,96	773	1,580	0,859	0,790	1,453	+8,74
6,11	773	1,335	0,726	0,701	1,29	+3,49
8,21	773	1,104	0,600	0,628	1,154	-4,33
10,12	773	1,020	0,555	0,570	1,048	-2,67
2,30	853	6,439	0,806	0,878	7,003	-8,05
3,96	853	6,780	0,850	0,802	6,402	+5,59
6,11	853	5,538	0,694	0,718	5,727	-3,30
8,21	853	5,280	0,662	0,647	5,165	+2,23
10,12	853	4,566	0,572	0,592	4,723	-3,32
9,82	773	0,935	0,508	0,579	1,064	-12,16
9,90	773	1,113	0,605	0,576	1,060	+5,04
10,71	973	28,383	0,619	0,604	27,690	-2,50
13,64	973	24,053	0,524	0,537	24,635	+2,37
27,64	843	1,887	0,280	0,302	2,038	-7,43
28,99	993	19,342	0,328	0,331	19,496	-0,79
41,46	1053	29,755	0,252	0,255	30,103	+1,16
42,37	853	1,459	0,183	0,203	1,622	+10,03
55,97	903	2,813	0,161	0,154	2,692	-4,49
58,23	1073	26,160	0,179	0,174	25,360	-3,15
59,67	903	2,536	0,145	0,139	2,439	-3,99
63,45	1073	21,517	0,147	0,149	21,815	+1,37
75,15	1098	18,920	0,100	0,098	18,456	-2,51
77,82	1143	26,263	0,090	0,088	25,783	-1,86
89,54	1243	28,277	0,041	0,038	26,165	-8,07
						$ \Delta_{\text{ср.}} =5,33$

Таблица 1.5. Изменение температуры кипения и состава паровой фазы от состава сплава кадмий-медь при изменении давления

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Си в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Си в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Си в паре, ат. доля
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	840,6	$1,378 \cdot 10^{-10}$	419,0	$1,216 \cdot 10^{-16}$	341,6	$1,178 \cdot 10^{-18}$
0,6	891,3	$2,139 \cdot 10^{-9}$	445,3	$5,295 \cdot 10^{-15}$	364,6	$7,254 \cdot 10^{-17}$
0,4	942,4	$1,318 \cdot 10^{-8}$	467,9	$4,345 \cdot 10^{-14}$	382,7	$6,507 \cdot 10^{-16}$
0,2	1041,8	$1,854 \cdot 10^{-7}$	501,8	$5,363 \cdot 10^{-13}$	408,6	$7,681 \cdot 10^{-15}$
0,1	1164,3	$2,374 \cdot 10^{-6}$	539,5	$5,665 \cdot 10^{-12}$	436,9	$7,655 \cdot 10^{-14}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1305,8	$2,563 \cdot 10^{-5}$	580,5	$5,003 \cdot 10^{-11}$	467,4	$7,002 \cdot 10^{-13}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	1468,8	$2,384 \cdot 10^{-4}$	624,5	$4,602 \cdot 10^{-10}$	499,9	$5,933 \cdot 10^{-12}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1730,1	$3,911 \cdot 10^{-3}$	688,4	$7,447 \cdot 10^{-9}$	546,5	$9,268 \cdot 10^{-11}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1970,8	0,0287	742,2	$5,801 \cdot 10^{-8}$	585,2	$7,187 \cdot 10^{-10}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	2219,5	0,1503	801,9	$4,439 \cdot 10^{-7}$	627,4	$5,482 \cdot 10^{-9}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2434,7	0,4920	892,1	$6,455 \cdot 10^{-6}$	689,8	$7,953 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2509,7	0,7121	970,9	$4,867 \cdot 10^{-5}$	743,0	$6,002 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	1201,6	$5,201 \cdot 10^{-3}$	892,4	$6,510 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	1323,7	$3,570 \cdot 10^{-2}$	971,0	$4,881 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	1530,9	0,5167	1194,5	$4,606 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1561,5	0,7282	1286,3	0,2043
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1585,0	0,9406	1376,4	0,7510
0	2582	1,0	1590,7	1,0	1397,7	1,0

В соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1.7) область существования жидкой фазы при атмосферном давлении (101325 Па) очень ограничена, а область сосуществования жидкой и паровой фазы, наоборот, очень велика. Понижение давления до 100 Па в предположении существования сильно переохлажденных жидких растворов приводит к практическому вырождению области существования жидких сплавов (заштриховано).

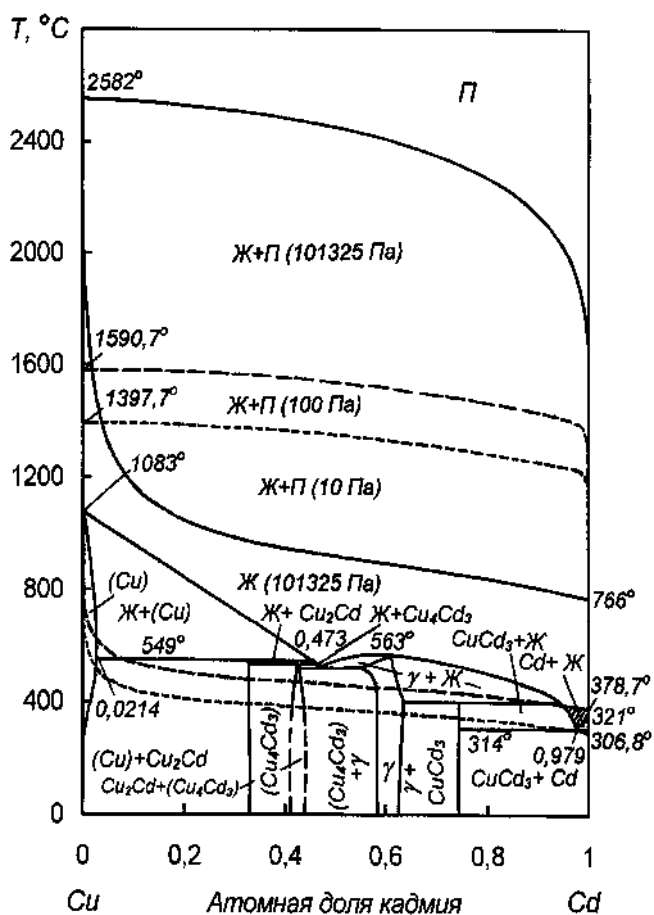


Рис. 1.7. Фазовая диаграмма системы медь-кадмий

испарения кадмия из жидкой фазы, поэтому дистилляцию кадмия целесообразно проводить при давлении более 20 Па.

Система характеризуется значительным отрицательным отклонением от закона идеальных растворов. Это свидетельствует о предпочтительном взаимодействии разноименных атомов. Следует отметить, что приведенные в [19] величины давления пара для богатых кадмием сплавов (56,88 ат.% кадмия) для высоких температур (1373 К) отличаются от полученных нами, так как попадают в двухфазную область сосуществования жидкости и пара.

Изменение парциальных и интегральных энтальпий и энтропий смешения жидких растворов кадмий-медь приведены в табл. 3 и 25 Приложения и соответствуют выражениям:

$$\Delta H_{Cd-Cu}^{смеш} = 67,23x_{Cu}^4 - 175,09x_{Cu}^3 + 161,04x_{Cu}^2 - 53,18x_{Cu}, \text{ кДж/моль.} \quad (1.52)$$

$$\Delta S_{Cd-Cu}^{смеш} = -57,85x_{Cu}^4 + 111,25x_{Cu}^3 - 89,145x_{Cu}^2 + 35,745x_{Cu}, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.53)$$

Образование сплавов в системе медь-кадмий сопровождается экзотермическим эффектом, достигающим 5,33-5,34 кДж/моль у сплавов, содержащих 70-80 ат.% кадмия. Последнее свидетельствует о наличии межчастичного взаимодействия разноименных атомов жидкой фазы. Изменение энтропии при

Превышение концентрации меди в сплаве вследствие испарения кадмия более 4,4 ат.% (2,6 мас.%) (рассчитано графически) приведет к выпадению твердой фазы $CuCd_3$ и технологическим затруднениям.

Понижение давления в равновесных условиях сопровождается снижением температуры кипения жидких растворов и, вследствие этого, возможен (при концентрации менее 2,1 ат.% Cu) процесс кристаллизации собственно кадмия в интервале 314-321 °С в двухфазной области (Cd+Ж), что также приведет к образованию настелей на элементах конструкции. Понижение же давления до 10 Па при дистилляции сплавов с концентрацией Cu менее 3 ат.% сдвигает бинарную систему в область твердой фазы ($CuCd_3 + Cd$) и делает невозможным процесс

смешении имеет максимум при концентрации 60-70 ат. % кадмия, соответствующий 5,95-5,96 Дж/(моль·К). Медь и кадмий образуют стабильные растворы во всем интервале концентраций в пределах области существования жидкой фазы вследствие отрицательных величин свободной энергии.

Исходя из зависимостей давления пара составляющих компонентов, температура соответствия давления пара атмосферному для чистой меди - 2855 К (2582 °С), кадмия - 1039,5К (766,5°С), энтальпия испарения - 311,81±24,41 и 100,57±7,87 кДж/моль, энтропия - 108,16±8,47 и 96,77±7,58 Дж/(моль·К), что близко или почти совпадает со справочными данными [28] (энтальпия испарения меди - 302 и кадмия - 99,6 кДж/моль) и находится в соответствии с правилом Трутона. Последнее косвенно свидетельствует об одноатомности пара составляющих.

Изменение парциальных и интегральных энтальпий и энтропий испарения жидких растворов кадмий-медь приведены в табл. 39 и 62 Приложения и имеют вид:

$$\Delta H_{Cd-Cu}^{исп} = -39,435x_{Cu}^3 + 121,75x_{Cu}^2 + 129,23x_{Cu} + 100,57 \quad \text{кДж/моль} \quad (1.54)$$

$$\Delta S_{Cd-Cu}^{исп} = 56,439x_{Cu}^4 - 107,95x_{Cu}^3 + 86,515x_{Cu}^2 - 23,527x_{Cu} + 96,77, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.55)$$

Таким образом, весьма большая разница величин давления пара кадмия и меди, состав паровой фазы свидетельствуют о возможности разделения системы дистилляцией на составляющие, однако уменьшение области существования жидкой фазы при понижении давления вызовет технологические трудности вследствие кристаллизации интерметаллических соединений.

Система кадмий-серебро. Фазовая диаграмма бинарной системы ниже линии ликвидус достаточно полно изучена и представлена в справочных изданиях [10,29]. Там же указана обширная область существования жидких сплавов при температурах выше фазового перехода жидкость-пар для кадмия (766,5 °С), простирающаяся до 1200°С [21] и 1000°С [1], что не соответствует реальному состоянию.

Сведения об исследованиях, посвященных определению давления пара кадмия в бинарной системе с серебром, единичны. Лишь Кубашевский О. и Олкокк С. Б.[13] со ссылкой на [30] приводят данные по избыточным функциям кадмия в системе серебро-кадмий для 1223К (950°С) для всего интервала концентраций, определенным методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей. Температура экспериментов также превышает температуру фазового перехода жидкость-пар кадмия.

В связи с этим выполнено термодинамическое исследование [31], основанное на определении давления пара компонентов в системе кадмий-серебро. Величины давления пара приведены в табл. 1.6.

Общая погрешность измерений определена равной 11,81 %. Значения давления пара кадмия (p_{Cd}), приведенные в табл. 1.6, и серебра (p_{Ag}),

Таблица 1.6. Давление пара кадмия и его активность в сплавах с серебром

Содерж. серебра в спла- ве, ат. доля	Темпе- ратура, К	Давление пара кад- мия (экс- пер.), кПа	Актив- ность экспери- мент.	Актив- ность расчет- ная	Давление пара кад- мия (рас- чет.), кПа	Погреш- ность, относит. %
1	2	3	4	5	6	7
0,1473	1003	47,633	0,711	0,626	41,645	+14,37
0,1959	823	2,995	0,630	0,644	3,065	-2,28
0,2022	973	30,020	0,655	0,665	30,448	-1,40
0,2923	1003	40,743	0,613	0,492	32,730	+24,48
0,3109	903	10,215	0,584	0,621	10,866	-5,99
0,3534	893	8,748	0,580	0,554	8,340	+4,89
0,3670	1008	43,729	0,619	0,565	39,870	+9,67
0,5886	1013	24,664	0,329	0,309	23,113	+6,71
0,6170	1098	59,874	0,317	0,275	51,967	+15,21
0,8383	1148	9,897	0,032	0,034	10,396	-4,80
						$ \Delta_{\text{ср.}} =8,98$

хорошо аппроксимированы для всего интервала концентраций и температур формальными выражениями:

$$p_{Cd} = \exp[(2782,7x_{Cd}^3 - 5249,3x_{Cd}^2 + 3701,6x_{Cd} - 13331)T^{-1} + 8,0412x_{Cd}^3 - 17,692x_{Cd}^2 + 12,067x_{Cd} + 20,7488 + \ln x_{Cd}], \text{ Па} \quad (1.56)$$

$$p_{Ag} = \exp[(-2782,7x_{Ag}^3 + 7272,85x_{Ag}^2 - 7748,7x_{Ag} - 27676,65 + 1551,1\ln x_{Ag})T^{-1} - 8,0412x_{Ag}^3 + 18,4934x_{Ag}^2 - 13,6698x_{Ag} + 27,2549 + 1,8066\ln x_{Ag}], \text{ Па} \quad (1.57)$$

Давление насыщенного пара серебра принято из [15]. Суммарное давление пара над жидкими растворами представлено практически давлением пара кадмия, не имеет экстремумов и не предполагает наличия нераздельно кипящих жидкостей.

На основании зависимостей давления пара кадмия и серебра определены границы фазового перехода жидкость-пар в бинарной системе: температура кипения сплавов и соответствующий ей состав паровой фазы, приведены в табл. 1.7.

Из данных табл. 1.7 следует, что понижение давления над жидкими растворами кадмий-серебро способствует снижению концентрации серебра в паровой фазе на 3-6 порядков над сплавами на основе кадмия при давлении 100 и на 5-7 порядков при 10 Па. Даже при концентрации в сплаве $5 \cdot 10^{-3}$ ат. % Cd в паровой фазе присутствует лишь 0,269 ат.% (при 100 Па) и $1,283 \cdot 10^{-2}$ ат. %

(при 10 Па) серебра. Это предполагает возможность практически полного разделения сплавов при дистилляции на исходные элементы.

Таблица 1.7. Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-серебро при изменении давления

Со- держа- ние кадмия в спла- ве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Тем- пера- тура кипе- ния, °C	Содержа- ние Ag в паре, ат. доля	Тем- пера- тура кипе- ния, °C	Содержание Ag в паре, ат. доля	Темпе- ратура кипе- ния, °C	Содержание Ag в паре, ат. доля
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	801,9	$8,880 \cdot 10^{-10}$	396,9	$1,941 \cdot 10^{-13}$	322,3	$5,350 \cdot 10^{-15}$
0,6	822,3	$2,645 \cdot 10^{-8}$	406,7	$7,278 \cdot 10^{-13}$	330,5	$2,209 \cdot 10^{-14}$
0,4	883,7	$2,128 \cdot 10^{-7}$	432,4	$7,271 \cdot 10^{-12}$	351,3	$2,377 \cdot 10^{-13}$
0,2	1088,8	$2,369 \cdot 10^{-5}$	510,7	$1,231 \cdot 10^{-9}$	413,8	$4,639 \cdot 10^{-11}$
0,1	1361,6	$1,385 \cdot 10^{-3}$	601,4	$9,959 \cdot 10^{-8}$	484,3	$4,177 \cdot 10^{-10}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	1918,7	0,1953	765,9	$3,121 \cdot 10^{-5}$	607,0	$1,441 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-2}$	2098,6	0,4193	867,4	$4,500 \cdot 10^{-4}$	679,6	$2,135 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	2152,0	0,7781	947,5	$2,686 \cdot 10^{-3}$	735,0	$1,283 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2190,6	0,9542	1151,6	0,1019	880,2	$6,148 \cdot 10^{-3}$
0	2199,6	1,0	1319,0	1,0	1150,3	1,0

Диаграмма состояния системы кадмий – серебро [10], дополненная фазовыми переходами жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме, приведена на рис. 1.8.

Область существования жидкой фазы на диаграмме состояния при атмосферном давлении (101325 Па) ограничена температурой кипения, соответствующей при атмосферном давлении зависимости:

$$t_{Cd-Ag}^{kun} = -28319x_{Cd}^5 + 81133x_{Cd}^4 - 88154x_{Cd}^3 + 45850x_{Cd}^2 - 11944x_{Cd} + 2199,6, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1.58)$$

Понижение давления до 100 Па приводит к практическому вырождению области существования жидких сплавов. Превышение концентрации серебра в сплаве вследствие испарения кадмия более 3,9 ат. % (3,8 мас. %) (рассчитано графически) переводит систему в двухфазную область ϵ -фазы + жидкость, далее в область присутствия кристаллической ϵ -фазы и вызовет технологические

затруднения. Понижение давления в равновесных условиях до 10 Па сопровождается сдвигом температуры кипения системы кадмий-серебро в область твердых растворов и делает невозможным процесс испарения кадмия из жидкой фазы.

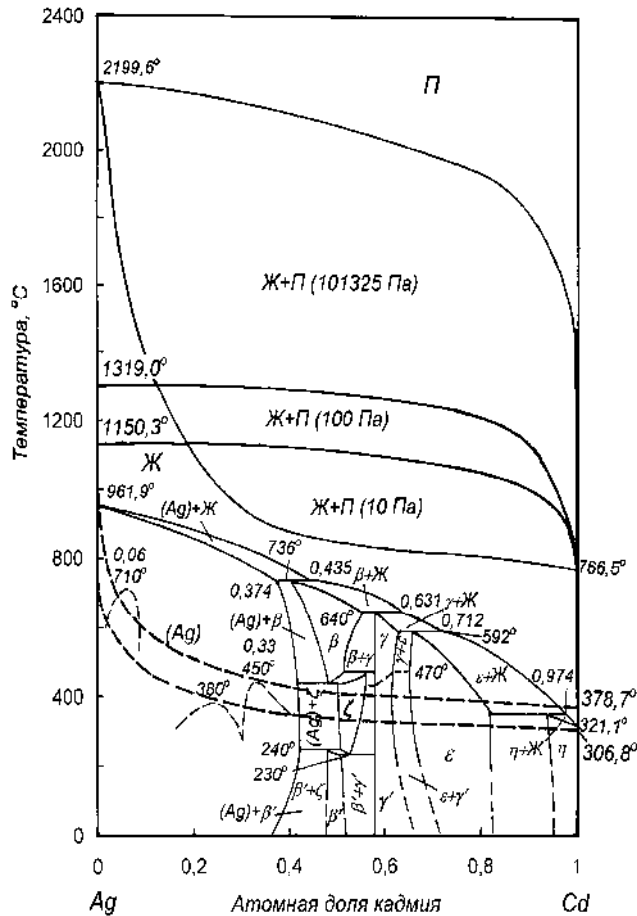


Рис. 1.8. Фазовая диаграмма системы серебро-кадмий

Парциальные и интегральные термодинамические функции испарения кадмия и серебра из жидких растворов, приведенные в табл. 40 и 63 Приложения, аппроксимированы выражениями:

$$\Delta H_{Cd-Ag}^{исп} = 156x_{Ag} + 100,57, \text{ кДж/моль.} \quad (1.61)$$

$$\Delta S_{Cd-Ag}^{исп} = 53,788x_{Ag}^4 - 83,71x_{Ag}^3 + 60,048x_{Ag}^2 - 22,789x_{Ag} + 96,77, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.62)$$

На основании величин давления пара кадмия и серебра разделения системы кадмий-серебро дистилляцией в вакууме на составляющие возможно, однако, уменьшение области существования жидкой фазы при понижении давления вызовет технологические трудности вследствие кристаллизации интерметаллических соединений. В связи с этим дистилляционное рафинирование

Изменение парциальных и интегральных энтальпий и энтропий смешения жидких растворов кадмий-серебро приведены в табл. 26 и 4 Приложения. Зависимости соответствуют уравнениям:

$$\Delta H_{Cd-Ag}^{смеш} = 31,467x_{Ag}^4 - 70,439x_{Ag}^3 + 59,942x_{Ag}^2 - 20,97x_{Ag}, \quad \text{кДж/моль.} \quad (1.59)$$

$$\Delta S_{Cd-Ag}^{смеш} = -58,113x_{Ag}^4 + 92,267x_{Ag}^3 - 65,175x_{Ag}^2 + 31,021x_{Ag}, \quad \text{Дж/(моль·К)} \quad (1.60)$$

Образование сплавов в системе серебро-кадмий сопровождается экзотермическим эффектом, достигающим 2,41-2,43 кДж/моль у сплавов, содержащих 60-70 ат.% кадмия. Последнее свидетельствует о наличии межчастичного взаимодействия разноименных атомов жидкой фазы.

ние кадмия целесообразно проводить при давлении более 20 Па (и малых концентрациях серебра).

Система кадмий-золото. Сведения о термодинамических константах системы кадмий-золото очень ограничены. Кубашевский О. и Олкокк С.Б. [13] приводят активности металлов при 700К во всем интервале концентраций элементов, при 1000 К в интервале 0-60 ат.% Au. Авторами [14] величины активности из работы [13] переведены в коэффициенты активности для этих же температур. Левинским Ю.В. [32] имеющиеся экспериментальные данные по термодинамическим свойствам системы золото-кадмий представлены в виде графического изображения равновесия в широком интервале температур (400-1200 °С) и давлений (1- 10⁵ Па) в виде Р-Т-, Р_{Сд}-Т- диаграмм состояния, а также изобарических и изотермических сечений их. В работе показаны конденсированные фазы (жидкие и твердые), находящиеся в равновесии с газом, который практически состоит из пара кадмия. Однако, интересующие нас формы области сосуществования жидких растворов и паровой фазы и их положение, в полном объеме не приведены.

При определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и золота, необходимых для определения границ сосуществования жидких металлических растворов и паровой фазы, нами приняты величины коэффициентов активности кадмия и золота из публикации [14]. Величина давления пара золота заимствована из монографии [15] и приведена к виду:

$$\ln p_{Au}^o [Па] = 24,49 - 41550 \cdot T^{-1}. \quad (1.63)$$

Величины давления пара кадмия и золота над жидкими сплавами получены в виде выражений:

$$\begin{aligned} \ln p_{Cd} [Па] = & (-51437x_{Cd}^4 + 127932x_{Cd}^3 - 107777x_{Cd}^2 + 36591x_{Cd} - 17405) \cdot T^{-1} + \\ & + 112,99x_{Cd}^4 - 265,78x_{Cd}^3 + 198,99x_{Cd}^2 - 43,068x_{Cd} + 20,033 \end{aligned} \quad (1.64)$$

$$\begin{aligned} \ln p_{Au} [Па] = & (122113x_{Au}^4 - 321608x_{Au}^3 + 290505x_{Au}^2 - 97150x_{Au} - 35410) \cdot T^{-1} - \\ & - 123,12x_{Au}^4 + 328,6x_{Au}^3 - 309,76x_{Au}^2 + 119,45x_{Au} + 9,32 \end{aligned} \quad (1.65)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-золото, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 1.8. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.9)

Таблица 1.8. Изменение температуры кипения и состава паровой фазы от состава сплава кадмий-золото при изменении давления

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Au в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Au в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Au в паре, ат. доля
1,0	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,8	795,7	$3,653 \cdot 10^{-14}$	400,5	$4,960 \cdot 10^{-22}$	326,7	$1,195 \cdot 10^{-24}$
0,6	893,4	$1,535 \cdot 10^{-11}$	452,5	$8,992 \cdot 10^{-19}$	371,5	$3,542 \cdot 10^{-21}$
0,4	1074,9	$7,182 \cdot 10^{-9}$	520,0	$1,667 \cdot 10^{-15}$	424,5	$1,036 \cdot 10^{-17}$
0,2	1553,3	$4,559 \cdot 10^{-5}$	674,7	$2,742 \cdot 10^{-11}$	544,0	$2,342 \cdot 10^{-13}$
0,1	2102,6	0,0115	845,8	$2,950 \cdot 10^{-8}$	678,2	$4,033 \cdot 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-2}$	2470,4	0,1260	973,4	$1,440 \cdot 10^{-6}$	778,6	$3,841 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-2}$	2701,4	0,3801	1101,5	$3,253 \cdot 10^{-5}$	879,8	$9,622 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	2724,2	0,4152	1119,2	$4,756 \cdot 10^{-5}$	893,9	$1,487 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2741,6	0,4427	1133,8	$6,449 \cdot 10^{-5}$	905,4	$2,103 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2797,3	0,5673	1177,6	$1,573 \cdot 10^{-4}$	936,2	$5,162 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2905,1	0,8962	1412,5	$8,512 \cdot 10^{-3}$	1096,2	$2,863 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	1532,1	0,0436	1178,7	$1,603 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	1744,6	0,4923	1401,7	0,0725
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1780,6	0,7064	1487,9	0,2441
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1809,4	0,9343	1576,9	0,7608
$5 \cdot 10^{-7}$			1813,0	0,9667	1588,3	0,8735
0	2932	1,0	1816,5	1,0	1599,6	1,0

При понижении давления в равновесных условиях возможен процесс кристаллизации собственно кадмия в интервале 306,8-321 °С в двухфазной области (Cd+Ж) и собственно твердых растворов золота в кадмии. Понижение же давления до 10 Па при дистилляции сплавов сдвигает бинарную систему в область твердых фаз и делает невозможным процесс испарения кадмия из жидкой фазы. Система характеризуется сильным отрицательным отклонением от закона идеальных раств

Изменение парциальных и интегральных энтальпий и энтропий смешения жидких растворов кадмий-золото приведены в табл. 5 и 27 Приложения.

$$\Delta S_{Cd-Au}^{смеш} = 1171,4x_{Au}^5 - 3148,1x_{Au}^4 + 2904x_{Au}^3 - 1050,3x_{Au}^2 + 122,3x_{Au}, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (1.66)$$

$$\Delta S_{Cd-Au}^{смеш} = 1171,4x_{Au}^5 - 3148,1x_{Au}^4 + 2904x_{Au}^3 - 1050,3x_{Au}^2 + 122,3x_{Au}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (1.66)$$

$$\Delta H_{Cd-Au}^{ucn} = 89,96x_{Au}^3 - 195,68x_{Au}^2 + 351,07x_{Au} + 100,57, \text{ кДж/моль.} \quad (1.67)$$

$$\Delta H_{Cd-Au}^{ucn} = 89,96x_{Au}^3 - 195,68x_{Au}^2 + 351,07x_{Au} + 100,57, \text{ кДж/моль.} \quad (1.67)$$

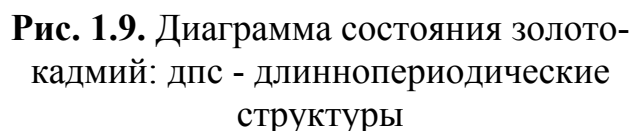


Рис. 1.9. Диаграмма состояния золото-кадмий: дпс - длиннопериодические структуры

$$\Delta S_{Cd-Au}^{исп} = -1173,2x_{Au}^5 + 3152,6x_{Au}^4 - 2908x_{Au}^3 + 1051,6x_{Au}^2 - 111,39x_{Au} + 96,77, \\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.68)$$

На основании величин давления пара кадмия и золота разделение системы кадмий-золото на составляющие дистилляцией в вакууме возможно, однако, уменьшение области существования жидкой фазы при понижении давления вызовет технологические трудности вследствие кристаллизации интерметаллических соединений.

1.3 Системы кадмия с металлами II группы

Вторая группа периодической системы включает подгруппу (А) щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий и радий и подгруппу В, в которую входят цинк, кадмий и ртуть.

1.3.1 Системы кадмия со щелочноземельными металлами

Сведения об определении давления пара, элементов подгруппы А, коэффициентов активности и избыточных функций ограничены публикациями [13,14,25] касающиеся магния, стронция и бария.

Система кадмий-магний. Система кадмий-магний характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов [10] и неограниченной растворимостью в жидком состоянии. При температурах ниже линии солидус имеет место упорядочение с образованием трех фаз Mg_3Cd , $MgCd$ и $MgCd_3$.

В работе [13] приведены парциальные избыточные энтальпия и энтропия кадмия для всего интервала концентраций растворов при 923 К. Авторами [14] приведены коэффициенты активности кадмия и магния, совпадающие при пересчете с данными [13], и дополнительно для твердых растворов при 543 К.

При определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и магния нами приняты величины коэффициентов активности кадмия из публикаций [13,14], не зависящих от температуры. Коэффициенты активности магния определены интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Температурная зависимость величины давления пара магния заимствована из монографии [15] и приведена к виду:

$$\ln p_{Mg}^o[Pa] = 23,517 - 16345 \cdot T^{-1}. \quad (1.69)$$

Величины давления пара кадмия и магния над жидкими сплавами получены в этом случае в виде выражений:

$$\ln p_{Cd}[Pa] = -12096 \cdot T^{-1} + 1,781x_{Cd}^4 - 5,995x_{Cd}^3 + 4,285x_{Cd}^2 + 1,993x_{Cd} + 21,101 + \ln x_{Cd} \quad (1.70)$$

$$\ln p_{Mg}[Pa] = -16345 \cdot T^{-1} + 4,704x_{Mg}^4 - 11,726x_{Mg}^3 + 7,302x_{Mg}^2 + 1,9x_{Mg} + 21,337 + \ln x_{Mg} \quad (1.71)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-магний, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 1.9. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.10)

Таблица 1.9. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-магний

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Mg в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Mg в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Mg в паре, ат. доля
1	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,8	792,7	$1,430 \cdot 10^{-3}$	389,1	$1,260 \cdot 10^{-4}$	315,0	$5,614 \cdot 10^{-5}$
0,6	852,0	0,0131	411,9	$1,170 \cdot 10^{-3}$	333,0	$5,222 \cdot 10^{-4}$
0,4	947,0	0,1052	449,8	0,0106	362,6	$4,760 \cdot 10^{-3}$
0,2	1044,9	0,4974	506,7	0,0966	408,0	0,0463
0,1	1074,5	0,7696	544,9	0,3025	442,0	0,1704
$5 \cdot 10^{-2}$	1083,8	0,8921	567,0	0,5462	465,4	0,3751
$1 \cdot 10^{-2}$	1089,1	0,9796	586,3	0,8854	490,1	0,8055
0	1090,1	1,0	591,3	1,0	497,5	1,0

Форма области сосуществования жидких растворов и паровой фазы при атмосферном давлении свидетельствует о возможности дистилляционного рафинирования кадмия от примеси магния – при 20 ат. % магния в сплаве содержание его в паре составляет 0,14 ат.%. При разделении подобным образом сплавов магниевого края диаграммы состояния потребуется несколько циклов испарения и конденсации. Понижение давления до 100 Па качественно улучшает состав паровой фазы: содержание магния в паре уменьшается для раствора того же состава до $1,26 \cdot 10^{-2}$ ат. %. Однако, при концентрации магния более ~76 ат. % температура кипения сдвигается в область твердых растворов, что делает невозможным процесс дистилляции.

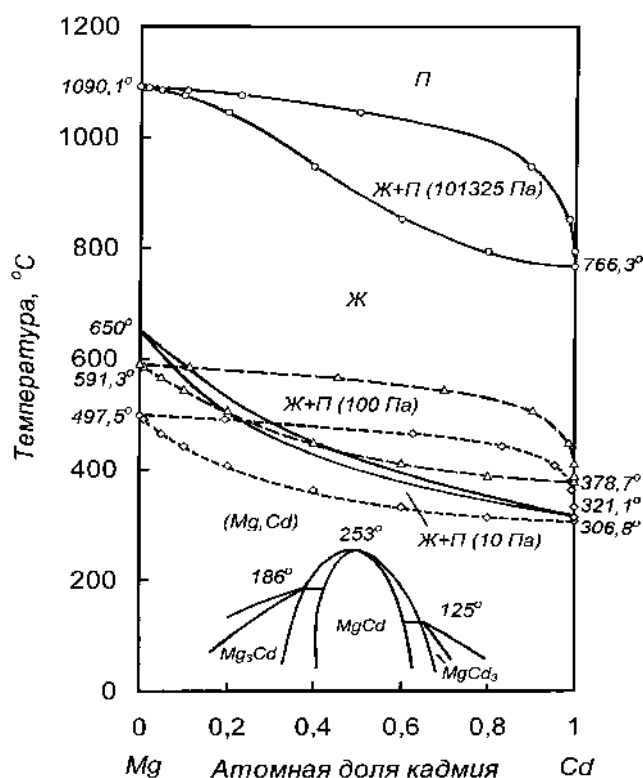


Рис. 1.10. Диаграмма состояния магний-кадмий

Дистилляционный процесс разделения системы кадмий-магний при 10 Па невозможен, так как кривая зависимости температуры кипения от состава попадает в область твердых растворов магния и кадмия. Чтобы сместить температуру кипения сплавов в вакууме в область жидких растворов необходимо давление более 20 Па.

Система характеризуется отрицательным отклонением от закона Рауля.

Изменение парциальных и интегральных энтропий смешения и испарения, энтальпии испарения жидких растворов кадмий-магний приведены в табл. 6 и 42 Приложения.

$$\Delta S_{Cd-Mg}^{смеш} = -25,719x_{Mg}^4 + 53,151x_{Mg}^3 - 77,644x_{Mg}^2 + 50,212x_{Mg}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.72)$$

$$\Delta H_{Cd-Mg}^{исп} = 35,33x_{Mg} + 100,57, \text{ кДж/моль} \quad (1.73)$$

$$\Delta S_{Cd-Mg}^{исп} = -1,704x_{Mg}^3 + 45,438x_{Mg}^2 - 40,863x_{Mg} + 96,77, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.74)$$

Таким образом, разделение системы кадмий-магний на составляющие дистилляцией в вакууме технологически возможно при ограничении минимального давления 20 Па с учетом концентрации примеси магния в кадмии.

Система кадмий-стронций. В системе кадмий-стронций образуются шесть соединений [10], два из которых Cd_2Sr и $Cd_{58}Sr_{13}$ плавятся конгруэнтно при 730 и 629 °С, остальные - $Cd_{11}Sr$, Cd_6Sr , $CdSr$ и $CdSr_2$ образуются по перитектическим реакциям. Термодинамические характеристики жидких разбавленных растворов стронция 0,09-5 мол. % Sr (0,07-3,94 мас. %) в кадмии выполнены в исследовании [33], где по величинам деполяризации сплавообразования и анализа сплавов определены активности и коэффициенты активности стронция, его парциальные молярные термодинамические характеристики.

Коэффициент активности стронция для температурного интервала 963-1013 К соответствует выражению:

$$\ln \gamma_{Sr} = 1,68 - 14385 \cdot T^{-1}, \quad (1.75)$$

на основании которого, с учетом зависимости давления пара чистого стронция [15]:

$$\ln p_{Sr}^o [Па] = 22,729 - 17947 \cdot T^{-1}, \quad (1.76)$$

получена температурно-концентрационная зависимость давления пара стронция над жидкими растворами с кадмием для указанного концентрационного интервала:

$$\ln p_{Sr} [Па] = 22,729 - 32332 \cdot T^{-1} + \ln x_{Sr}. \quad (1.77)$$

Давление пара кадмия рассчитано на основании допущения существования предельно разбавленных растворов как $p_{Cd} = p_{Cd}^o - p_{Cd}^o x_{Sr} = p_{Cd}^o x_{Cd}$ [34] и представлено в виде:

$$\ln p_{Cd}[\text{Па}] = 23,165 - 12096 \cdot T^{-1} + \ln x_{Cd} \quad (1.78)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-стронций для интервала 0,09-5 мол. % Sr, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 1.10 и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.11).

Таблица 1.10. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-стронций

Содержание Sr в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Sr в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Sr в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Sr в паре, ат. доля
0	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,02	768,1	$2,562 \cdot 10^{-10}$	379,4	$2,395 \cdot 10^{-15}$	307,4	$5,107 \cdot 10^{-17}$
0,04	769,9	$2,705 \cdot 10^{-10}$	380,2	$5,078 \cdot 10^{-15}$	307,9	$1,074 \cdot 10^{-16}$
0,06	771,8	$5,585 \cdot 10^{-10}$	380,9	$8,042 \cdot 10^{-15}$	308,5	$1,706 \cdot 10^{-16}$
1	1329,0	1,0	717,2	1,0	605,6	1,0

В связи с малой концентрацией стронция в паре над сплавами кадмиевого края диаграммы состояния состав паровой фазы при температурах кипения растворов накладывается на ординату, соответствующую чистому кадмию. Область сосуществования жидкости и пара при этих условиях накладывается на кривую зависимости температуры кипения. Двухфазная область жидких растворов и паровой фазы для составов с большей концентрацией стронция будет расположена выше кривых кипения и их гипотетического продолжения в виде пунктирных линий при соответствующих давлениях.

Разделение кадмия и примеси стронция, исходя из положения границ фазового перехода жидкость-пар, не составит затруднений при атмосферном и низком давлении, так как пар практически полностью состоит из кадмия. Содержание стронция в паровой фазе не превышает $5,585 \cdot 10^{-8}$ и $1,706 \cdot 10^{-14}$ ат. % соответственно. Однако, при переходе к технологическому вакууму область существования жидких растворов сильно уменьшается и при давлении 100 Па ограничена концентрацией 3,4 ат. % (2,7 мас. %) стронция в кадмии. При понижении давления до 10 Па область сосуществования жидкости и пара сдвига-

ется в область твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционный процесс из жидкой фазы.

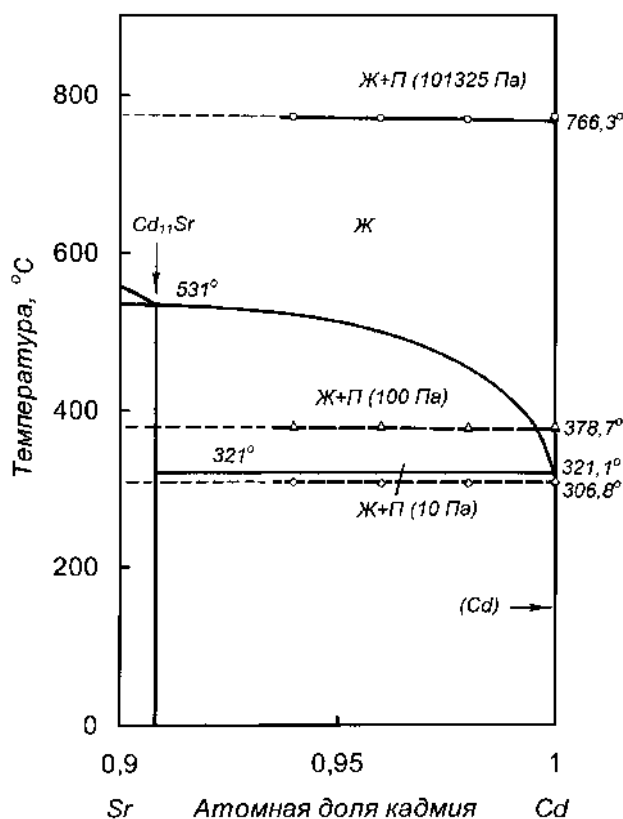


Рис. 1.11. Фрагмент диаграммы состояния стронций-кадмий

(%) в кадмии выполнены в исследовании [33], где определены активности и коэффициенты активности стронция, его парциальные молярные термодинамические характеристики.

Коэффициент активности бария для температурного интервала 963-1013 К соответствует выражению:

$$\ln \gamma_{Ba} = 4,69 - 20644 \cdot T^{-1}, \quad (1.79)$$

на основании которого, с учетом зависимости давления пара чистого бария [15]:

$$\ln p_{Ba}^o [Па] = 22,506 - 21960 \cdot T^{-1}, \quad (1.80)$$

получена температурно-концентрационная зависимость давления пара бария над жидкими растворами с кадмием для указанного концентрационного интервала:

$$\ln p_{Ba} [Па] = 27,196 - 42604 \cdot T^{-1} + \ln x_{Ba}. \quad (1.81)$$

Давление пара кадмия рассчитано на основании допущения существования предельно разбавленных растворов и представлено в виде:

Термодинамические функции смешения разбавленных растворов стронция в кадмии приведены в табл. 7 и 43 Приложения.

Образование жидких сплавов в системе кадмий-стронций сопровождается значительным выделением тепла, так при концентрации стронция 6 ат. % энтальпия смешения составляет $-7,18$ кДж/моль. Энтропия смешения изменяется незначительно.

Разделение кадмия и примеси стронция на составляющие дистилляцией в вакууме технологически возможно при ограничении минимального давления 20 Па с учетом концентрации примеси стронция в кадмии.

Система кадмий-барий. Термодинамические характеристики жидких разбавленных растворов бария 0,09-5 мол. % Ва (0,11-6,04 мас.

$$\ln p_{Cd}[Па] = 23,165 - 12096 \cdot T^{-1} + \ln x_{Cd} \quad (1.82)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-барий для интервала 0,09-5 мол. % Ва, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 1.11 и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.12).

Таблица 1.11. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-барий

Содержание Ва в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Ва в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ва в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ва в паре, ат. доля
0	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,02	768,1	$2,158 \cdot 10^{-13}$	379,4	$5,645 \cdot 10^{-21}$	307,4	$1,707 \cdot 10^{-23}$
0,04	769,9	$4,634 \cdot 10^{-13}$	380,2	$1,220 \cdot 10^{-20}$	307,9	$3,647 \cdot 10^{-23}$
0,06	771,8	$7,847 \cdot 10^{-13}$	380,9	$1,965 \cdot 10^{-20}$	308,5	$5,898 \cdot 10^{-23}$
1	1727,0	1,0	953,8	1,0	813,9	1,0

Из-за малой концентрации бария в паре над сплавами кадмиевого края диаграммы состояния состав паровой фазы при температурах кипения растворов накладывается на ординату, соответствующую чистому кадмию. Двухфазная область жидких растворов и паровой фазы для составов с большей концентрацией бария будет расположена выше кривых кипения и их гипотетического продолжения в виде пунктирных линий при соответствующих давлениях.

Разделение кадмия и примеси бария, исходя из положения границ фазового перехода жидкость-пар, не составит затруднений при атмосферном и низком давлении, так как пар практически полностью состоит из кадмия.

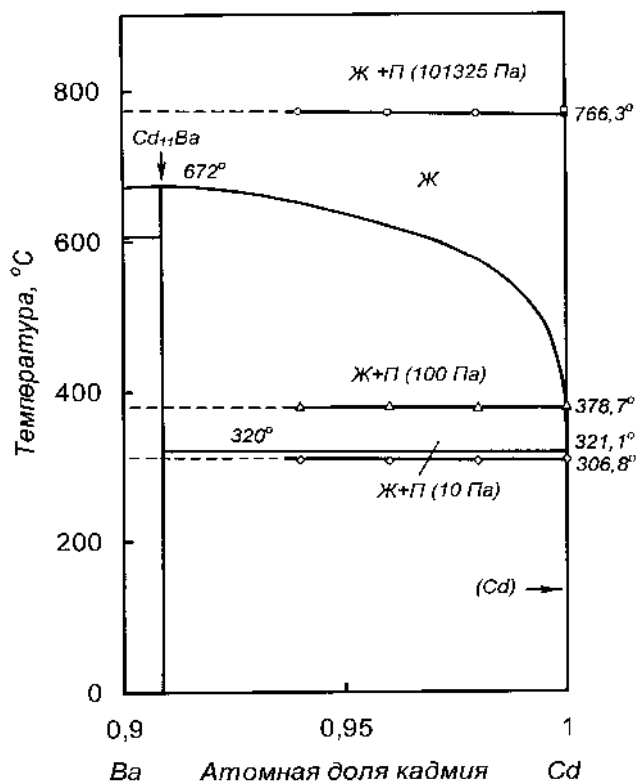


Рис. 1.12. Фрагмент диаграммы состояния барий-кадмий

Содержание бария в паровой фазе не превышает $7,847 \cdot 10^{-11}$ и $5,898 \cdot 10^{-21}$ ат. % соответственно. При переходе к низким давлениям область существования жидких растворов сильно уменьшается и при давлении 100 Па бария в кадмии вырождена. При понижении давления до 10 Па область сосуществования жидкости и пара сдвигается в область твердых растворов кадмия, что делает невозможным дистилляционный процесс из жидкой фазы.

Термодинамические функции смешения и испарения разбавленных растворов бария в кадмии приведены в табл. 8 и 45 Приложения.

Образование растворов бария в кадмии экзотермично, величина энтальпии смешения системы при концентрации 6 ат. % Ва составляет 106,89 кДж/моль. Изменение энтропии смешения системы отрицательно, что свидетельствует о некотором упорядочении атомов в жидкой фазе, по-видимому, вследствие образования соединения Cd_{11}Ba , сохраняющего связи в жидком состоянии.

Разделение кадмия и примеси бария на составляющие дистилляцией в вакууме принципиально возможно, однако, технологический процесс необходимо вести при давлении более 100 Па. При этом выбор минимального разрежения будет обусловлен концентрацией примеси бария.

1.3.2 Системы кадмия с металлами IIБ группы

Система кадмий-цинк. Система кадмий-цинк одна из немногих, в отношении которой проведены исследования, касающиеся фазового перехода жидкость-пар. Это обусловлено изначальной ориентированностью технологии разделения цинка и кадмия ректификацией. Авторами [35] методом переноса в токе азота определено давление пара кадмия и цинка при 700 °С для сплавов, содержащих $27,5 \pm 1,3$; $52,2 \pm 1,2$ и $72,2 \pm 0,8$ ат. % цинка и установлено положительное отклонение от закона идеальных растворов.

Чижиковым Д.М. и Севрюковым Н.Н. при разработке непрерывного процесса рафинирования цинка ректификацией [8] методом струи в потоке водорода определено давление пара цинка и кадмия при 600, 650 и 700 °С. В этой же работе, путем прямого измерения определены температуры кипения сплавов во всем интервале концентраций и соответствующий им состав пара – границы фазового перехода жидкость-пар системы цинк-кадмий. Вследствие технических затруднений во время отбора пробы конденсата паровой фазы температура сплава возрастала на 5-20 градусов. При этом температура кипения цинка найдена равной 921 °С, а на кривой изменения состава пара от состава раствора обнаружено изменение кривизны зависимости на обратную при концентрации цинка около 70 ат.%. Последнее свойственно для систем с наличием азеотропных смесей. Однако, на кривой зависимости температуры кипения от состава сплава не найдено минимума, что свидетельствует об отсутствии в системе нераздельно кипящей жидкости. И, следовательно, перегиб кривой состава пара скорее явился ошибкой эксперимента при определении состава пара. Вместе с тем, констатирована и реализована возможность разделения спла-

вов цинк-кадмий ректификацией с получением цинка, содержащего не более 0,002 мас. % кадмия.

Позднее [9], также методом прямого измерения температуры кипения сплавов установлена ее зависимость от состава растворов при давлениях 13,3-506,6 кПа (100 – 3800 мм рт.ст) и с помощью уравнений Ван-Лаара вычислены коэффициенты активности компонентов. Установлено положительное отклонение от закона идеальных растворов и улучшение качества разделения двойной системы с понижением давления дистилляцией или ректификацией.

Котовым Е.И. [36] при разработке технологии получения кадмия и цинка высокой чистоты дистилляцией в вакууме методом струи определены давление пара кадмия в системе кадмий-цинк и границы фазового перехода расплав-пар при давлении 133,32 Па (1 мм рт.ст.). На основании термодинамических исследований им установлено, что для получения металлов высокой чистоты необходима повторная перегонка металлов.

Ким Г.В., Абдеев М.А. и Пономарев В.Д. [37] методом переноса в струе азота определили давление пара и термодинамические константы составляющих для трех сплавов, содержащих 0,094; 0,20 и 0,37 атомных долей кадмия в цинке при 500-700 °С, и установили положительное отклонение системы от закона Рауля. Причем, если повышение температуры сопровождается понижением активности кадмия, что соответствует общему поведению металлических систем, то для цинка при сохранении тенденции стремления системы к идеальной активность из отрицательной области отклонения при низких температурах (500 °С) переходит в положительную при 700 °С. Последнее не поддается объяснению, и с нашей точки зрения, обусловлено явлением термодиффузии. Отмечено, что разделение сплавов улучшается с понижением температуры.

При разработке непрерывного процесса рафинирования кадмия Тазиевым Ж.Ш., Есютиным В.С. и др. [38] методом струи, где в качестве газаносителя использован аргон, определены давления пара кадмия и цинка для 8 сплавов в интервале 12,38-92,83 мол. % Cd при 400-550 °С. Ими также установлено положительное отклонение от идеальных растворов. Вместе с тем, исходя из экспериментальных данных, активности кадмия при указанном отклонении увеличиваются с температурой, что дает основание полагать о влиянии процесса термодиффузии паров при определении величин давления пара и методической ошибке. Подтверждением этому предположению является факт превышения величин давления пара над сплавами (богатыми) кадмия давления пара над чистым кадмием при экстраполяции зависимостей к температуре кипения. На основании величин давления пара сделан вывод о том, что очистка кадмия от цинка возможна только в процессе ректификации.

Из-за некоторой несогласованности и противоречивости литературных данных нами уточнены величины давления пара кадмия для сплавов, содержащих 87,35, 71,48 и 51,31 ат. % Cd при 673-873 К, которые приведены в табл. 1.11. С использованием данных [37] и [38] (для малых концентраций кадмия в сплаве) найдены термодинамические характеристики растворов и паровой фазы бинарной системы в целом [39]. Определение величин давления пара кад-

мья выполнено методом струи, давление пара цинка рассчитано по уравнению Гиббса-Дюгема.

Таблица 1.11. Давление пара кадмия и его активность в сплавах с цинком

Содерж. кадмия в сплаве, ат. %	Темпера- тура, К	Давление пара кад- мия (экс- пер.), кПа	Актив- ность экспери- мент.	Актив- ность расчет- ная	Давление пара кад- мия (рас- чет.), кПа	Погреш- ность, относит. %
87,35	673	0,167	0,929	0,934	0,168	-0,59
71,48	673	0,149	0,829	0,850	0,153	-2,61
51,31	673	0,130	0,723	0,740	0,133	-2,26
36,80	673	0,120	0,669	0,611	0,115	+4,35
28,10	673	0,097	0,533	0,561	0,101	-3,96
12,40	673	0,064	0,354	0,362	0,065	-1,54
9,35	673	-	-	0,269	0,048	-
87,35	773	1,650	0,897	0,921	1,693	-2,54
71,48	773	1,384	0,753	0,823	1,520	-8,95
51,31	773	1,315	0,715	0,701	1,288	+2,10
36,80	773	0,960	0,518	0,587	1,079	-11,05
28,10	773	1,176	0,565	0,499	0,918	+28,10
12,40	773	0,652	0,313	0,302	0,555	+17,47
9,35	773	0,488	0,263	0,219	0,403	+21,20
87,35	873	10,130	0,917	0,911	10,060	+0,70
71,48	873	8,874	0,804	0,809	8,934	-0,67
51,31	873	7,520	0,681	0,672	7,415	+1,42
36,80	873	5,333	0,490	0,548	6,054	-11,90
28,10	873	-	-	0,457	5,040	-
12,40	873	-	-	0,261	2,880	-
9,35	873	2,013	0,185	0,187	2,061	-2,33
						$ \Delta_{\text{ср.}} =6,87$
Примечание - данные для сплавов, содержащих 36,80 и 9,35 ат. % кадмия, заимствованы из [32], 28,10 и 12,40 ат. % Cd – из [32]						

Общая погрешность измерений определена равной 9,37 %.

Давление пара цинка над чистым цинком рассчитано нами на основании [15] с учетом точной температуры кипения цинка (906,2 °C) [28]. Расчетные величины давления пара кадмия и активности составляющих компонентов системы достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными и удовлетворительно с величинами из исследований [37,38].

При описании массива данных получены уравнения зависимости давления пара кадмия и цинка от состава сплава и температуры в системе кадмий-цинк для интервала 673-1173 К (в области существования сплавов):

$$p_{Cd} = \exp(-1709,5x_{Cd}^3 + 4179,7x_{Cd}^2 - 3874,1x_{Cd} - 10692,1) \cdot T^{-1} + 2,093x_{Cd}^3 - 4,504x_{Cd}^2 + 3,216x_{Cd} + 22,36 + \ln x_{Cd}, \quad \text{Па} \quad (1.83)$$

$$p_{Zn} = \exp(1709,5x_{Zn}^3 - 3513x_{Zn}^2 + 2540,8x_{Zn} - 14942,3 - 643,2 \ln x_{Zn}) \cdot T^{-1} - 2,093x_{Zn}^3 + 4,914x_{Zn}^2 - 4,037x_{Zn} + 24,788 + 1,487 \ln x_{Zn}, \quad \text{Па} \quad (1.84)$$

На основании величин давления пара кадмия и цинка рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при 100 и 10 Па – давлениях (табл. 1.12), при которых протекают процессы дистилляционного рафинирования металлов.

Таблица 1.12. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов кадмий-цинк

Содержание кадмия в сплаве, атомн. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание цинка в паре атомная доля	Температура кипения, °С	Содержание цинка в паре, атомная доля	Температура кипения, °С	Содержание цинка в паре, атомная доля
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	774,8	$6,941 \cdot 10^{-2}$	381,4	$3,000 \cdot 10^{-2}$	308,6	$2,255 \cdot 10^{-2}$
0,6	786,2	0,1248	385,2	$4,541 \cdot 10^{-2}$	311,1	$3,188 \cdot 10^{-2}$
0,4	804,1	0,2045	390,6	$6,356 \cdot 10^{-2}$	314,6	$4,154 \cdot 10^{-2}$
0,2	837,5	0,3834	402,9	0,1080	322,6	$6,448 \cdot 10^{-2}$
0,1	865,7	0,5872	419,3	0,1931	335,1	0,1131
$5 \cdot 10^{-2}$	892,1	0,8209	446,6	0,4393	359,8	0,2937
$1 \cdot 10^{-2}$	901,6	0,9436	464,8	0,7439	380,1	0,6119
$5 \cdot 10^{-3}$	903,9	0,9713	470,1	0,8567	386,8	0,7675
$1 \cdot 10^{-3}$	905,8	0,9942	474,8	0,9684	393,1	0,9452
0	906,2	1,0	475,9	1,0	394,9	1,0

Диаграмма состояния кадмий-цинк [10] дополнена фазовым переходом жидкость-пар (рис. 1.13) при атмосферном давлении и в вакууме. На диаграмме нанесены результаты исследований [8,9,36].

Видно, что результаты прямых измерений температуры кипения жидких растворов кадмий-цинк, выполненные авторами [8], близки, а приведенные в работе [9] совпадают с нашими данными.

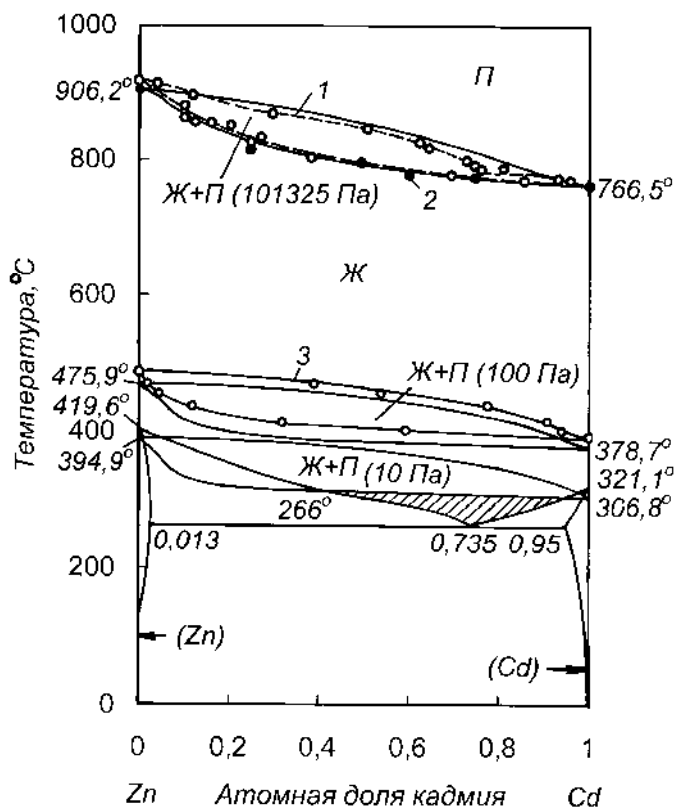


Рис. 1.13. Фазовая диаграмма системы цинк-кадмий: 1-данные [8]; 2-[9]; 3-[36] при 133,3 Па

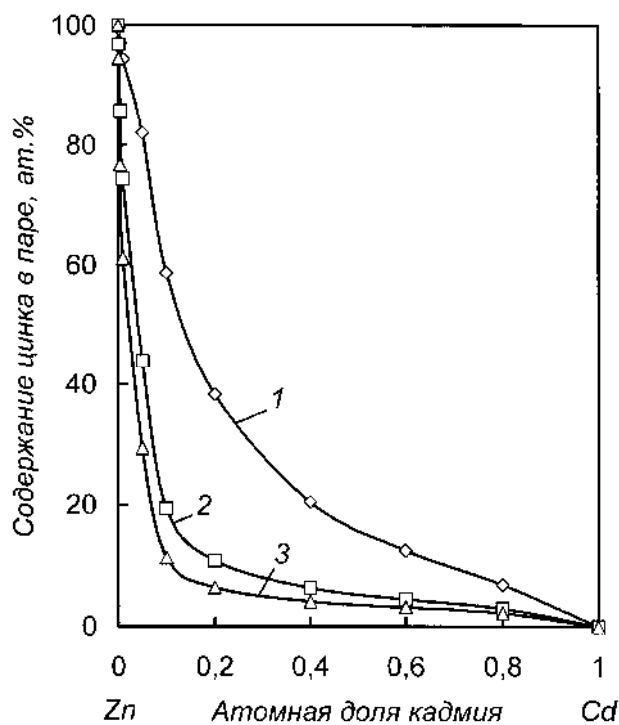


Рис. 1.14. Зависимость содержания цинка в паровой фазе от состава сплава: 1- при 101325 Па; 2 – 100 Па; 3 – 10 Па.

Хорошо согласуются и результаты определений в исследовании [36], выполненные при низком давлении (133,32 Па). Понижение давления незначительно изменяет форму области сосуществования жидкости и пара, однако, область жидких растворов существенно уменьшается и ограничена (при 10 Па) интервалом концентраций 41÷95 ат.% Cd и температур 266 ÷ (307-314) °C (на диаграмме заштриховано). Это накладывает ограничения на степень разрежения при дистилляционном процессе. Во избежание испарения летучих составляющих из гетерогенной фазы [(Cd)+Ж и (Zn)+Ж)] давление при реализации процесса необходимо поддерживать не менее 20 Па.

Вместе с тем, понижение давления положительно влияет на степень разделения кадмия и цинка - количество цинка в паровой фазе снижается монотонно с давлением над растворами (рис. 1.14).

Термодинамические функции смешения системы кадмий-цинк приведены в табл. 28 и 9 Приложения.

Образование жидких растворов кадмий-цинк эндотермично. Энтальпия и энтропия максимальны у эквимольных растворов и составляют величину 2,52 кДж/моль и 6,74 Дж/(моль·К) соответственно.

Термодинамические функции испарения растворов кадмий-цинк (табл. 45 и 65 При-

ложения) равны:

$$\Delta H_{Cd-Zn}^{смеш} = -12,133x_{Zn}^4 + 23,679x_{Zn}^3 - 24,38x_{Zn}^2 + 12,834x_{Zn}, \text{ кДж/моль} \quad (1.85)$$

$$\Delta S_{Cd-Zn}^{смеш} = -49,167x_{Zn}^4 + 95,925x_{Zn}^3 - 84,508x_{Zn}^2 + 37,75x_{Zn}, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.86)$$

$$\Delta H_{Cd-Zn}^{исп} = 10x_{Zn}^2 + 7,54x_{Zn} + 100,57, \text{ кДж/моль.} \quad (1.87)$$

$$\Delta S_{Cd-Zn}^{исп} = 47,698x_{Zn}^4 - 92,496x_{Zn}^3 + 81,834x_{Zn}^2 - 33,611x_{Zn} + 96,77, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.88)$$

Форма области сосуществования жидких растворов кадмий-цинк и пара при всех давлениях свидетельствует о технологических затруднениях при дистилляционном разделении системы на составляющие компоненты.

Система кадмий-ртуть. В отношении системы кадмий-ртуть проведены термодинамические исследования, касающиеся фазового перехода жидкость-пар, чему в известной мере способствовала относительно низкая температура кипения составляющих системы.

Авторами [35] со ссылкой на ранние исследования приведены активности ртути в амальгамах металлов, в том числе и кадмия при 283,5 °С, где установлено отрицательное отклонение системы от закона идеальных растворов.

Козиным Л.Ф. с сотрудниками [40-42] приведены к стандартному состоянию (чистого компонента) значения активности кадмия при 300 °С, определенные ранее другими авторами по отношению к бесконечно разбавленному состоянию амальгамы, а также методом ослабления узкого пучка гамма-излучения определены объемы и избыточные функции смешения в интервале 50-350 °С.

В работе [43] методом дифференциального термического анализа определены температуры кипения твердых растворов ртути с кадмием и цинком и рассчитаны составы паровой фазы при температуре кипения, то есть, определены границы фазового перехода жидкость-пар при атмосферном давлении, дополняющего диаграмму состояния ртуть-кадмий [10], вошедшую впоследствии во все справочные издания диаграмм металлических систем [28]. Там же приведены величины активности кадмия и ртути при 600 К.

Коэффициенты активности составляющих системы кадмий-ртуть при 600 и 298,5 К приведены в справочных таблицах монографий [43,14].

Общим для всех исследований является констатация отрицательного отклонения системы от закона идеальных растворов и хорошая согласованность экспериментальных данных.

Нами [45] данные исследований [35,41-43,14] аппроксимированы формальной температурно-концентрационной зависимостью коэффициента активности ртути. Зависимость хорошо совпадает с данными, приведенными в работах [35,41,14], и удовлетворительно - в [43] для температурного интервала 556 - 600 К.

Погрешность аппроксимации всех приведенных данных составила 5,44 %.

Давления пара ртути (p_{Hg}) и кадмия (p_{Cd}) над жидкими бинарными растворами представлены нами следующими выражениями:

$$p_{\text{Hg}} = \exp[(-50,7x_{\text{Hg}}^4 - 2086,2x_{\text{Hg}}^3 + 3353,9x_{\text{Hg}}^2 - 358,7x_{\text{Hg}} - 8282,2) \cdot T^{-1} + 1,186x_{\text{Hg}}^4 + 2,852x_{\text{Hg}}^3 - 9,692x_{\text{Hg}}^2 + 6,488x_{\text{Hg}} + 22,476 + \ln x_{\text{Hg}}], \text{Па} \quad (1.89)$$

$$p_{\text{Cd}} = \exp[(-50,7x_{\text{Cd}}^4 + 2356,6x_{\text{Cd}}^3 - 6642,4x_{\text{Cd}}^2 + 6530,1x_{\text{Cd}} - 14289,6 - 112,3 \ln x_{\text{Cd}}) \cdot T^{-1} + 1,186x_{\text{Cd}}^4 - 9,177x_{\text{Cd}}^3 + 17,373x_{\text{Cd}}^2 - 12,363x_{\text{Cd}} + 26,146 + 1,404 \ln x_{\text{Cd}}], \text{Па} \quad (1.90)$$

При этом давление пара над чистыми компонентами, введенное в зависимости, для кадмия определено нами ранее, для ртути - заимствовано из [15] и с учетом температуры кипения [28] представлено в виде:

$$\ln P_{\text{Hg}}^o [\text{Па}] = -7423,9 / T + 23,31. \quad (1.91)$$

На основании зависимостей величин давления пара компонентов рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (рис. 1.15), нанесенные на диаграмму состояния кадмий- ртуть [44].

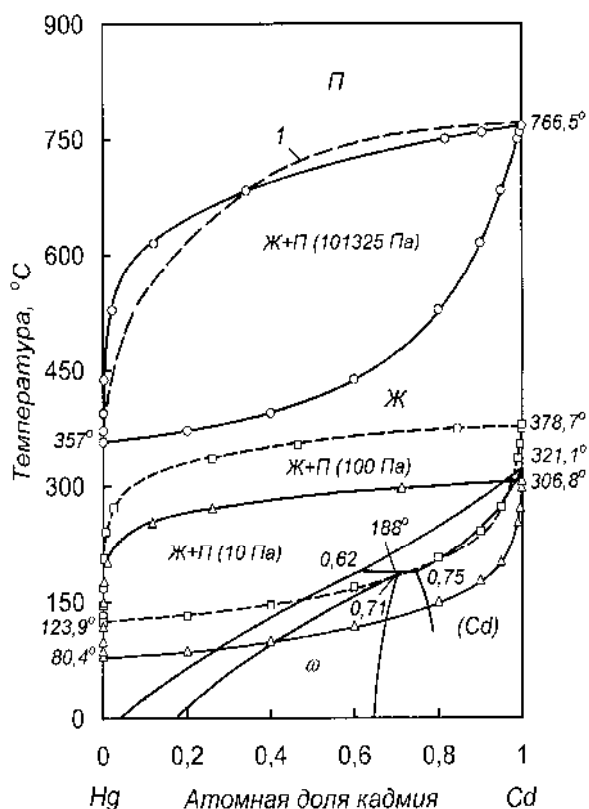


Рис. 1.15. Фазовая диаграмма системы кадмий- ртуть: 1- состав паровой фазы по [43].

На рис. 1.15 приведена также кривая 1 состава пара, равновесного с кипящим раствором, полученная авторами [43]. Кривая температуры кипения растворов указанных авторов совпадает с зависимостью, рассчитанной нами, но кривая состава пара (кривая 1) при концентрации 100-75 ат. % Hg расположена гораздо ниже наших данных и превышает их в интервале 75- 0 ат. % ртути. Последнее связано, по-видимому, с неточностью расчета состава пара, так как при пересчете величина парциального давления пара кадмия в приведенном исследовании при малых его концентрациях в ртути значительно превышает его давление над чистым металлом при указанной температуре. Границы фазовых переходов жидкость-пар приведены в табл. 1.13.

Таблица 1.13. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-ртуть

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
0	357,0	0	123,9	0	80,4	0
0,2	371,2	$5,823 \cdot 10^{-5}$	131,3	$3,563 \cdot 10^{-7}$	86,7	$6,513 \cdot 10^{-8}$
0,4	394,1	$3,011 \cdot 10^{-4}$	145,0	$4,361 \cdot 10^{-6}$	98,8	$1,065 \cdot 10^{-6}$
0,6	437,5	$1,903 \cdot 10^{-3}$	167,6	$5,194 \cdot 10^{-5}$	118,1	$1,564 \cdot 10^{-5}$
0,8	526,9	$2,210 \cdot 10^{-2}$	206,0	$8,837 \cdot 10^{-4}$	149,4	$2,996 \cdot 10^{-4}$
0,9	615,1	0,1206	240,8	$5,991 \cdot 10^{-3}$	176,7	$2,090 \cdot 10^{-3}$
0,95	683,0	0,3421	272,5	$2,534 \cdot 10^{-2}$	201,2	$9,047 \cdot 10^{-3}$
0,99	749,4	0,8165	334,9	0,2595	252,9	0,1165
0,995	757,9	0,9048	353,1	0,4654	271,7	0,2595
0,999	-	-	372,8	0,8435	297,5	0,7120
1,0	766,3	1	378,7	1	306,8	1

Видно, что паровая фаза над металлическими растворами значительно обогащена более летучим компонентом - ртутью. Дистилляционное разделение сплавов кадмия с малой концентрацией ртути при атмосферном давлении не составит затруднений. Понижение давления при допущении существования сильно переохлажденных растворов несколько изменяет форму области сосуществования жидкости и пара, а линия температуры кипения раствора при 100 Па опускается ниже линии ликвидус в интервале концентраций 46,9-97,5 ат. % кадмия, при концентрации 70,0-96,3 ат. % Cd - ниже линии солидус, попадая в область твердых растворов кадмия (Cd). При давлении 10 Па область жидких растворов весьма ограничена, а кривая температуры кипения в интервале концентраций 39,5-100 ат. % Cd накладывается на область твердых растворов (Cd) и ω -фазы. Это накладывает ограничения на степень разрежения при дистилляционном процессе. Во избежание испарения ртути из гетерогенных фаз давление при реализации процесса дистилляции при концентрации ртути более 2,47 ат. % (4,32 мас. %) необходимо поддерживать более 100 Па.

Вместе с тем, понижение давления положительно влияет на степень разделения кадмия и ртути - количество кадмия в паровой фазе снижается монотонно с давлением над растворами. При этом даже при концентрации кадмия в

сплаве, равной 80 ат. % (рис. 1.16) состав пара практически полностью представлен ртутью.

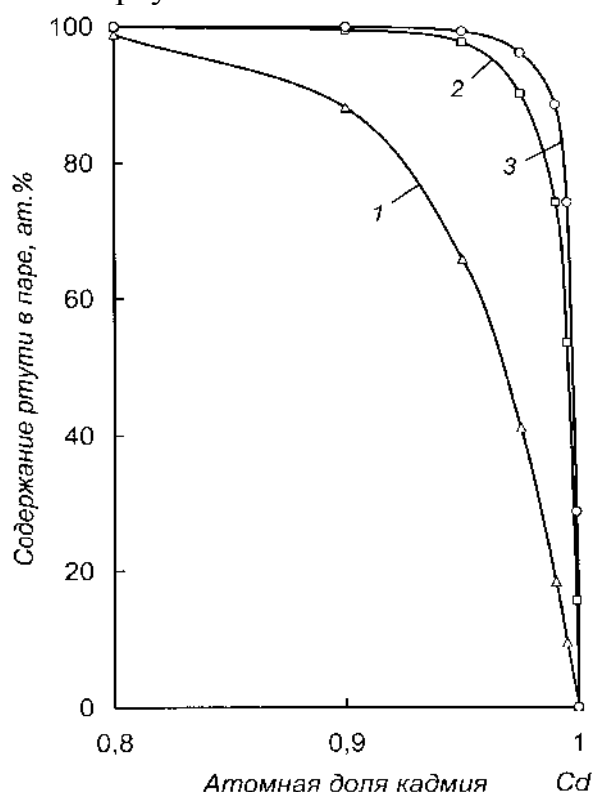


Рис. 1.16. Зависимость содержания ртути в паровой фазе от состава сплава: 1- при 101325 Па; 2 – 100 Па; 3 – 10 Па.

Образование жидких растворов кадмий-ртуть экзотермично во всем интервале концентраций компонентов. Энтальпия смешения максимальна у растворов с концентраций 40 ат. % кадмия (-2,92 кДж/моль), что хорошо согласуется с величиной, приведенной в [47], энтропия смешения – в сплавах с 60 ат. % Cd составляет 5,27 Дж/(моль·К). В системе образуются стабильные во всем интервале концентраций растворы с минимумом изобарно-изотермического потенциала (-5,16÷-6,63 кДж/моль при 473-773 К) при 50 ат.% кадмия.

На основании зависимостей давления пара определены парциальные и интегральные термодинамические константы испарения, а активностей кадмия и ртути, полученных на основании закона Рауля, – аналогичные характеристики смешения жидкой фазы. Численные значения изменения энтальпии и энтропии смешения системы кадмий-ртуть

(табл. 10,29 Приложения) соответствуют зависимостям:

$$\Delta H_{Cd-Hg} = 7,946x_{Hg}^3 - 0,592x_{Hg}^2 - 7,354x_{Hg}, \text{ кДж/моль} \quad (1.92)$$

$$\Delta S_{Cd-Hg}^{смеш} = -43,181x_{Hg}^4 + 106,49x_{Hg}^3 - 103,5x_{Hg}^2 + 40,191x_{Hg}, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.93)$$

Термодинамические функции испарения жидких растворов кадмий-ртуть (табл. 46,66 Приложения) соответствуют зависимостям:

$$\Delta H_{Cd-Hg}^{исп} = -11,362x_{Hg}^2 - 26,918x_{Hg} + 100,57, \text{ кДж/моль.} \quad (1.94)$$

$$\Delta S_{Cd-Hg}^{исп} = 43,328x_{Hg}^4 - 106,82x_{Hg}^3 + 103,66x_{Hg}^2 - 38,99x_{Hg} + 96,77, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.95)$$

Форма области сосуществования жидких растворов кадмий-ртуть и пара при всех давлениях свидетельствует о возможности дистилляционного разделения системы на составляющие компоненты, однако последнее сопряжено с трудностями, обусловленными сокращением размеров области существования жидких растворов при понижении давления.

1.4 Системы кадмия с металлами IIIA группы

Система кадмий-алюминий. Диаграмма состояния кадмий-алюминий [10] характеризуется отсутствием интерметаллических соединений и существованием рассчитанной теоретически области расслаивания в жидком состоянии. Критическая точка области несмешиваемости не приведена. Термодинамических исследований системы кадмий-алюминий в доступных опубликованных источниках не обнаружено.

Однако, принимая во внимание весьма большую разницу в величинах давления пара алюминия [15] и металлического кадмия, нами выполнен расчет фазовых переходов жидкость-пар для атмосферного давления и в вакууме. В основу расчета положено следующее. Поскольку поле жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния при атмосферном давлении и температуре кипения кадмия (766,3 °C) мало, то температуру кипения указанных растворов с учетом малого парциального давления алюминия приняли равной температуре кипения кадмия. В области двух несмешивающихся жидкостей суммарное давление пара компонентов и, следовательно, температура кипения, остаются постоянными и равными таковым на границе двухфазной области и поля гомогенных жидких растворов. То есть концентрационная зависимость температуры кипения при атмосферном давлении является практически изотермой.

В области низких давлений при пересечении линии ликвидус из раствора кристаллизуется алюминий с весьма малым содержанием кадмия, но состав жидкой фазы остается постоянным, то есть концентрационная зависимость температуры кипения и в вакууме является также практически изотермой.

С другой стороны, паровая фаза над жидкими растворами на основе алюминия практически полностью представлена кадмием. Как будет показано ниже, при 0,5 ат. % Cd в растворе концентрация его в паровой фазе составляет 99,75 ат. %. Полагая, что поведение кадмия подчиняется закону идеальных растворов, парциальное давление кадмия может быть определено из выражения: $p_{Cd} = p_{Cd}^o \cdot a_{Cd} = p_{Cd}^o \cdot x_{Cd}$. Принимая металлический раствор за предельно разбавленный, парциальное давление пара растворителя - алюминия может быть рассчитано как $p_{Al} = p_{Al}^o - p_{Al}^o x_{Cd} = p_{Al}^o x_{Al}$ [34]. Найденные таким образом парциальные давления пара компонентов раствора позволили рассчитать состав паровой фазы при температуре кипения и определить положение кривых состава пара на диаграмме состояния при разном давлении и, в конечном итоге, поля сосуществования жидкости и пара системы кадмий-алюминий (рис. 1.17). При рассмотрении диаграммы видно, что поле жидких растворов с неограниченной растворимостью компонентов при атмосферном давлении мало, при понижении давления до 100 Па практически вырождается. При атмосферном давлении дистилляционное выделение кадмия из жидких сплавов возможно, несмотря на наличие области расслаивания. В вакууме разделение кадмия и алюминия будет сопровождаться кристаллизацией твердого раствора алюминия из растворов с образованием нелетучего образования, что осложнит технологический процесс.

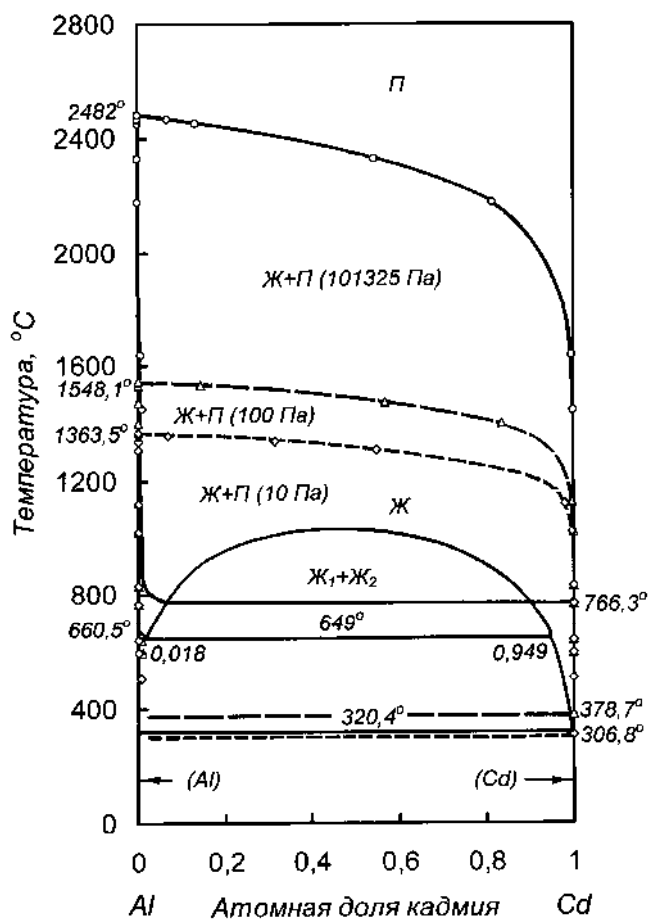


Рис. 1.17. Диаграмма состояния алюминий-кадмий

мостей давления пара кадмия и галлия нами приняты величины активности кадмия и галлия из публикации [48], не зависящие от температуры. Давление пара кадмия определено нами ранее, величина давления пара галлия заимствована из монографии [15], пересчитана для давления, выраженного в Паскалях, и приведена к виду:

$$\ln p_{Ga}^o [Па] = 24,49 - 32083 \cdot T^{-1}. \quad (1.96)$$

Величины давления пара кадмия и галлия над жидкими сплавами получены в виде выражений:

$$\ln p_{Cd} [Па] = -12096 \cdot T^{-1} + 1,561x_{Cd}^4 - 4,726x_{Cd}^3 + 6,635x_{Cd}^2 - 5,51x_{Cd} + 25,205 + \ln x_{Cd} \quad (1.97)$$

$$\ln p_{Ga} [Па] = -32083 \cdot T^{-1} + 3,385x_{Ga}^4 - 8,214x_{Ga}^3 + 8,459x_{Ga}^2 - 5,594x_{Ga} + 26,454 + \ln x_{Ga} \quad (1.98)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-галлий, рассчитанные на основании величин давления пара компонентов, приведены в табл. 1.15. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.18)

Границы области сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении (101325 Па), 100 и 10 Па соответствуют данным табл. 1.14.

Система кадмий-галлий. Диаграмма состояния кадмий-галлий характеризуется отсутствием интерметаллических соединений и существованием области расслаивания в жидком состоянии с критической точкой при температуре 295 °С.

Исследованием термодинамических и физических свойств расплавов галлий-кадмий занимались авторы [48]. Ими методом Кнудсена определено давление насыщенного пара кадмия при 700 К во всем интервале концентраций компонентов. Ошибка измерений не превышала 5 %. Такие же данные приведены в [14].

При определении температурно-концентрационных зависи-

Таблица 1.14. Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-алюминий при изменении давления

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Al в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Al в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Al в паре, ат. доля
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-2}$	1446,6	$2,932 \cdot 10^{-4}$	593,8	$1,713 \cdot 10^{-10}$	-	-
$5 \cdot 10^{-3}$	1634,0	$2,463 \cdot 10^{-3}$	639,1	$1,449 \cdot 10^{-9}$	504,2	$1,225 \cdot 10^{-11}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2177,0	0,1862	765,1	$2,049 \cdot 10^{-7}$	593,8	$1,728 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2330,4	0,4556	830,8	$1,727 \cdot 10^{-6}$	639,1	$1,456 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2452,9	0,8659	1020,7	$2,428 \cdot 10^{-4}$	765,1	$2,051 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	2467,5	0,9313	1124,0	$2,034 \cdot 10^{-3}$	830,8	$1,729 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	1400,6	0,1654	1020,4	$2,412 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1475,9	0,4304	1121,2	0,0193
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1534,5	0,8574	1308,3	0,4524
$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	1336,9	0,6865
$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	1358,4	0,9308
0	2482,0	1,0	1548,1	1,0	1363,5	1,0

Таблица 1.15. Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-галлий при изменении давления

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Ga в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ga в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ga в паре, ат. доля
1	2	3	4	5	6	7
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	777,6	$1,434 \cdot 10^{-8}$	383,2	$1,551 \cdot 10^{-13}$	310,3	$3,446 \cdot 10^{-15}$

Продолжение табл. 1.15						
1	2	3	4	5	6	7
0,6	785,1	$1,780 \cdot 10^{-8}$	386,1	$1,924 \cdot 10^{-13}$	312,6	$4,278 \cdot 10^{-15}$
0,4	792,0	$2,904 \cdot 10^{-8}$	388,8	$3,143 \cdot 10^{-13}$	314,7	$6,977 \cdot 10^{-15}$
0,2	807,2	$4,685 \cdot 10^{-8}$	394,6	$5,062 \cdot 10^{-13}$	319,3	$1,125 \cdot 10^{-14}$
0,1	838,0	$1,120 \cdot 10^{-7}$	406,2	$1,208 \cdot 10^{-12}$	328,5	$2,700 \cdot 10^{-14}$
$5 \cdot 10^{-2}$	887,4	$3,980 \cdot 10^{-7}$	424,4	$4,303 \cdot 10^{-12}$	342,7	$9,597 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1068,1	$1,720 \cdot 10^{-5}$	485,8	$1,856 \cdot 10^{-10}$	390,1	$4,145 \cdot 10^{-12}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1175,1	$1,013 \cdot 10^{-4}$	518,9	$1,093 \cdot 10^{-9}$	415,2	$2,437 \cdot 10^{-11}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1513,1	$6,738 \cdot 10^{-3}$	610,8	$7,410 \cdot 10^{-8}$	483,5	$1,649 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1705,3	0,0386	657,7	$4,622 \cdot 10^{-7}$	517,6	$1,028 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2074,7	0,4956	789,1	$3,288 \cdot 10^{-5}$	610,5	$7,325 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-5}$	2138,4	0,7110	857,8	$2,060 \cdot 10^{-4}$	657,6	$4,501 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-5}$	2189,2	0,9359	1056,1	0,0142	789,0	$3,280 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1154,7	0,0753	857,6	$2,051 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1299,2	0,5936	1040,5	0,1067
$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	1320,2	0,7770	1103,4	0,3257
$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	1336,5	0,9519	1159,4	0,8099
0	2202,0	1,0	1340,4	1,0	1173,0	1,0

Вследствие весьма большой разницы величин давления пара галлия и кадмия область сосуществования жидкой и паровой фазы при атмосферном и низких давлениях очень велика (рис. 1.18). Понижение давления до среднего вакуума приводит к резкому уменьшению области существования жидких сплавов. При 10 Па температура кипения жидких растворов попадает в двухфазную область (Cd)+Ж, что приводит к ограничению минимального давления. Кривая температуры кипения растворов при этом давлении размещена выше области расслаивания.

Дистилляционное рафинирование кадмия от примеси галлия возможно при давлении более 20 Па и не предполагает технологических затруднений.

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения жидких растворов кадмий-галлий приведены в табл. 11 Приложения, функций испарения в табл. 47 Приложения.

$$\Delta S_{Cd-Ga}^{смеш} = -13,962x_{Ga}^5 + 0,867x_{Ga}^4 + 37,828x_{Ga}^3 - 39,658x_{Ga}^2 + 14,925x_{Ga},$$

Дж/(моль·К) (1.99)

$$\Delta H_{Cd-Ga}^{ucn} = 166,18x_{Ga} + 100,57, \text{ кДж/моль} \quad (1.100)$$

$$\Delta S_{Cd-Ga}^{ucn} = 33,654x_{Ga}^4 - 67,415x_{Ga}^3 + 49,729x_{Ga}^2 - 4,985x_{Ga} + 96,765, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.101)$$

Система кадмий-индий. В системе кадмий-индий образуются два соединения Cd_3In и β -фаза, образующаяся по перитектической реакции при $148^\circ C$.

Сведения, касающиеся термодинамических констант рассматриваемой системы для температуры $800 K$, приведены в [14] и приняты нами при определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и индия. Давление пара индия [15] приведено к виду:

$$\ln p_{In}^o [Па] = 23,79 - 27936 \cdot T^{-1} \quad (1.102)$$

Величины давления пара кадмия и галлия над жидкими растворами соответствуют выражениям:

$$\ln p_{Cd} [Па] = -12096 \cdot T^{-1} + 0,579x_{Cd}^4 - 1,546x_{Cd}^3 + 1,714x_{Cd}^2 - 1,32x_{Cd} + 23,738 + \ln x_{Cd} \quad (1.103)$$

$$\ln p_{In} [Па] = -27936 \cdot T^{-1} + 3,008x_{In}^4 - 8,179x_{In}^3 + 8,428x_{In}^2 - 4,2x_{In} + 24,733 + \ln x_{In} \quad (1.104)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-индий приведены в табл. 1.16. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.19).

Диаграмму состояния индий-кадмий также отличают обширные области сосуществования жидких растворов и паровой фазы как при атмосферном давлении, так и в вакууме. При 10 Па кривая температуры кипения растворов опускается ниже линии ликвидуса кадмиевого края фазовой диаграммы.

Дистилляционное рафинирование кадмия от примеси индия возможно при давлении более 20 Па и не предполагает технологических затруднений.

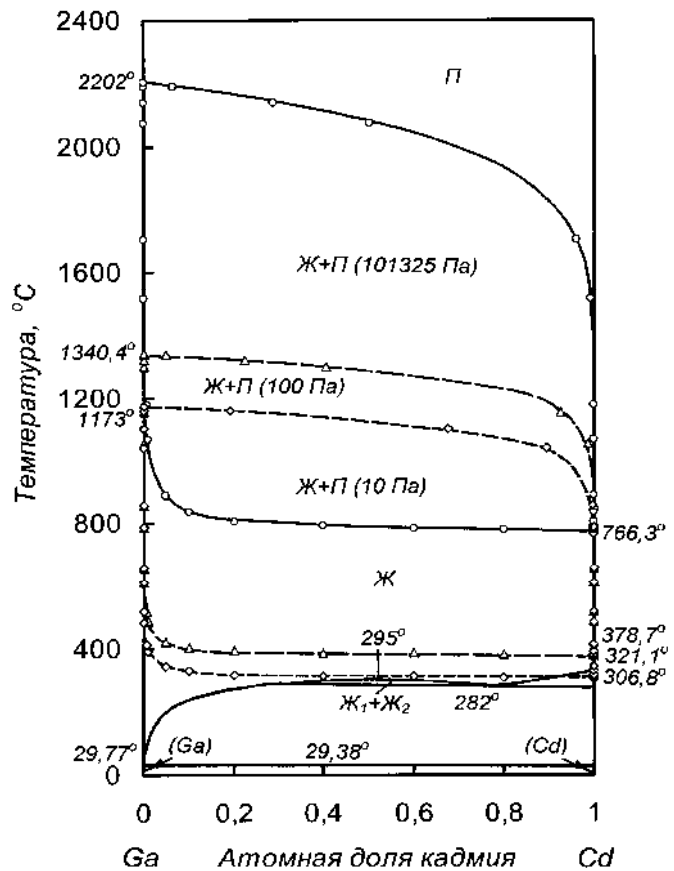


Рис. 1.18. Диаграмма состояния галлий-кадмий

Таблица 1.16. Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-индий при изменении давления

Со- держа- ние кадмия в спла- ве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Тем- пера- тура кипе- ния, °С	Содержа- ние In в паре, ат. доля	Тем- пера- тура кипе- ния, °С	Содержание In в паре, ат. доля	Темпе- ратура кипе- ния, °С	Содержание In в паре, ат. доля
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	781,1	$1,915 \cdot 10^{-7}$	384,5	$2,216 \cdot 10^{-11}$	311,4	$1,089 \cdot 10^{-12}$
0,6	800,6	$5,000 \cdot 10^{-7}$	392,0	$5,779 \cdot 10^{-11}$	317,3	$2,837 \cdot 10^{-12}$
0,4	830,9	$1,407 \cdot 10^{-6}$	403,6	$1,634 \cdot 10^{-10}$	326,4	$8,006 \cdot 10^{-12}$
0,2	890,6	$5,156 \cdot 10^{-6}$	425,5	$7,502 \cdot 10^{-10}$	343,5	$3,675 \cdot 10^{-11}$
0,1	962,2	$2,873 \cdot 10^{-5}$	450,7	$3,326 \cdot 10^{-9}$	363,1	$1,633 \cdot 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1048,4	$1,321 \cdot 10^{-4}$	479,5	$1,531 \cdot 10^{-8}$	385,2	$7,504 \cdot 10^{-10}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1318,8	$5,006 \cdot 10^{-3}$	560,4	$5,873 \cdot 10^{-7}$	446,3	$2,881 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1472,3	0,0236	601,7	$2,879 \cdot 10^{-6}$	476,6	$1,413 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1830,4	0,3611	716,5	$1,176 \cdot 10^{-4}$	559,7	$5,771 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1914,3	0,6014	775,9	$5,819 \cdot 10^{-4}$	601,4	$2,859 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	1986,5	0,9048	943,3	0,0227	716,5	$1,175 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	1023,7	0,0945	775,4	$5,747 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	1145,1	0,5975	925,0	0,1602
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1164,0	0,7747	971,9	0,3856
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1179,3	0,9508	1015,9	0,8289
0	2005,0	1,0	1183,2	1,0	1027,1	1,0

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения жидких растворов кадмий-индий приведены в табл. 12 Приложения, функций испарения в табл. 48 Приложения.

$$\Delta S_{Cd-In}^{смеш} = -32,06x_{In}^4 + 61,668x_{In}^3 - 54,227x_{In}^2 + 24,619x_{In}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (1.105)$$

$$\Delta H_{Cd-In}^{исп} = 131,7x_{In} + 100,57, \text{ кДж/моль} \quad (1.106)$$

$$\Delta S_{Cd-In}^{исп} = 49,575x_{In}^4 - 102,57x_{In}^3 + 86,611x_{In}^2 - 29,339x_{In} + 96,77, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (1.107)$$

Система кадмий-таллий. Термодинамическим исследованиям системы кадмий-таллий посвящено несколько работ [49-52]. Автором [49] приведены зависимости коэффициентов активности составляющих, представленных формулами Крупковского А. для температурного интервала 500-1000 К в виде:

$$\lg \gamma_{Cd} = \frac{329}{T} (1 - x_{Cd})^{1,56} \text{ и}$$

$$\lg \gamma_{Tl} = 329 \cdot T^{-1} [(1 - x_{Cd})^{1,56} -$$

$$- 2,786(1 - x_{Cd})^{0,56} + 1,786] \quad (1.108)$$

В [50] определены парциальные и интегральная энтальпии смешения сплавов кадмий-таллий при 623 К (350 °С) в интервале концентраций таллия 4,66-82,22 ат. % Тl. Энтальпия смешения системы ($H_{Cd-Tl}^{смеш}$) положительна во всем интервале концентраций компонентов и соответствует зависимости:

$$H_{Cd-Tl}^{смеш} = 11574x_{Tl} - 15831x_{Tl}^2 + 4257x_{Tl}^3 + 2160x_{Tl}(1 - x_{Tl})e^{-19,5x_{Tl}} \pm 64 \text{ Дж/г-ат.} \quad (1.109)$$

Максимум теплоты смешения (2,39 кДж/г-ат) при 623 К соответствует 44,6 ат. % Тl.

Predel В. [51] на основании диаграммы состояния рассчитал парциальные и интегральную энтальпии образования сплавов при 603 К (330 °С), положительные для всех составов, с максимумом 2,42 кДж/г-ат около 60 ат. % Тl и активности кадмия и таллия в сплаве, характеризующие положительное отклонение системы от идеальной. Автором приведен фрагмент фазового перехода жидкость-пар до температуры 1000 °С при атмосферном давлении.

Определение давления пара кадмия при 513-553 К по скорости испарения и на его основании термодинамических функций системы приведено в [52]. Авторами найдено, что изменение энтальпии имеет знакопеременный характер: отрицательно до концентрации ~45 ат.% Cd, положительно - при содержании более 50 ат.%, с максимумом 2,42 кДж/г-ат около 70-80 ат. % Cd. В [46] определение давления пара выполнено методом переноса для 673-823 К. Найдено незначительное отрицательное отклонение системы от идеальной и приведено изменение температуры кипения при атмосферном давлении и 100 Па.

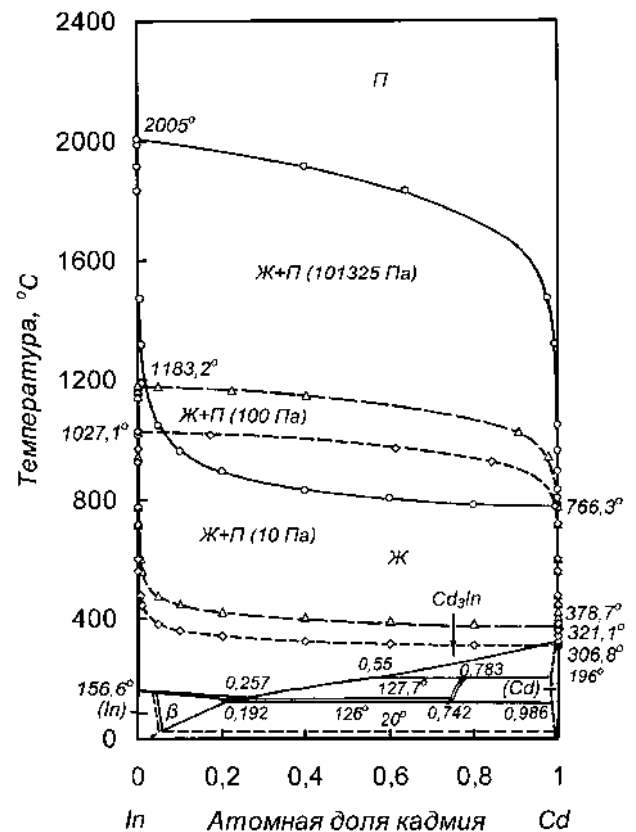


Рис. 1.19. Диаграмма состояния индий-кадмий

Позднее [53] выполнено определение давления пара кадмия при малых концентрациях каждого из металлов для этих условий и определены термодинамические функции составляющих для жидкой и паровой фазы. Давление пара кадмия над сплавами на основе кадмия определено методом точек кипения (изотермический вариант), на основе таллия – методом потока

Результаты определений давления пара кадмия и его активности приведены в табл. 1.17. и аппроксимированы температурно-концентрационной зависимостью.

Таблица 1.17. Давление пара кадмия и его активность в сплавах с таллием

Содерж. кадмия в сплаве, ат. %	Темпера- тура, К	Давление пара кад- мия (экс- пер.), кПа	Актив- ность экспери- мент.	Актив- ность расчет- ная	Давление пара кад- мия (рас- чет.), кПа	Погреш- ность, относит. %
1	2	3	4	5	6	7
97,19	673	0,175	0,973	0,984	0,177	- 1,01
97,25	673	0,190	1,057	0,984	0,177	+ 7,35
96,12	973	43,123	0,940	0,973	44,622	- 3,36
95,87	953	33,400	0,945	0,972	34,325	- 2,69
94,24	673	0,165	0,918	0,958	0,172	- 4,07
94,34	673	0,176	0,979	0,969	0,174	+ 1,14
93,25	963	40,131	0,996	0,954	39,161	+ 2,48
93,20	953	34,400	0,974	0,954	33,686	+ 2,12
91,07	673	0,170	0,945	0,952	0,171	- 0,58
90,88	673	0,180	1,001	0,951	0,171	+ 5,26
90,13	973	40,870	0,891	0,930	42,631	- 4,13
90,05	973	41,800	0,911	0,932	42,737	- 2,19
88,73	673	0,165	0,918	0,940	0,169	- 2,37
88,81	673	0,164	0,912	0,940	0,169	- 2,96
87,33	973	42,300	0,922	0,914	41,902	+ 0,95
87,54	973	41,220	0,898	0,916	41,989	-1,83
84,22	673	0,170	0,945	0,917	0,165	+3,03
84,24	673	0,160	0,890	0,917	0,165	- 3,03
82,83	973	41,350	0,902	0,884	40,540	+ 2,00
82,96	973	40,920	0,892	0,885	40,581	+ 0,84
80,93	673	0,159	0,884	0,901	0,162	- 1,82
80,68	673	0,170	0,945	0,900	0,162	+ 4,94
78,95	983	43,730	0,840	0,865	45,017	- 2,86
79,14	973	40,415	0,881	0,860	39,430	+ 2,50
60,10	673	0,153	0,851	0,797	0,143	+ 6,99
59,79	973	32,120	0,700	0,728	33,404	- 3,84

Продолжение табл. 1.17						
1	2	3	4	5	6	7
32,50	673	0,115	0,640	0,597	0,107	+7,48
31,90	973	22,800	0,497	0,489	22,412	+1,72
12,67	673	0,065	0,363	0,314	0,057	+15,33
12,67	673	0,050	0,279	0,314	0,057	- 11,33
12,67	973	11,905	0,260	0,238	10,892	+ 9,30
12,67	973	11,330	0,247	0,238	10,892	+4,02
7,59	773	0,320	0,174	0,180	0,332	- 3,61
7,59	773	0,301	0,164	0,180	0,332	- 9,35
7,59	973	7,540	0,164	0,151	6,925	+ 8,88
7,59	973	6,851	0,149	0,151	6,925	- 1,07
3,12	773	0,130	0,071	0,079	0,146	- 10,96
3,12	773	0,150	0,082	0,079	0,146	+3,42
3,12	1073	9,120	0,062	0,061	8,926	+ 2,17
3,12	1073	8,535	0,058	0,061	8,926	- 4,38
1,50	823	0,184	0,039	0,037	0,176	+ 5,11
1,50	823	0,163	0,034	0,037	0,176	-7,39
1,50	1073	3,965	0,027	0,030	4,368	- 9,22
1,50	1073	4,238	0,029	0,030	4,368	-2,98
						$ \Delta_{\text{ср.}} =4,41$

Общая погрешность измерений, определенная для метода точек кипения, равна 8,24 %; для метода потока - 6,91 %.

Давление пара кадмия над сплавами с таллием описано формальным выражением:

$$\ln_{Cd}[Pa] = \frac{472x_{Cd}^2 - 12321x_{Cd} - 113359}{T} + 23165 + \ln x_{Cd}, \quad (1.110)$$

- таллия, получено интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема:

$$\ln p_{Tl}[Pa] = \frac{472x_{Tl}^2 - 655,9x_{Tl} - 19203,1 - 288,1\ln x_{Tl}}{T} + 22,732 + \ln x_{Tl}. \quad (1.111)$$

На основании зависимостей давления пара экстраполяцией в область высоких температур определены границы фазового перехода жидкость-пар при атмосферном давлении (101325 Па), 100 и 10 Па (табл. 1.18) и дополнена диаграмма состояния кадмий - таллий [10], приведенная на рис. 1.20.

Отличительной особенностью диаграммы состояния является наличие в ней больших областей сосуществования жидкости и пара, ограничивающих сверху область существования жидких растворов.

Из данных табл. 1.18 следует, что понижение давления над бинарными сплавами способствует снижению концентрации таллия в паровой фазе при давлении 100 и 10 Па на 2 порядка. Даже при концентрации в сплаве $5 \cdot 10^{-3}$ ат. % Cd в паровой фазе присутствует лишь 1,042 ат. % (при 100 Па) и 0,206 ат. %

(при 10 Па) таллия. Последнее, является положительным фактором при дистилляционном разделении сплавов на исходные элементы.

Таблица 1.18. Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-таллий при изменении давления

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Тl в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Тl в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Тl в паре, ат. доля
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	779,9	$2,460 \cdot 10^{-4}$	382,5	$4,820 \cdot 10^{-6}$	309,4	$1,304 \cdot 10^{-6}$
0,6	796,8	$5,060 \cdot 10^{-4}$	386,6	$7,613 \cdot 10^{-6}$	312,0	$1,885 \cdot 10^{-6}$
0,4	823,0	$1,012 \cdot 10^{-3}$	393,1	$1,205 \cdot 10^{-5}$	316,2	$2,757 \cdot 10^{-6}$
0,2	879,6	$2,982 \cdot 10^{-3}$	409,2	$2,817 \cdot 10^{-5}$	327,6	$5,960 \cdot 10^{-6}$
0,1	952,7	$8,991 \cdot 10^{-3}$	431,6	$7,595 \cdot 10^{-5}$	344,2	$1,545 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1041,1	$2,746 \cdot 10^{-2}$	459,2	$2,249 \cdot 10^{-4}$	364,9	$4,483 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1273,0	0,262	540,0	$3,251 \cdot 10^{-3}$	425,0	$6,392 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1350,3	0,476	581,6	$1,042 \cdot 10^{-2}$	455,6	$2,063 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1432,9	0,853	688,5	0,130	537,6	$3,056 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1444,8	0,923	729,3	0,296	575,8	$8,972 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-4}$	1454,6	0,984	780,3	0,756	645,0	0,502
$5 \cdot 10^{-5}$	1455,8	0,992	788,2	0,868	659,6	0,698
0	1457,0	1,0	796,5	1,0	676,0	1,0

В соответствии с фазовой диаграммой область существования жидкой фазы при атмосферном давлении (101325 Па) ограничена, а область сосуществования жидкой и паровой фаз, наоборот, велика. Понижение давления до 100 и 10 Па приводит к значительному уменьшению области существования жидких сплавов. Понижение давления над сплавами в равновесных условиях до 10 Па сопровождается снижением температуры кипения жидких растворов. Вследствие этого возможен (при концентрации менее 10 ат. % Тl) процесс кристаллизации кадмия в интервале 307-321 °С в двухфазной области (Cd+Ж), что приведет к образованию настывов на элементах конструкции. В соответствии с этим процессы вакуумной дистилляции кадмия из двойных сплавов с

концентрацией таллия до 10 ат.% (16,81 мас.%) необходимо вести при давлении более 20 Па.

При рассмотрении термодинамических характеристик конденсированной фазы установлено положительное отклонение системы от закона Рауля. На основании активностей составляющих сплава определены функции смешения системы (табл. 13,31 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Tl}^{смеш} = -5,048x_{Tl}^4 + 13,402x_{Tl}^3 - 18,505x_{Tl}^2 + 10,151x_{Tl}, \text{ кДж/моль} \quad (1.112)$$

$$\Delta S_{Cd-Tl}^{смеш} = -38,529x_{Tl}^4 + 77,193x_{Tl}^3 - 71,169x_{Tl}^2 + 32,505x_{Tl}, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.113)$$

Образование жидких растворов кадмий-таллий эндотермично. Энтальпия максимальна для растворов с 40 ат. % таллия ($1,82 \pm 0,15$ кДж/моль), энтропия - у эквимоллярных растворов $-5,76 \pm 0,47$ Дж/(моль·К). Термодинамические функции испарения растворов кадмий-таллий (табл. 50 и 68 Приложения) аппроксимированы зависимостями:

$$\Delta H_{Cd-Tl}^{исп} = 60,62x_{Tl} + 100,57, \text{ кДж/моль.} \quad (1.114)$$

$$\Delta S_{Cd-Tl}^{исп} = 38,607x_{Tl}^4 - 77,232x_{Tl}^3 + 71,046x_{Tl}^2 - 37,94x_{Tl} + 96,746, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.115)$$

Изменение энтропии испарения проходит через экстремум-минимум, соответствующий 30-40 ат.% Cd в сплаве, по-видимому, вследствие незначительного упорядочения атомов в паровой фазе.

1.5 Системы кадмия с редкоземельными элементами

Исследования расплавленных систем кадмия с редкоземельными элементами ограничены разбавленными растворами церия и эрбия в кадмии [54].

Система кадмий-церий. Авторами работы [54] методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей определены коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции церия для растворов, содержащих 1,6 ат. % Се, в интервале температур 673-823 К. Зависимость (полученная нами) коэффициента активности от температуры соответствует выражению:

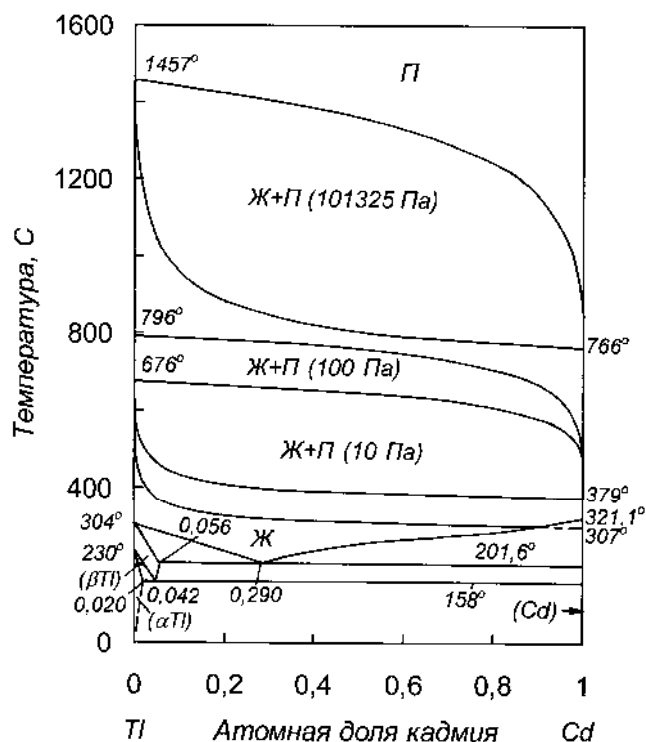


Рис. 1.20. Диаграмма состояния таллий-кадмий.

$$\ln \gamma_{Ce} = 23,551 - 32850 \cdot T^{-1}. \quad (1.116)$$

С учетом давления насыщенного пара жидкого церия:

$$\ln p_{Ce}^o [Па] = 24,079 - 46743 \cdot T^{-1}, \quad (1.117)$$

давление пара церия над разбавленным раствором указанной концентрации соответственно равно:

$$\ln p_{Ce} [Па] = 47,63 - 79593 \cdot T^{-1} + \ln x_{Ce}. \quad (1.118)$$

Давление пара кадмия рассчитано на основании допущения существования предельно разбавленных растворов и представлено в виде:

$$\ln p_{Cd} [Па] = 23,165 - 12096 \cdot T^{-1} + \ln x_{Cd}. \quad (1.119)$$

Термодинамические функции смешения определены для интервала концентраций 0-1,6 ат. % церия в кадмии (табл. 14,32 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Ce}^{смеш} = -273,13 x_{Ce}, \text{ кДж/моль} \quad (1.120)$$

$$\Delta S_{Cd-Ce}^{смеш} = -153,06 x_{Ce}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (1.121)$$

Образование жидких разбавленных растворов церия в кадмии сопровождается выделением тепла и некоторым упорядочением атомов, так как энтропия раствора по величине меньше энтропии исходных составляющих.

Термодинамические функции испарения (табл. 51,69 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Ce}^{исп} = 561,25 x_{Ce} + 100,57, \text{ кДж/моль}. \quad (1.122)$$

$$\Delta S_{Cd-Ce}^{исп} = 258,13 x_{Ce} + 96,77, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (1.123)$$

Система кадмий-эрбий. Авторами работы [54] методом э.д.с. определены коэффициенты активности и избыточные энтальпия и энтропия эрбия при образовании растворов, содержащих 1,2 ат. % Ер, в интервале температур 773-973 К. Зависимость (полученная нами) коэффициента активности от температуры соответствует выражению:

$$\ln \gamma_{Er} = 0,8631 - 10186 \cdot T^{-1}. \quad (1.124)$$

С учетом давления насыщенного пара жидкого эрбия:

$$\ln p_{Er}^o [Па] = 21,940 - 32579 \cdot T^{-1}, \quad (1.125)$$

давление пара эрбия над разбавленным раствором кадмий+1,2 ат.% Er принимает вид:

$$\ln p_{Er} [Па] = 22,803 - 42765 \cdot T^{-1} + \ln x_{Er} . \quad (1.126)$$

Давление пара кадмия, как и в случае с церием, рассчитано на основании допущения существования предельно разбавленных растворов и представлено в виде:

$$\ln p_{Cd} [Па] = 23,165 - 12096 \cdot T^{-1} + \ln x_{Cd} . \quad (1.127)$$

Термодинамические функции смешения определены для интервала концентраций 0-1,2 ат. % эрбия в кадмии (табл. 15,33 Приложения).

$$\Delta H_{Cd-Er}^{смеш} = -84,667 x_{Er} , \text{ кДж/моль} \quad (1.128)$$

$$\Delta S_{Cd-Er}^{смеш} = 40,583 x_{Er} , \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.129)$$

Образование жидких разбавленных растворов эрбия в кадмии сопровождается выделением тепла.

Термодинамические функции испарения (табл. 52,70 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Er}^{исп} = 255 x_{Er} + 100,57 , \text{ кДж/моль} . \quad (1.130)$$

$$\Delta S_{Cd-Er}^{исп} = -48,333 x_{Er} + 96,77 , \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} . \quad (1.131)$$

Таким образом, исходя из величин коэффициентов активности и разности величин давления пара кадмия и церия, кадмия и эрбия можно предполагать отсутствие технологических затруднений при дистилляционном рафинировании кадмия от малых примесей указанных элементов.

1.6 Системы кадмия с металлами IVA группы

Вследствие малой растворимости металлов IVB группы в кадмии при температурах дистилляционного рафинирования кадмия, малого давления пара титана, циркония и гафния, а также отсутствия работ по определению величины давления пара над жидкими растворами построения фазовых переходов жидкость-пар в указанных системах не проводили.

Углерод, относящийся к элементам IVA группы, также практически не растворим в жидком кадмии. Поэтому рассмотрены только системы кадмия с кремнием, германием, оловом и свинцом.

Система кадмий-кремний. Сведения, касающиеся парожидкостного равновесия системы кадмий-кремний, в источниках информации отсутствуют. Однако, принимая во внимание весьма большую разницу в величинах давления пара элементного кремния [15] и металлического кадмия, нами выполнен

расчет фазовых переходов жидкость-пар для атмосферного давления и в вакууме. В основу расчета положено следующее. Поскольку поле жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния при температуре кипения кадмия мало, то температуру кипения указанных растворов с учетом малого парциального давления кремния приняли равной температуре кипения кадмия. При пересечении линии ликвидуса из раствора кристаллизуется кремний, но состав жидкой фазы остается постоянным, то есть концентрационная зависимость температуры кипения при атмосферном давлении является практически изотермой. С другой стороны, паровая фаза над жидкими растворами на основе кремния практически полностью представлена кадмием: при 0,1 ат. % Cd в растворе концентрация его в парой фазе составляет 99,39 ат. %. Полагая, что поведение кадмия подчиняется закону идеальных растворов, кремния – предельно разбавленных найдены парциальные давления пара компонентов раствора, рассчитан состав паровой фазы при температуре кипения и определено положение кривой состава пара на диаграмме состояния (табл. 1.19).

Таблица 1.19. Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-кремний при изменении давления

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °C	Содержание Si в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Si в паре, ат. доля	Температура кипения, °C	Содержание Si в паре, ат. доля
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
$1 \cdot 10^{-3}$	2280,3	$6,152 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
$5 \cdot 10^{-4}$	2668,4	0,0708	-	-	-	-
$1 \cdot 10^{-4}$	3146,9	0,6699	-	-	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	3199,5	0,8259	-	-	-	-
$1 \cdot 10^{-5}$	3239,3	0,9638	1443,3	$7,506 \cdot 10^{-4}$	-	-
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1627,5	0,0108	1397,4	$1,402 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1969,1	0,4782	1441,7	$7,316 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	2012,2	0,7113	1605,7	0,0811
$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	2043,2	0,8380	1779,6	0,6830
$5 \cdot 10^{-8}$	-	-	2046,8	0,9687	1797,5	0,8332
0	3249,0	1,0	2050,5	1,0	1814,2	1,0

Поля сосуществования жидкости и пара системы кадмий-кремний приведены на фазовой диаграмме (рис. 1.21).

При рассмотрении диаграммы видно, что поле жидких растворов при атмосферном давлении мало, при понижении давления до 100 Па оно практически вырождается. То есть дистилляционное разделение кадмия и кремния будет сопровождаться кристаллизацией последнего из растворов с образованием нелетучего осадка, что осложнит технологический процесс.

Система кадмий-германий.

Исследований по определению величин давления пара компонентов в указанной системе не обнаружено. Диаграмма состояния кадмий-германий, приведенная в [10], построена при давлении 1 МПа (9,87 атм) и отражает равновесие не только в жидкой и твердой, но и в паровой фазе. Причем часть фазовых полей определена предположительно. В связи с тем, что положение полей конденсированных фаз при понижении давления меняется незначительно, нами на диаграмму нанесены температуры кипения растворов германия в кадмии при 100 и 10 Па (рис. 1.22). В двухфазной области (Ge)+Ж в изотермических условиях состав жидкой фазы постоянен и соответствует составу в точке пересечения изотермы и линии ликвидуса, а давление пара кадмия над растворами, вследствие близости линии ликвидуса к ординате чистого кадмия, практически равно давлению пара чистого кадмия.

При рассмотрении диаграммы видно, что область существования жидких растворов при давлении 100 Па очень мала. При дистилляционном обеднении жидкого раствора кадмием возможна кристаллизация твердого раствора кадмия в германии, что осложнит технологический процесс. При понижении давления до 10 Па температура кипения становится ниже верхней границы существования твердых растворов германия и кадмия. Дистилляционный процесс в этом случае становится невозможным. В связи с тем, что давление пара элементного германия очень незначительно (10^{-9} - 10^{-4} Па при 700-955 °С [28]) и при образовании раствора еще уменьшится, содержание примеси германия в

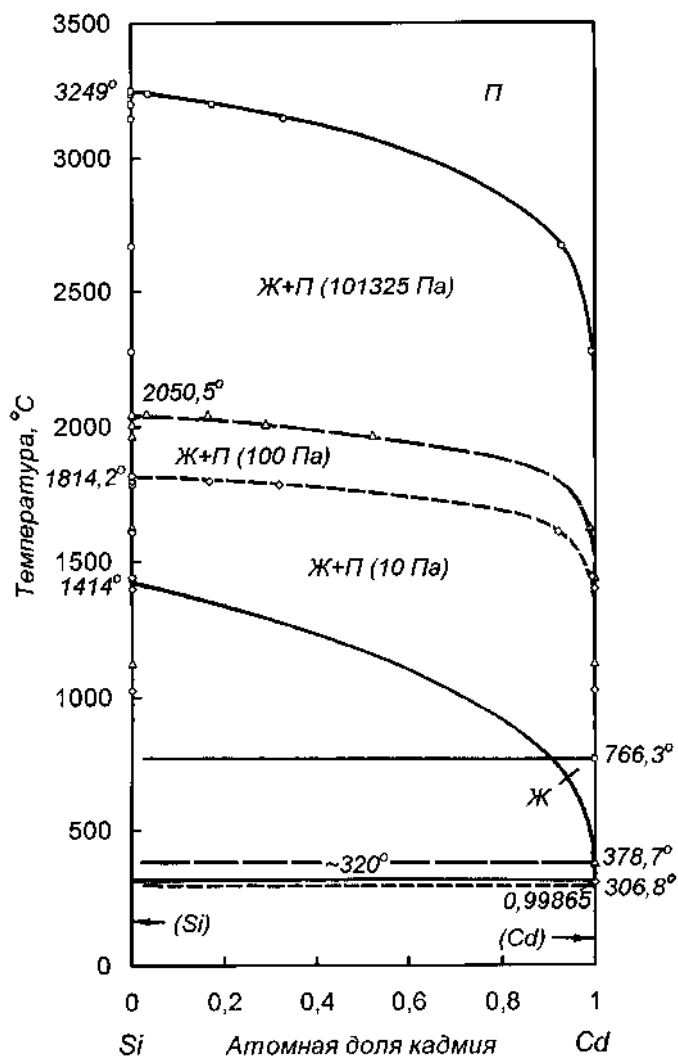


Рис. 1.21. Диаграмма состояния кремний-кадмий

паровой фазе будет крайне мало. То есть, разделение кадмия от примеси германия технологически не составляет затруднений при давлении более 20 Па.

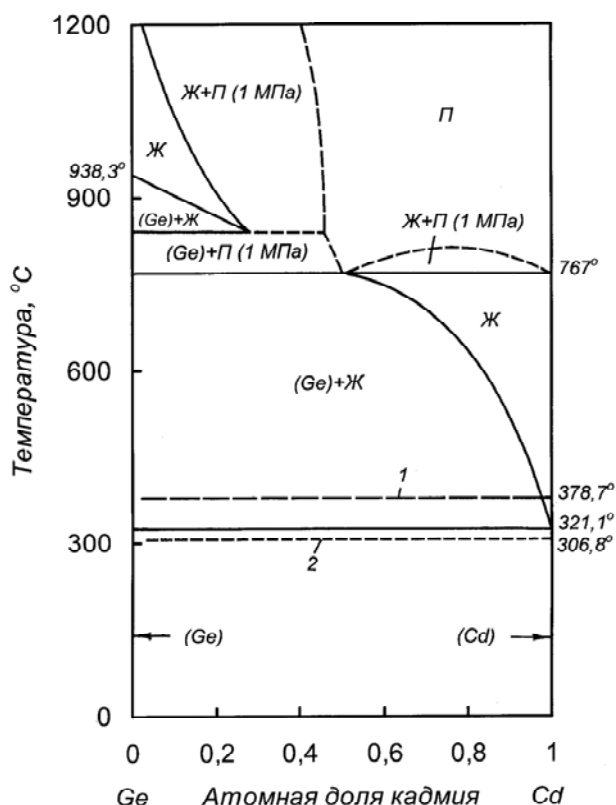


Рис. 1.22. Диаграмма состояния германий-кадмий: 1 - при давлении 100 Па; 2 - 10 Па

$$\ln p_{Sn}[Па] = -35597 \cdot T^{-1} + 0,547x_{Sn}^4 - 1,519x_{Sn}^3 + 2,115x_{Sn}^2 - 1,799x_{Sn} + 24,443 + \ln x_{Sn} \quad (1.134)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-олово приведены в табл. 1.20. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.23).

Таблица 1.20. Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава кадмий-олово при изменении давления

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Sn в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Sn в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Sn в паре, ат. доля
1	2	3	4	5	6	7
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	783,4	$1,420 \cdot 10^{-10}$	385,4	$2,050 \cdot 10^{-16}$	312,1	$2,343 \cdot 10^{-18}$

Система кадмий-олово.

Сведения о коэффициентах активности составляющих систему для температуры 773 К приведены в [14] и приняты при определении температурно-концентрационных зависимостей давления пара кадмия и олова. Давление пара олова [15] приведено к виду:

$$\ln p_{Sn}^o[Па] = 23,787 - 35597 \cdot T^{-1}. \quad (1.132)$$

Величины давления пара кадмия и олова над жидкими растворами соответствуют выражениям:

$$\ln p_{Cd}[Па] = -12096 \cdot T^{-1} - 0,934x_{Cd}^4 + 2,301x_{Cd}^3 - 1,468x_{Cd}^2 - 0,387x_{Cd} + 23,653 + \ln x_{Cd} \quad (1.133)$$

Продолжение табл. 1.20						
1	2	3	4	5	6	7
0,6	804,0	$4,526 \cdot 10^{-10}$	393,4	$6,557 \cdot 10^{-16}$	318,4	$2,343 \cdot 10^{-18}$
0,4	832,2	$1,413 \cdot 10^{-9}$	404,1	$2,048 \cdot 10^{-15}$	326,8	$2,338 \cdot 10^{-17}$
0,2	890,3	$8,823 \cdot 10^{-9}$	425,4	$1,275 \cdot 10^{-14}$	343,5	$1,459 \cdot 10^{-16}$
0,1	964,7	$6,180 \cdot 10^{-8}$	451,6	$8,999 \cdot 10^{-14}$	363,7	$1,012 \cdot 10^{-15}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1055,0	$4,580 \cdot 10^{-7}$	481,6	$6,620 \cdot 10^{-13}$	386,8	$7,542 \cdot 10^{-15}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1336,0	$5,153 \cdot 10^{-5}$	564,8	$7,465 \cdot 10^{-11}$	449,5	$8,490 \cdot 10^{-13}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1498,8	$3,955 \cdot 10^{-4}$	606,9	$5,732 \cdot 10^{-10}$	480,6	$6,521 \cdot 10^{-12}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2026,8	$4,002 \cdot 10^{-2}$	723,4	$6,526 \cdot 10^{-8}$	564,5	$7,434 \cdot 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2282,0	0,1879	783,7	$5,016 \cdot 10^{-7}$	606,8	$5,732 \cdot 10^{-9}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2561,1	0,7412	956,6	$5,723 \cdot 10^{-5}$	723,4	$6,530 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-5}$	2596,0	0,8637	1049,8	$4,399 \cdot 10^{-4}$	783,7	$5,017 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-5}$	2622,5	0,9716	1322,9	$4,398 \cdot 10^{-2}$	956,6	$5,720 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1439,2	0,2001	1049,2	$4,346 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1555,3	0,7494	1278,3	0,2315
$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	1569,2	0,8683	1332,1	0,5009
$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	1374,0	0,8790
0	2623,0	1,0	1578,1	1,0	1379,7	1,0

На диаграмме представлено обширное поле сосуществования жидких растворов и пара при атмосферном давлении. Понижение давления смещает эту область вниз по температуре и улучшает качество паровой фазы по содержанию примеси олова. Паровая фаза практически во всем интервале концентраций компонентов представлена паром кадмия. При дистилляционном рафинировании кадмия от примеси олова технологических затруднений, за исключением ограничения по минимальному давлению, не предполагается.

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения жидких растворов кадмий-олово приведены в табл. 16 Приложения, функций испарения в табл. 53 Приложения:

$$\Delta S_{Cd-Sn}^{смеш} = -37,016x_{Sn}^4 + 73,096x_{Sn}^3 - 62,929x_{Sn}^2 + 26,849x_{Sn}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (1.135)$$

$$\Delta H_{Cd-Sn}^{исп} = 195,4x_{Sn} + 100,57, \text{ кДж/моль} \quad (1.136)$$

$$\Delta S_{Cd-Sn}^{исп} = 36,772x_{Sn}^4 - 72,599x_{Sn}^3 + 62,531x_{Sn}^2 - 21,562x_{Sn} + 96,77, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (1.137)$$

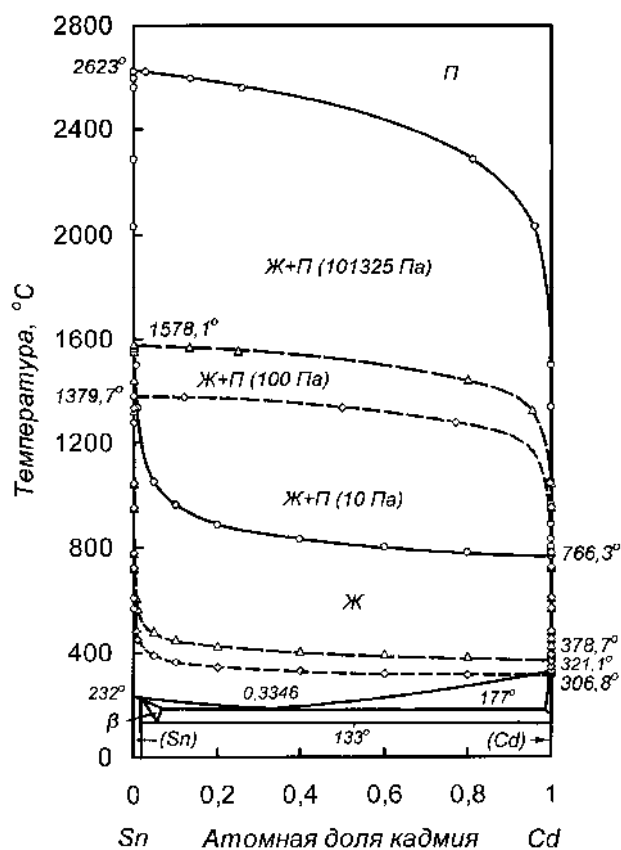


Рис. 1.23. Диаграмма состояния олово-кадмий

Система кадмий-свинец. Исследование системы кадмий-свинец в области кадмиевого края диаграммы состояния выполнено авторами [38]. Методом переноса при 673-823К определено давление пара, активности и коэффициенты активности кадмия для сплавов, содержащих 37,5-100 ат.% Cd, на основании которых рассчитаны аналогичные характеристики для свинца. Авторами [55] методом измерения э.д.с. концентрационных цепей определены термодинамические функции системы, однако при этом отмечено изменение потенциала металлов с повышением температуры, что могло повлиять на полученные результаты. Избыточные термодинамические функции системы, близкие к данным [55] при 700 К, приведены в работе [13]. В связи с отсутствием надежных

данных для сплавов с малыми концентрациями кадмия в свинце нами определено давление пара кадмия над сплавами, содержащими до 8,5 ат.% Cd (табл. 1.21), и, с учетом результатов исследований других авторов, термодинамические функции для системы в целом [56].

Таблица 1.21. Давление пара кадмия и его активность в сплавах со свинцом

Содерж. кадмия в сплаве, ат. %	Температура, К	Давление пара кадмия (экспер.), кПа	Активность эксперимент.	Активность расчетная	Давление пара кадмия (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
1	2	3	4	5	6	7
0,97	673	-	-	0,025	0,004	-
2,10	673	-	-	0,053	0,010	-
4,35	673	-	-	0,108	0,020	-
8,50	673	0,042	0,231	0,206	0,037	+10,81
35,20	673	0,091	0,500	0,624	0,112	-19,75
54,40	673	0,120	0,654	0,743	0,134	-10,45
88,70	673	0,164	0,912	0,912	0,164	0,0
0,97	723	-	-	0,022	0,014	-

Продолжение табл. 1.21						
1	2	3	4	5	6	7
2,10	723	-	-	0,047	0,029	-
4,35	723	0,059	0,095	0,097	0,060	-1,67
8,50	723	0,120	0,194	0,185	0,115	+4,35
35,20	723	0,344	0,552	0,583	0,363	-5,23
54,40	723	0,423	0,680	0,716	0,446	-5,16
88,70	723	0,556	0,892	0,910	0,567	-1,94
0,97	773	0,035	0,019	0,020	0,036	-2,78
2,10	773	0,080	0,044	0,042	0,078	+2,56
4,35	773	0,152	0,083	0,087	0,160	-5,00
8,50	773	0,306	0,166	0,168	0,308	-0,65
35,20	773	1,252	0,681	0,549	1,009	+24,08
54,40	773	1,553	0,844	0,694	1,277	+21,61
88,70	773	1,905	1,00	0,910	1,674	+13,80
0,97	823	0,071	0,015	0,018	0,085	-16,47
2,10	823	0,185	0,039	0,039	0,184	+0,54
4,35	823	0,369	0,078	0,080	0,380	-2,89
8,50	823	0,550	0,116	0,112	0,531	+3,58
35,20	823	1,707	0,359	0,521	2,477	-31,09
54,40	823	3,609	0,758	0,676	3,214	+12,29
88,70	823	4,806	1,00	0,910	4,332	+10,94
						$ \Delta_{\text{ср.}} =8,98$
Примечание - данные для сплавов, содержащих 35,20; 54,40 и 88,70 ат. % кадмия, заимствованы из [38].						

При описании массива данных получено уравнение зависимости давления пара кадмия от состава сплава и температуры в системе кадмий- свинец для интервала 673-1373 К (в области существования сплавов):

$$p_{Cd} = \exp (1794,915 x_{Cd}^3 - 2026,495 x_{Cd}^2 - 943,780 x_{Cd} - 10920,640) \cdot T^{-1} - 1,2594 x_{Cd}^4 + 1,4002 x_{Cd}^3 - 0,5000 x_{Cd}^2 + 1,1764 x_{Cd} + 22,3478 + \ln x_{Cd}, \text{ Па} \quad (1.138)$$

Давление пара свинца:

$$p_{Pb} = \exp (-1794,915 x_{Pb}^3 + 6050,602 x_{Pb}^2 - 7104,474 x_{Pb} - 19316,516 + 387,975 \ln x_{Pb}) \cdot T^{-1} - 1,2594 x_{Pb}^4 + 5,3929 x_{Pb}^3 - 9,4836 x_{Pb}^2 + 8,6011 x_{Pb} + 19,2700 + 0,2965 \ln x_{Pb}, \text{ Па} \quad (1.139)$$

Расчетные величины давления пара кадмия достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными, в том числе, приведенными в [38].

Общая погрешность измерений определена равной 11,48 %.

Полученные зависимости давления пара составляющих компонентов системы позволили дополнить диаграмму состояния кадмий- свинец [57] фа-

зовым переходом жидкость- пар (рис. 1.24) при атмосферном давлении и в вакууме.

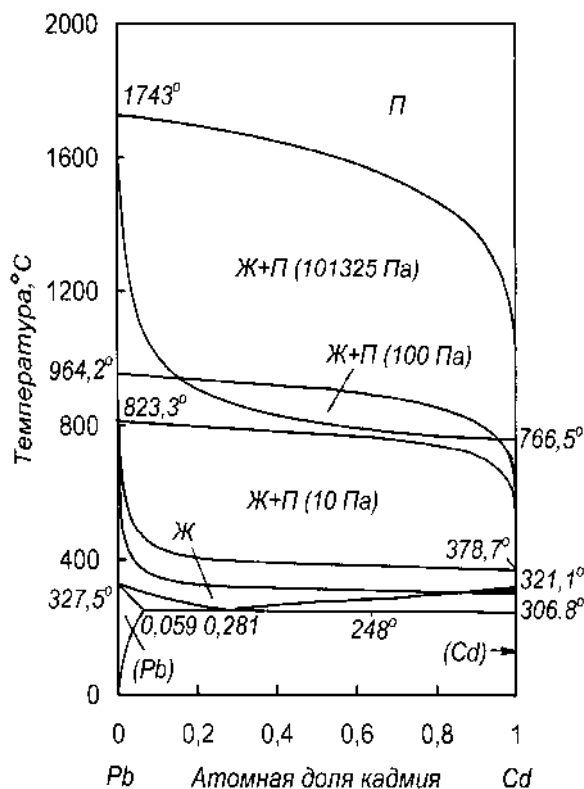


Рис. 1.24. Фазовая диаграмма системы свинец-кадмий

на три порядка. Паровая фаза представлена практически кадмием. Так при концентрации кадмия $5 \cdot 10^{-2}$ ат. % ($2,71 \cdot 10^{-2}$ мас.%) в сплаве со свинцом в паре содержится лишь 6,096 ат. % (10,68 мас. %) при 100 Па и 0,639 ат. % (1,17 мас. %) свинца при 10 Па. Последнее указывает на отсутствие технологических затруднений при дистилляционном разделении системы на составляющие.

В соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1.24) область существования жидкой фазы системы кадмий-свинец при атмосферном давлении (101325 Па) ограничена, а область сосуществования жидкой и паровой фазы наоборот велика. Понижение давления до 100 и 10 Па приводит к значительному уменьшению области существования жидких сплавов. Понижение давления над сплавами в равновесных условиях до 10 Па сопровождается снижением температуры кипения жидких растворов и вследствие этого возможен (при концентрации менее 14 ат. % Pb) процесс кристаллизации собственно кадмия в интервале 307-321 °С в двухфазной области (Cd+Ж). В соответствии с этим процессы вакуумной дистилляции кадмия из двойных сплавов с концентрацией свинца до 14 ат. % (23,08 мас. %) необходимо вести при давлении более 20 Па.

При рассмотрении термодинамических характеристик конденсированной фазы установлено положительное отклонение системы от закона Рауля. На основании активностей составляющих сплава определены функции смешения системы (табл. 17,34 Приложения):

Границы области сосуществования жидкости и пара (температура кипения раствора и состав пара над ним) при атмосферном давлении (101325 Па), 100 и 10 Па сведены в табл. 1.22.

Отличительной особенностью диаграммы состояния является наличие в ней большой области сосуществования жидкости и пара, границы которой обозначены в табл. 22. Форма двухфазной области жидкость-пар свидетельствует о весьма значительном в соответствии с законом Коновалова обогащении паровой фазы кадмием.

Понижение давления до 100 и 10 Па над металлическими растворами системы кадмий-свинец сопровождается снижением концентрации свинца в паровой фазе

$$\Delta H_{Cd-Pb}^{смеш} = 8,024x_{Pb}^4 - 13,361x_{Pb}^3 - 6,267x_{Pb}^2 + 11,604x_{Pb}, \text{ кДж/моль} \quad (1.140)$$

$$\Delta S_{Cd-Pb}^{смеш} = -28,703x_{Pb}^4 + 57,199x_{Pb}^3 - 66,679x_{Pb}^2 + 38,183x_{Pb}, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.141)$$

Таблица 1.22. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов кадмий-свинец

Содержание кадмия в сплаве, атомн. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Pb в паре атомная доля	Температура кипения, °С	Содержание Pb в паре, атомная доля	Температура кипения, °С	Содержание Pb в паре, атомная доля
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	782,4	$1,145 \cdot 10^{-5}$	384,6	$6,299 \cdot 10^{-8}$	310,9	$1,099 \cdot 10^{-8}$
0,6	804,7	$3,071 \cdot 10^{-5}$	388,4	$9,852 \cdot 10^{-8}$	312,6	$1,429 \cdot 10^{-8}$
0,4	838,5	$7,941 \cdot 10^{-5}$	393,7	$1,473 \cdot 10^{-7}$	314,8	$1,781 \cdot 10^{-8}$
0,2	911,3	$3,509 \cdot 10^{-4}$	410,8	$4,022 \cdot 10^{-7}$	326,0	$4,168 \cdot 10^{-8}$
0,1	1004,9	$1,559 \cdot 10^{-3}$	436,9	$1,472 \cdot 10^{-6}$	344,9	$1,427 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1117,6	$6,775 \cdot 10^{-3}$	468,2	$5,911 \cdot 10^{-6}$	378,6	$5,671 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1440,0	$1,415 \cdot 10^{-1}$	558,2	$1,567 \cdot 10^{-4}$	434,4	$1,472 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1564,3	0,341	604,5	$6,431 \cdot 10^{-4}$	467,6	$6,027 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-3}$	1665,0	0,642	-	-	-	-
$1 \cdot 10^{-3}$	1703,1	0,800	733,4	$1,640 \cdot 10^{-2}$	558,2	$1,581 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	797,1	$6,096 \cdot 10^{-2}$	604,1	$6,389 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	915,6	0,481	722,3	0,128
0	1734	1,0	964,2	1,0	823,3	1,0

Образование жидких растворов кадмий-свинец эндотермично. Энтальпия и энтропия максимальны у эквимольных растворов $3,06 \pm 0,35$ кДж/моль и $7,82 \pm 0,90$ Дж/(моль·К) соответственно.

Термодинамические функции испарения растворов кадмий-свинец (табл. 54 и 71 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-Pb}^{исп} = 11,73x_{Pb}^2 + 71,745x_{Pb} + 100,57, \text{ кДж/моль}. \quad (1.142)$$

$$\Delta S_{Cd-Pb}^{исп} = 28,73x_{Pb}^4 - 57,35x_{Pb}^3 + 66,874x_{Pb}^2 - 43,662x_{Pb} + 96,786, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.143)$$

Изменение энтропии испарения проходит через экстремум-минимум [$86,02 \pm 9,87$ Дж/(моль·К)], соответствующий 40 ат.% Cd в растворе, по-видимому, вследствие незначительного упорядочения атомов в паровой фазе.

Общим для разделения кадмия и металлов-примесей VIA группы является возможность полного разделения систем на составляющие, однако, накладываются ограничения по степени минимального разрежения: для германия вследствие вырождения области существования жидких растворов кадмиевого края диаграммы состояния, для олова и свинца – из-за понижения температуры кипения растворов ниже температуры плавления кадмия.

1.7 Системы кадмия с элементами VA группы

К элементам этой подгруппы относятся азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Соединения их с кадмием являются полупроводниками, а возможное присутствие последних в черновом кадмии определяет интерес к термодинамическим свойствам систем как с точки зрения получения материалов для электронной промышленности, так и с позиции рафинировочных процессов.

Система кадмий-фосфор. Исследование термодинамических свойств соединений системы кадмий-фосфор методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей выполнено авторами [58]. Эти же данные о термодинамических свойствах фосфидов и диаграмма состояния системы для концентраций 0-66,6 ат. % P приведены в [19]. Отмечено, что фосфид Cd_3P_2 легко сублимирует в вакууме. Температура возгонки этого соединения в вакууме 0,13 Па (0,001 мм рт.ст.) отвечает 430 ± 10 °С. При сопоставлении установлено, что давление насыщенного пара кадмия, равное этой величине, достигается при 207 °С. Это в условиях дистилляционного процесса будет сопровождаться преимущественным переводом кадмия в паровую фазу. Соединение Cd_3P_2 под давлением собственных паров инкогруэнтно плавится при 740 °С с распадом на две жидкости и образует с кадмием вырожденную эвтектику. Сведений об определении активностей или давления пара фосфора над жидкими растворами кадмий-фосфор не обнаружено. Причем температура кипения жидкого фосфора соответствует 530 К (257 °С) [15].

Принимая рассуждения о преимущественном испарении кадмия из растворов кадмиевого края диаграммы состояния и нанесении температуры кипения растворов в вакууме (рис. 1.25), можно видеть, что при давлении 100 Па поля жидких растворов фосфора в кадмии практически не существует. То есть процесс дистилляции кадмия будет сопровождаться кристаллизацией из раствора твердой фазы Cd_3P_2 . При 10 Па температура кипения сдвигается в область твердых растворов, что делает невозможным технологический процесс разделения.

Таким образом, разделение кадмия от фосфора будет сопровождаться технологическими затруднениями. Термодинамические функции образования фосфидов кадмия приведены в табл. 1.23.

Таблица 1.23. Энтальпия и энтропия образования фосфидов кадмия [58]

Соединение	Интервал температур, К	$\Delta H^{обр}$, кДж/моль	$\Delta S^{обр}$, Дж/(моль·К)
Cd_3P_2	330-500	-100,0±1,7	-107,1±2,5
	630-820	-178,2±3,0	-
	298	-71,5±2,1	-32,6±4,1
	298	-114,8±8,4 [11]	-
	298	-100,5 [11]	-
Cd_2P_3	330-490	-147,3±2,1	-171,0±3,6
	630-820	-157,5±4,2	-
	298	-102,9±2,1	-59,4±5,0
CdP_2	330-470	-92,3±1,0	-113,9±2,5
	693-820	-98,2±3,0	-
	298	-62,8±1,2	-40,2±3,5
CdP_4	330-470	-114,8±1,4	-135,0±3,5
	298	-56,1±1,4	+13,4±3,5

Примечание: энтальпия образования соединений при 630-820 К с учетом температурной зависимости теплоемкости.

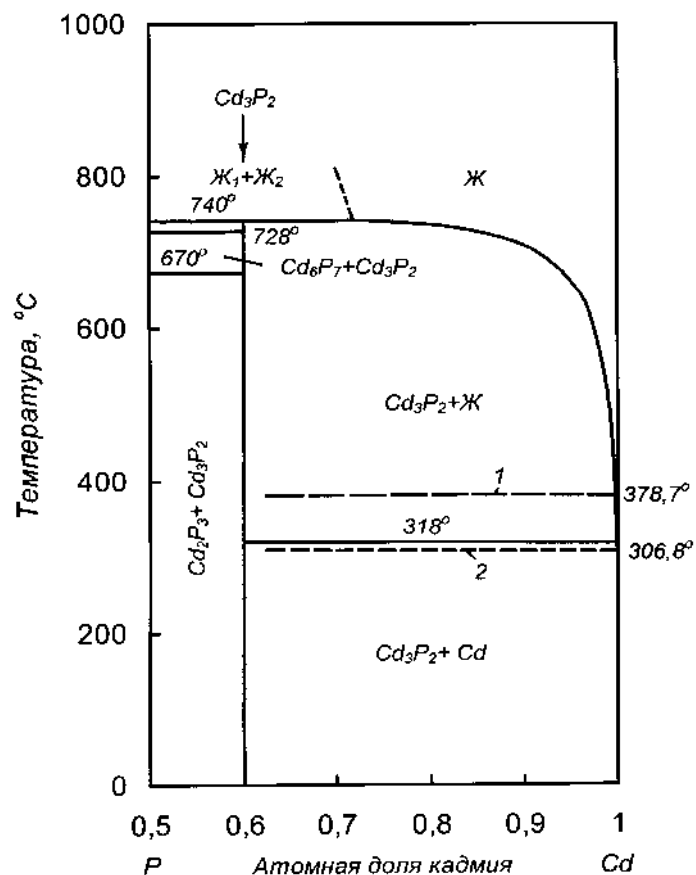


Рис. 1.25. Фрагмент диаграммы состояния фосфор-кадмий:
1 –температура кипения при 100 Па; 2- при 10 Па.

Система кадмий-мышьяк. Определение термодинамических свойств составляющих системы при 994 К (721 °С) методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей выполнено в [59]. Авторы [60] нашли, что суммарное давление пара над сплавом с концентрацией 7,4 ат. % As при 730 К составляет 0,96-1,03 кПа (7,2-7,4 мм рт. ст.). Большинство работ посвящено определению термодинамических характеристик арсенидов кадмия [47,61-67]. Давление диссоциации арсенидов кадмия Cd_3As_2 и $CdAs_2$ при температурах 517-692 и 444-605 °С определено в исследованиях [68,69]. Данные о термодинамических свойствах системы кадмий-мышьяк систематизированы и приведены в работе [19]. Несмотря на значительное количество выполненных работ сведения о термодинамическом равновесии жидкость-пар в системе кадмий-мышьяк крайне ограничены.

В этой связи статическим методом по массе пара выполнено определение давления пара кадмия для пяти сплавов, содержащих 6.9, 14.1, 18.6, 54.9 и 64.7 ат. % As, и определены границы фазовых переходов жидкость-пар [70]. Выбор составов обусловлен минимизацией верхней температуры экспериментов, ограниченной 903 К (630 °С), вследствие весьма высокого давления пара мышьяка.

В связи с разноречивостью данных о составе пара мышьяка при разных температурах, одновременное с кадмием определение давления пара мышьяка не проводили. Коэффициенты активности мышьяка получены интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном [2].

Величины давления пара и активности кадмия приведены в табл. 1.24. Там же указаны величины давления пара чистого кадмия при соответствующих температурах.

Экспериментально определенные величины давления пара кадмия совместно с данными [59,60] аппроксимированы формальной температурно-концентрационной зависимостью:

$$\ln p_{Cd}[Па] = (4773x_{Cd}^4 - 15840x_{Cd}^3 + 17440x_{Cd}^2 - 6068x_{Cd} - 12401) \cdot T^{-1} + 20,79x_{Cd}^4 - 51,95x_{Cd}^3 + 42,44x_{Cd}^2 - 11,37x_{Cd} + 23,255 + \ln x_{Cd}, \quad (1.144)$$

Давление пара мышьяка:

$$\ln p_{As}[Па] = (4773x_{As}^4 - 9616x_{As}^3 + 3436x_{As}^2 + 2500x_{As} - 16913 + 384 \ln x_{As}) \cdot T^{-1} + 20,79x_{As}^4 - 58,93x_{As}^3 + 58,15x_{As}^2 - 23,48x_{As} + 33,079 + 1,82 \ln x_{As}, \quad (1.145)$$

При этом величина давления пара элементного мышьяка взята из [15] и принята равной:

$$\ln P_{As}^o[Па] = -15820 \cdot T^{-1} + 29,609, \quad (1.146)$$

Таблица 1.24. Давление пара кадмия и его активность в сплавах с мышьяком

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Температура, К	Давление пара кадмия (эксперимент.), кПа	Активность эксперимент.	Активность расчетная	Давление пара кадмия (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
0,353	903	1,023	0,058	0,072	1,259	-18,75
0,353	903	1,377	0,079	0,072	1,259	+9,37
0,451	903	2,377	0,136	0,144	2,520	-5,67
0,451	903	2,298	0,131	0,144	2,520	-8,81
0,814	903	14,289	0,817	0,746	13,035	+9,54
0,814	903	13,508	0,772	0,746	13,045	+3,55
0,859	903	12,454	0,712	0,801	14,022	-11,18
0,859	903	15,750	0,900	0,801	14,022	+12,32
0,859	843	6,124	0,908	0,796	5,366	+14,13
0,859	843	4,708	0,698	0,796	5,366	-12,26
0,931	903	14,042	0,803	0,885	15,487	-9,33
0,931	903	17,119	0,978	0,885	15,487	+10,54
0,931	773	1,711	0,930	0,879	1,617	+5,81
0,931	773	1,629	0,886	0,879	1,617	+0,74
1,0	903	17,495	1,0	1,0	17,495	0
1,0	843	6,743	1,0	1,0	6,743	0
1,0	773	1,839	1,0	1,0	1,839	0
						$ \Delta_{\text{ср.}} =9,43$

Общая погрешность измерений определена как сумма относительных погрешностей независимых измерений и равна 11, 03 %.

На основании зависимостей давления пара мышьяка и кадмия экстраполяцией в область высоких температур определены границы фазового перехода жидкость-пар и дополнены существующие [71,72] диаграммы состояния.

Границы фазового перехода при атмосферном давлении и в вакууме приведены в табл. 1.25.

Полная диаграмма состояния приведена на рис. 1.26. Из анализа диаграммы состояния вытекает, что вблизи кадмиевого края диаграммы существует азеотропная смесь, содержащая 1,49 ат. % мышьяка, с температурой кипения 767,7 °С, что на 1,4 °С превышает температуру кипения кадмия, и разделение системы на составляющие дистилляцией весьма затруднительно.

Область существования жидкой фазы ограничена сверху ~ 65 ат. % -100 ат. % Cd (при 710-766,5 °С) и эвтектикой (99,55 ат. %) Cd при 320 °С снизу.

Таблица 1.25. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-мышьяк

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
0	601,9	0	359,7	0	306,4	0
0,05	603,3	$2,059 \cdot 10^{-3}$	360,2	$8,135 \cdot 10^{-3}$	306,7	$1,281 \cdot 10^{-2}$
0,1	604,1	$2,513 \cdot 10^{-3}$	360,4	$9,105 \cdot 10^{-3}$	306,8	$1,394 \cdot 10^{-2}$
0,2	606,6	$3,486 \cdot 10^{-3}$	361,4	$1,148 \cdot 10^{-2}$	307,9	$1,727 \cdot 10^{-2}$
0,4	634,0	$1,846 \cdot 10^{-2}$	375,2	$6,319 \cdot 10^{-2}$	318,7	$9,372 \cdot 10^{-2}$
0,5	-	-	-	-	327,8	0,2889
0,575	-	-	-	-	331,3	0,5569
0,5815	-	-	-	-	331,3	0,5815
0,585	-	-	-	-	331,3	0,5873
0,6	695,6	0,1610	397,2	0,5060	331,1	0,6499
0,63	-	-	398,0	0,6117	-	-
0,6377	-	-	398,0	0,6377	-	-
0,64	-	-	398,0	0,6454	-	-
0,65	-	-	397,9	0,6775	-	-
0,8	744,3	0,5761	390,2	0,9416	317,7	0,9748
0,9	757,1	0,7704	384,8	0,9846	312,2	0,9944
0,95	764,1	0,8919	382,2	0,9954	309,8	0,9985
0,96	765,5	0,9204	-	-	-	-
0,97	766,8	0,9486	-	-	-	-
0,98	767,5	0,9743	-	-	-	-
0,9851	767,7	0,9851	-	-	-	-
0,99	767,5	0,9931	-	-	-	-
1,0	766,3	1	378,7	1	306,8	1

Область сосуществования жидкости и пара в системе Cd-As при атмосферном давлении накладывается на гетерофазную область Ж+β-Cd₃As₂ при концентрации ~ 44,5-65 ат. % Cd в сплаве, а температура кипения для растворов с 66-100 ат. % As опускается в область твердых растворов CdAs₂+As.

Понижение давления над жидкими растворами до 100 Па приводит к практическому вырождению области жидких растворов, существующих до ~ 1,5 ат. % (1,0 мас. %) As. При этом состав азеотропной смеси сдвигается до 63,77 ат. % Cd (36,23 ат. % As). Процесс испарения кадмия из сплавов с концентрацией мышьяка 0-1,0 мас. % As будет сопровождаться обогащением паровой фазы кадмием и накоплением мышьяка в остатке от дистилляции. Причем, понижение давления положительно сказывается на качестве паровой фазы – концентрация мышьяка в паре с 1,49 ат. % над сплавом, содержащим 98,51 ат. % Cd при атмосферном давлении, снижается до 0,18 ат. % при 100 Па. Исходя из конфигурации области сосуществования жидкости и

пара, прилегающей к кадмиевому краю диаграммы состояния, рафинирование кадмия от примеси мышьяка потребует несколько циклов дистилляция-конденсация. При 10 Па жидкой фазы не существует и дистилляционный процесс не реален. Во избежание последнего процесс дистилляционного рафинирования кадмия от мышьяка следует вести при давлении более 20 Па.

На основании активностей кадмия и мышьяка рассчитаны термодинамические характеристики смешения жидкой фазы (табл.18,35 Приложения) в области ее существования:

$$\Delta H_{Cd-As}^{смеш} = -30,405x_{As}^3 + 45,223x_{As}^2 - 22,466x_{As}, \text{ кДж/моль} \quad (1.147)$$

$$\Delta S_{Cd-As}^{смеш} = 66,257x_{As}^3 - 63,317x_{As}^2 + 34,17x_{As}, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.148)$$

Образование жидких растворов кадмий-мышьяк сопровождается выделением тепла. В системе образуются стабильные во всем интервале концентраций растворы.

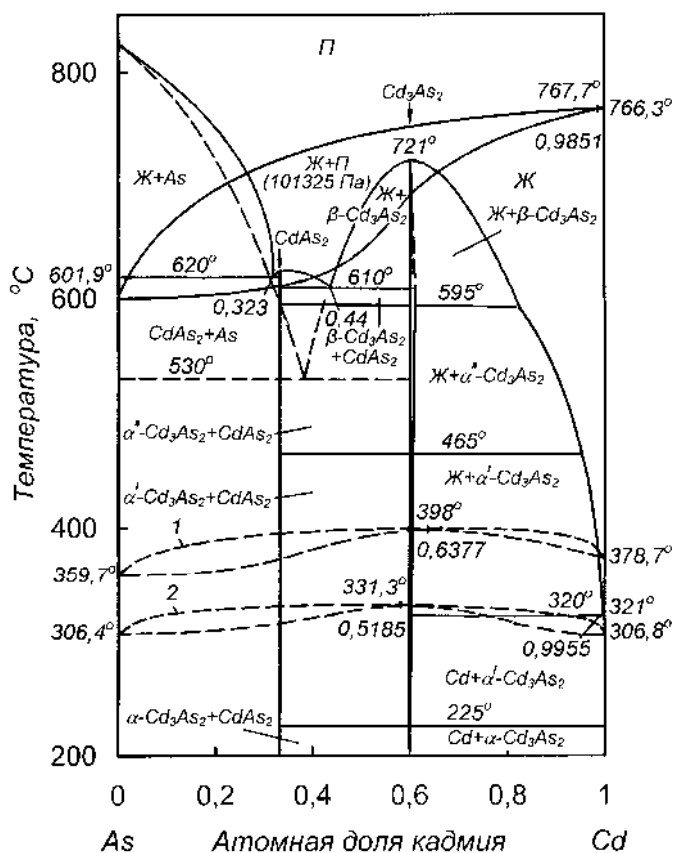


Рис. 1.26. Фазовая диаграмма системы мышьяк-кадмий: 1- при давлении 100 Па; 2 – 10 Па.

Термодинамические функции испарения растворов кадмий-мышьяк (табл. 55 и 72 Приложения):

$$\Delta H_{Cd-As}^{исп} = 101,39x_{As}^3 - 85,607x_{As}^2 + 58,92x_{As} + 100,57, \text{ кДж/моль.} \quad (1.149)$$

$$\Delta S_{Cd-As}^{исп} = 29,431x_{As}^2 + 22,689x_{As} + 96,77, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.150)$$

Таким образом, разделение кадмия и примеси мышьяка дистилляцией в вакууме сопряжено с трудностями, обусловленными сокращением размеров области существования жидких растворов.

Система кадмий-сурьма. Интерес к термодинамическим исследованиям системы кадмий-сурьма обусловлен тем, что большинство соединений, образованных различными элементами с сурьмой [64], в том числе и кадмием, являются полупроводниками. Определение термодинамических свойств составляющих системы выполнено методами измерения электродвижущих сил концентрационных цепей [14,73,74], Кнудсена [75], точек кипения [76]. При измерении давления диссоциации антимолида кадмия [77] использован метод определения точки росы. Авторами [14] приведены активности и коэффициенты активностей кадмия и сурьмы в интервале концентраций 31,5-100 ат. % кадмия при 773 К. В работе [73] аналогичные характеристики найдены во всем интервале концентраций при 650 °С (925 К). Исследователями [74] определены парциальные термодинамические функции кадмия в сплавах с высоким содержанием сурьмы при 655-800 К, использованные для расчета линии ликвидус и эвтектической линии диаграммы состояния. В работе [75] определено давление пара кадмия в интервале температур 829-990 К для составов с концентрацией 20, 40, 50 и 53 ат. % Sb. Полученные авторами [75] величины давления пара аппроксимированы совместно с данными работы [78] в виде уравнения Аррениуса и экстраполированы в область высоких температур (829-1407 К). Общим для всех исследований является отрицательное отклонение от закона идеальных растворов и удовлетворительная согласованность экспериментальных данных для интервала 773-973 К.

Давление пара кадмия [14,73-76] аппроксимировано формальной температурно-концентрационной зависимостью, на основании которой интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема найдены парциальные термодинамические характеристики сурьмы в сплаве. Давления пара кадмия (p_{Cd}) и сурьмы (p_{Sb}) над жидкими бинарными растворами представлены нами следующими выражениями:

$$p_{Cd} = \exp[(7881x_{Cd}^4 - 25338x_{Cd}^3 + 27190x_{Cd}^2 - 10146x_{Cd} - 11683) \cdot T^{-1} - 2,124x_{Cd}^4 + 9,25x_{Cd}^3 - 13,468x_{Cd}^2 + 7,841x_{Cd} + 21,666 + \ln x_{Cd}], \text{ Па} \quad (1.151)$$

$$p_{Sb} = \exp[(7881x_{Sb}^4 - 16694x_{Sb}^3 + 7741x_{Sb}^2 + 3332x_{Sb} - 17104 - 256 \ln x_{Sb}) \cdot T^{-1} - 2,124x_{Sb}^4 + 2,078x_{Sb}^3 + 2,669x_{Sb}^2 - 3,235x_{Sb} + 19,922 + 1,159 \ln x_{Sb}], \text{ Па} \quad (1.152)$$

Общая погрешность аппроксимации данных для температур 773-923 К определена равной 8,06 %.

На основании зависимостей давления пара металлов, составляющих систему, рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (табл. 1.26), нанесенные на стабильную диаграмму (рис. 1.27) состояния кадмий-сурьма [19] (в системе кадмий-сурьма существуют стабильная и метастабильная диаграммы состояния).

Видно, что паровая фаза над металлическими растворами значительно обогащена более летучим компонентом - кадмием. Дистилляционное разделение сплавов с малой концентрацией сурьмы при атмосферном давлении не составит затруднений. Понижение давления при допущении существования сильно переохлажденных растворов несколько изменяет форму области сосуществования жидкости и пара, а линия кипения раствора опускается ниже линии ликвидуса в интервале концентраций 30-100 ат. % сурьмы. Область жидких растворов при 100 Па существенно уменьшается и ограничена концентраций 30 ат.% Sb в кадмии и температурой кипения 378,8 - 400 °С (на диаграмме заштриховано). При давлении 10 Па область жидких растворов (на диаграмме затемнено) практически вырождена. Это накладывает ограничения на степень разрежения при дистилляционном процессе. Во избежание испарения кадмия из гетерогенных фаз [CdSb+Ж и Cd+Ж] давление при реализации процесса необходимо поддерживать не менее 20 Па. Концентрация сурьмы в остатке от дистилляции не должна превышать 13-15 ат.% (13,9-16 мас. %) Sb.

Вместе с тем, понижение давления положительно влияет на степень разделения кадмия и сурьмы - количество сурьмы в паровой фазе снижается монотонно с давлением над растворами (на рис. 1.28). При этом даже при концентрации сурьмы в сплаве, равной 80 ат. % состав пара практически полностью представлен кадмием.

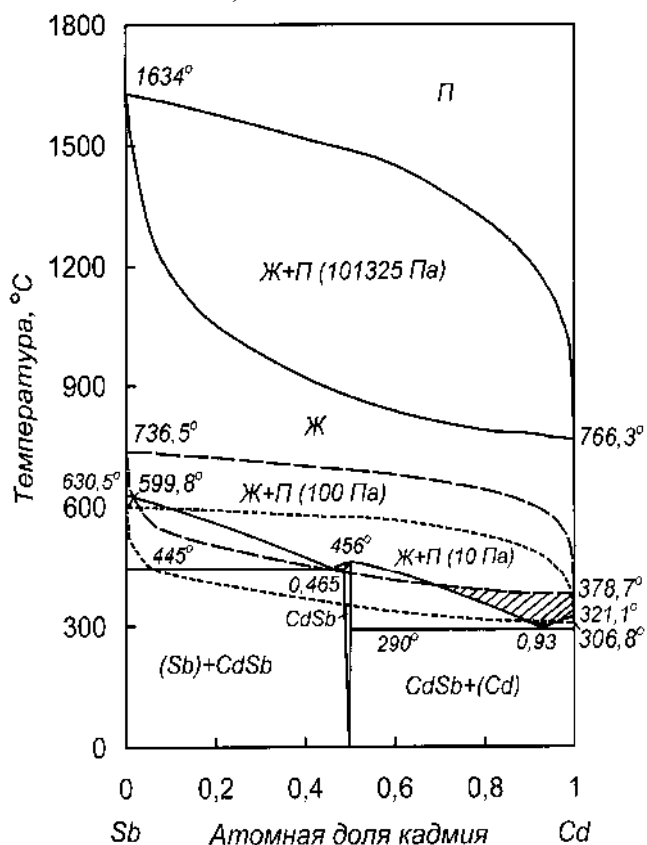


Рис. 1.27. Фазовая диаграмма системы сурьма-кадмий

Таблица 1.26. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-сурьма

Содержание Sb в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Sb в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Sb в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Sb в паре, ат. доля
0	766,3	0	378,7	0	306,8	0
0,2	788,4	$1,066 \cdot 10^{-4}$	388,5	$1,300 \cdot 10^{-5}$	314,8	$6,461 \cdot 10^{-6}$
0,6	919,0	$4,539 \cdot 10^{-3}$	452,2	$1,575 \cdot 10^{-3}$	368,6	$1,111 \cdot 10^{-3}$
0,9	1178,6	$7,770 \cdot 10^{-2}$	533,4	$2,246 \cdot 10^{-2}$	429,1	$1,467 \cdot 10^{-2}$
0,95	1300,7	0,1823	564,8	$4,689 \cdot 10^{-2}$	450,6	$2,869 \cdot 10^{-2}$
0,99	1523,2	0,6123	647,2	0,2377	512,6	0,1499
0,995	1573,5	0,7709	678,9	0,4086	539,7	0,2830
0,999	1621,0	0,9468	721,3	0,7980	582,1	0,7023
0,9995	1627,4	0,9729	728,6	0,8899	590,4	0,8300
1,0	1634,0	1,0	736,5	1,0	599,8	1,0

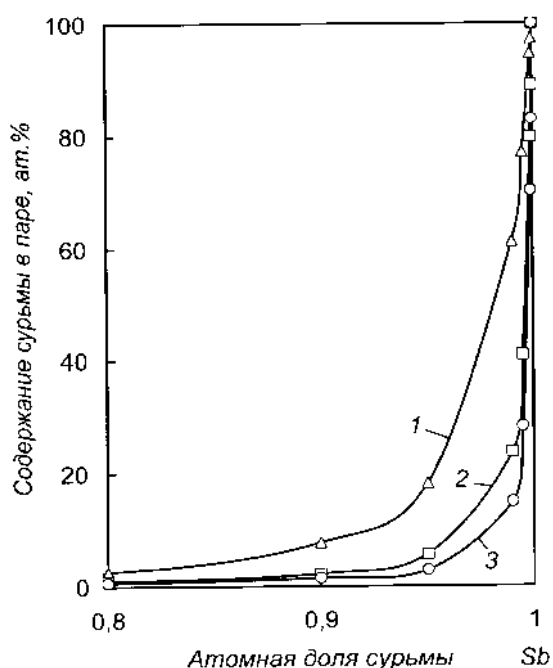


Рис. 1.28. Зависимость содержания сурьмы в паровой фазе от состава сплава: 1- при давлении 101325 Па; 2 – 100 Па; 3 – 10 Па.

На основании зависимостей давления пара определены парциальные и интегральные термодинамические константы смешения (табл. 18,35 Приложения) и характеристики испарения жидкой фазы (табл. 56,73 Приложения).

Образование жидких растворов кадмий-сурьма экзотермично, за исключением сплавов с малым содержанием кадмия, однако, положительная величина изменения энтальпии здесь крайне незначительна. Тем не менее, отмечена хорошая корреляция с данными, приведенными в работе [1]. Энтальпия смешения максимальна у растворов с концентраций 70 ат. % кадмия ($-2,75$ кДж/моль), энтропия смешения – в сплавах с 40 ат. % Cd

[6,90 Дж/(моль·К)], что удовлетворительно согласуется с величиной приведенной в [19]. В системе образуются стабильные во всем интервале концентраций существования растворов с минимумом изобарно-изотермического потенциала (-7,78÷-9,82 кДж/моль при 773-1073 К) при 50 ат. % кадмия.

Энтальпия испарения монотонно увеличивается при повышении концентрации сурьмы в растворе, в то же время энтропия испарения уменьшается, это свидетельствует о некотором упорядочении атомов паровой фазы, по видимому, вследствие образования димеров и тетрамеров сурьмы. Энтальпия испарения антимонида сурьмы (CdSb) совпадает в пределах ошибки измерения с данными [76].

Термодинамические функции представлены зависимостями:

$$\Delta H_{Cd-Sb}^{смеш} = -393,14x_{Sb}^6 + 1282,2x_{Sb}^5 - 1626,9x_{Sb}^4 + 985,083x_{Sb}^3 - 263,01x_{Sb}^2 + 15,77x_{Sb}, \quad \text{кДж/моль} \quad (1.153)$$

$$\Delta S_{Cd-Sb}^{смеш} = -47,958x_{Sb}^4 + 83,081x_{Sb}^3 - 67,546x_{Sb}^2 + 32,423x_{Sb}, \quad \text{Дж/(моль·К)} \quad (1.154)$$

$$\Delta H_{Cd-Sb}^{исп} = 14,862x_{Sb}^3 - 32,539x_{Sb}^2 + 40,548x_{Sb} + 100,57, \quad \text{кДж/моль}. \quad (1.155)$$

$$\Delta S_{Cd-Sb}^{исп} = 13,003x_{Sb}^3 + 7,262x_{Sb}^2 - 52,303x_{Sb} + 96,77, \quad \text{Дж/(моль·К)} \quad (1.156)$$

Таким образом, разделение кадмия и сурьмы дистилляцией в вакууме сопряжено с трудностями, обусловленными сокращением размеров (по температуре и концентрации сурьмы) области существования жидких растворов.

Система кадмий-висмут. Результаты исследований термодинамических свойств системы кадмий-висмут приведены в работах [41,79]. Первая из них выполнена при температуре 573 К, вторая – при 923 К. Коэффициенты активности компонентов, составляющих систему, при температуре 700 К приведены в [14]. Значения термодинамических констант в работах [14] и [79] практически совпадают, поэтому в последующих расчетах коэффициенты активности кадмия и висмута приняты не зависящими от температуры. Зависимость давления пара висмута [15] приведена к виду:

$$\ln p_{Bi}^o[Па] = 22,853 - 20687 \cdot T^{-1}. \quad (1.157)$$

Величины давления пара кадмия и висмута над жидкими растворами соответствуют выражениям:

$$\ln p_{Cd}[Па] = -12096 \cdot T^{-1} - 0,104x_{Cd}^4 - 1,412x_{Cd}^3 + 2,712x_{Cd}^2 - 1,225x_{Cd} + 23,194 + \ln x_{Cd} \quad (1.158)$$

$$\ln p_{Bi}[Па] = -20687 \cdot T^{-1} + 3,505x_{Bi}^4 - 8,048x_{Bi}^3 + 5,613x_{Bi}^2 - 0,86x_{Bi} + 22,643 + \ln x_{Sn} \quad (1.159)$$

Границы фазовых переходов жидкость-пар системы кадмий-висмут приведены в табл. 1.27. и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.29).

Таблица 1.27. Изменение температуры кипения и состава паровой фазы от состава сплава кадмий-висмут при изменении давления

Со- держа- ние кадмия в спла- ве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Тем- пера- тура кипе- ния, °С	Содержа- ние Ві в паре, ат. доля	Тем- пера- тура кипе- ния, °С	Содержание Ві в паре, ат. доля	Темпе- ратура кипе- ния, °С	Содержание Ві в паре, ат. доля
1,0	766,5	0	378,7	0	306,8	0
0,8	784,8	$4,296 \cdot 10^{-5}$	386,0	$3,152 \cdot 10^{-7}$	312,5	$6,135 \cdot 10^{-8}$
0,6	818,7	$1,804 \cdot 10^{-4}$	399,0	$1,324 \cdot 10^{-6}$	322,8	$2,581 \cdot 10^{-7}$
0,4	867,8	$6,707 \cdot 10^{-4}$	417,3	$4,924 \cdot 10^{-6}$	337,1	$9,591 \cdot 10^{-7}$
0,2	947,2	$2,907 \cdot 10^{-3}$	445,7	$2,143 \cdot 10^{-5}$	359,2	$4,175 \cdot 10^{-6}$
0,1	1030,7	$9,551 \cdot 10^{-3}$	474,2	$7,124 \cdot 10^{-5}$	381,1	$1,387 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1125,8	0,0295	505,4	$2,282 \cdot 10^{-4}$	405,0	$4,452 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1367,9	0,2746	592,4	$3,454 \cdot 10^{-3}$	470,2	$6,781 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1446,0	0,4899	636,8	0,0111	502,9	$2,204 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1529,2	0,8581	749,7	0,1378	590,0	0,0337
$5 \cdot 10^{-4}$	1541,1	0,9258	792,1	0,3087	630,4	0,0954
$1 \cdot 10^{-4}$	1550,9	0,9846	844,3	0,7650	702,2	0,5150
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	852,3	0,8730	717,0	0,7078
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	859,0	0,9730	730,2	0,9314
0	1553,4	1,0	860,7	1,0	733,6	1,0

На диаграмме представлено обширное поле сосуществования жидких растворов и пара при атмосферном давлении. Понижение давления улучшает качество паровой фазы по содержанию примеси висмута. Паровая фаза в вакууме практически во всем интервале концентраций компонентов представлена паром кадмия. При дистилляционном рафинировании кадмия от примеси висмута технологических затруднений, за исключением ограничения минимального давления 20 Па, не предполагается.

Изменение парциальных и интегральной энтропий смешения жидких растворов кадмий-висмут приведены в табл. 20 Приложения, функций испарения в табл. 57 Приложения и аппроксимированы зависимостями:

$$\Delta S_{Cd-Bi}^{смеш} = -30,276x_{Bi}^4 + 62,068x_{Bi}^3 - 64,813x_{Bi}^2 + 33,021x_{Bi}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.160)$$

$$\Delta H_{Cd-Bi}^{исп} = 71,43x_{Bi} + 100,57, \text{ кДж/моль} \quad (1.161)$$

$$\Delta S_{Cd-Bi}^{исп} = 30,478x_{Bi}^4 - 62,661x_{Bi}^3 + 65,274x_{Bi}^2 - 35,753x_{Bi} + 96,77, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (1.162)$$

Рассматривая процесс дистилляционного разделения кадмия и примесей VA группы, нужно отметить потенциальные технологические затруднения, обусловленные сокращением на диаграмме области существования жидких растворов кадмия с фосфором и мышьяком при низких давлениях. Удаление примесей сурьмы и висмута также ограничено минимальным давлением 20 Па.

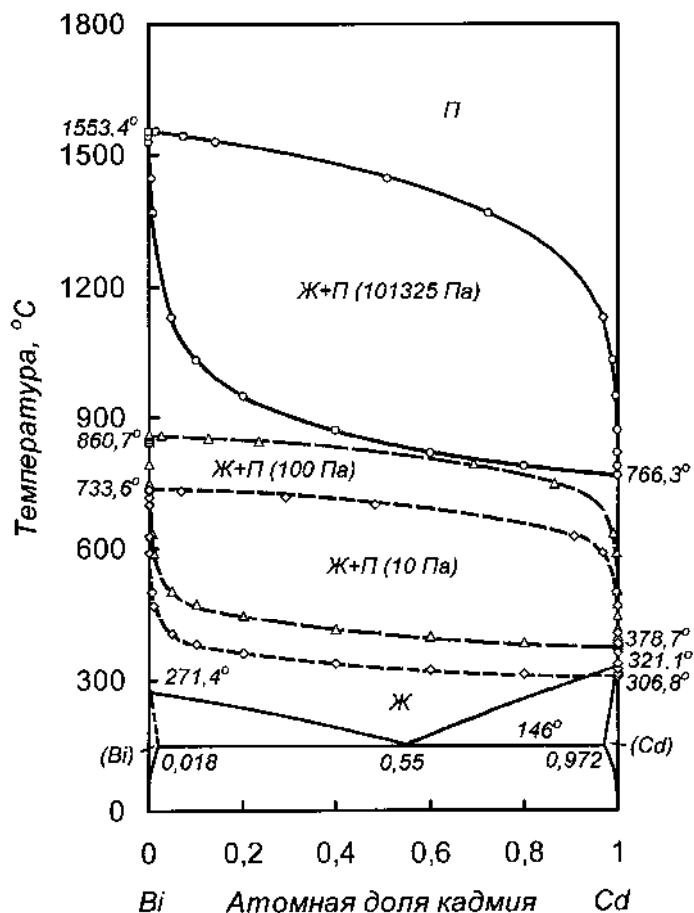


Рис. 1.29. Диаграмма состояния висмут-кадмий

1.8 Системы кадмия с халькогенами

Система кадмий-сера. Диаграмма состояния системы построена для концентрационного интервала Cd-50 ат. % S. Кадмий образует с серой одно соединение - сульфид кадмия. Растворимость серы в кадмии ничтожна и отвечает зависимости, полученной нами по данным [19]: $C_S = 0,0021t - 0,6838$, где C_S – концентрация серы в кадмии, ат. %; t – температура, °C. При температуре кипения кадмия (766,3 °C) в кадмии растворяется $9,25 \cdot 10^{-3}$ ат. % S. Достаточно многочисленные термодинамические исследования в основном посвящены определению свойств сульфида кадмия и объединены в работах [19,80]. Область гомогенности сульфида кадмия также весьма мала и составляет сотые доли процента. Сублимация этого соединения сопровождается практически полной диссоциацией в паровой фазе. Суммарное давление паров над сульфидом кадмия [80] соответствует выражению:

$$\ln p_{Cds} [\text{Па}] = 27,592 - 26061 \cdot T^{-1}. \quad (1.163)$$

Учитывая большую разницу величин давления пара кадмия и суммарного над сульфидом кадмия и принимая те же допущения, что и при рассмотрении системы кадмий-алюминий, определены и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.30) границы области сосуществования жидкости и пара

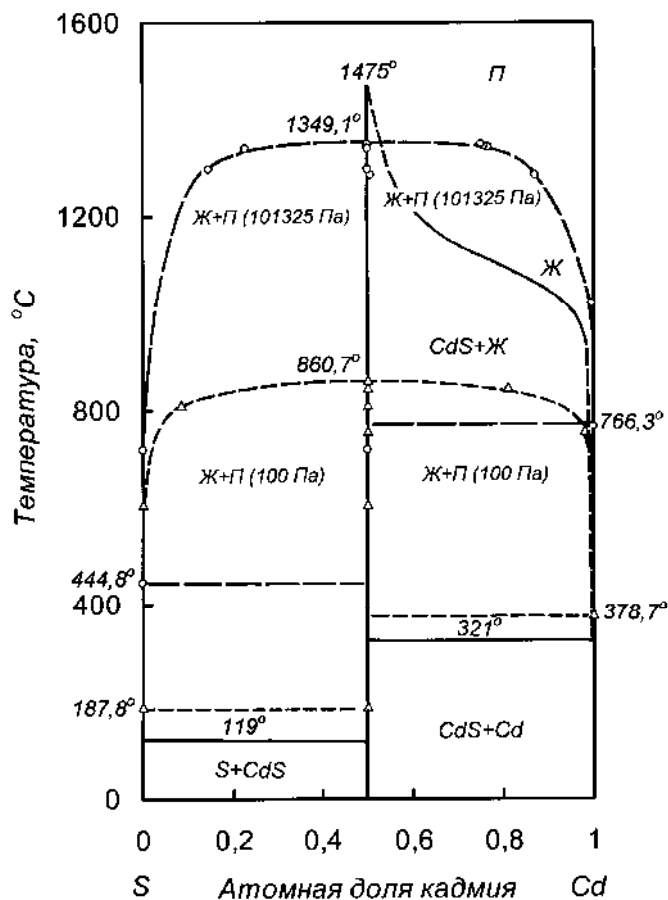


Рис. 1.30. Диаграмма состояния сера-кадмий

кипения раствора практически идентична температуре кипения чистого кадмия или серы вплоть до области гомогенности сульфида.

Следовательно, при наличии примеси серы в кадмии или, наоборот, будет происходить образование сульфидной фазы и кристаллизация ее из раствора. При этом состав раствора будет соответствовать составу в точке пересечения линии ликвидуса и кривой температуры кипения.

Система кадмий-селен. Диаграмма состояния кадмий-селен построена методом дифференциального термического анализа в запаянных ампулах, то есть в условиях повышенного давления. Кадмий образует с селеном одно соединение - селенид кадмия, плавящийся конгруэнтно при 1239 °С и образующий вырожденные эвтектики: с кадмием при 317 °С, с селеном при 213 °С [19]. CdSe обладает очень узкой областью гомогенности и способен растворять всего 0,010-0,015 ат. % Cd при 317 °С и менее 0,002 ат. % Se при 213 °С. В области составов от ~73 до ~99 ат.% селена в системе имеет место расслаивание в жидком состоянии. Растворимость селена в CdSe не превышает 0,015 %, а растворимость кадмия в селениде изменяется от 0,011 при 760 °С до 3,20-3,42 ат.

рассматриваемой системы (табл. 1.28).

Давление пара серы из [15] преобразовано к виду:

$$\ln p_{S_8} [\text{Па}] = 23,931 - 8904,7 \cdot T^{-1} \quad (1.164)$$

Суммарное давление пара сульфида кадмия достигает атмосферного при температуре ниже температуры плавления (1475 °С). Разделение системы на элементы не представляется возможным вследствие образования азеотропной смеси с максимумом 1349,1 и 860,7 °С при 101325 и 100 Па (соответственно), и составе, соответствующем сульфиду. В связи с тем, что область жидких растворов вблизи серного и кадмиевого края диаграммы состояния при температуре кипения при атмосферном давлении и в вакууме вырождена, температура

% при 1021 °С. Термодинамические исследования также в основном посвящены определению свойств селенида кадмия и объединены в работах [19,81].

Таблица 1.28. Температура кипения и состав паровой фазы системы кадмий-сера при атмосферном давлении и в вакууме

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:			
	101325 Па		100 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
1,0	766,5	1,0	378,7	1,0
$0,5+5 \cdot 10^{-3}$	1286,0	0,8710	-	-
$0,5+5 \cdot 10^{-4}$	1342,6	0,7659	756,1	0,9809
$0,5+2,5 \cdot 10^{-4}$	1345,8	0,7581	-	-
$0,5+5 \cdot 10^{-5}$	1348,5	0,7516	847,6	0,8090
0,5	1349,1	0,5000	860,7	0,5000
$0,5-5 \cdot 10^{-6}$	-	-	810	0,0848
$0,5-5 \cdot 10^{-5}$	1338,9	0,2257	607,2	$3,329 \cdot 10^{-4}$
$0,5-2,5 \cdot 10^{-5}$	1296,2	0,1453	-	-
$5 \cdot 10^{-4}$	717,9	$8,140 \cdot 10^{-13}$	187,8	$1,320 \cdot 10^{-18}$
0	444,8	0	187,8	0

Испарение соединения сопровождается практически полной диссоциацией в паровой фазе. Суммарное давление паров над селенидом кадмия, заимствованное из [19,82], соответствует выражению:

$$\ln p_{CdSe} [Па] = 28,02 - 25864 \cdot T^{-1}. \quad (1.165)$$

Давление пара селена из [15] преобразовано к виду:

$$\ln p_{Se}^o [Па] = 24,076 - 12029 \cdot T^{-1} \quad (1.166)$$

Принимая те же допущения, что и при рассмотрении системы кадмий-сера, определены и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.31) границы области сосуществования жидкости и пара рассматриваемой системы (табл. 1.29).

Область сосуществования жидкости и пара имеет эквимолярную азеотропную смесь с плоским максимумом при 1295 °С. При атмосферном давлении частично накладывается на двухфазное поле CdSe+Ж по обе стороны селенида кадмия. При давлении 100 Па область Ж+П полностью размещена внутри двухфазного поля CdSe+Ж с температурой кипения азеотропной смеси, равной 831,6 °С.

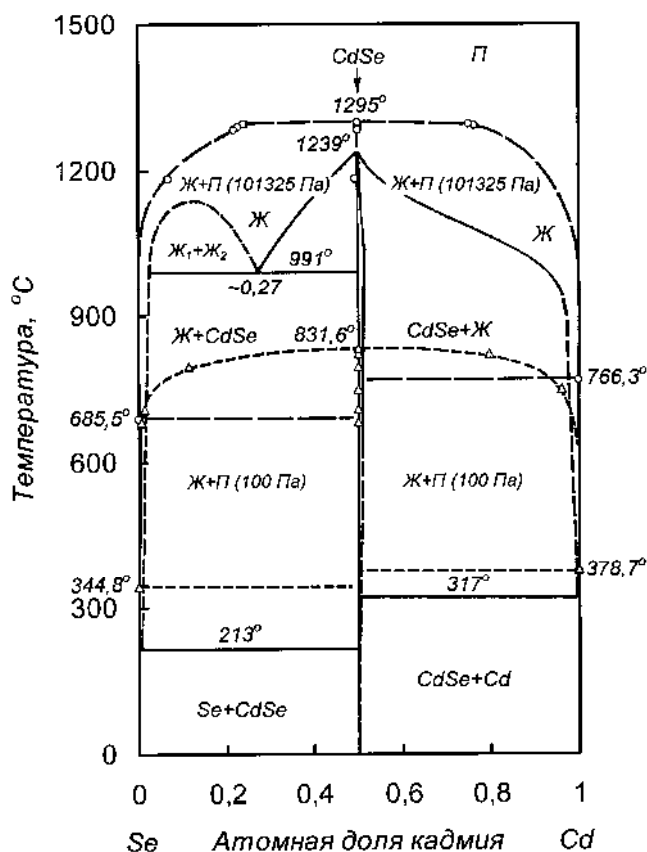


Рис. 1.31. Диаграмма состояния селен-кадмий

Температура кипения растворов квазибинарных систем Se-CdSe и CdSe-Cd остается практически постоянной и равной температуре кипения кадмия или селена вплоть до границ области гомогенности селенида кадмия.

При наличии примеси селена в кадмии или кадмия в селене возможно образование фазы CdSe и кристаллизация ее из раствора. Состав раствора при этом будет соответствовать составу в точке пересечения линии ликвидус и кривой температуры кипения. При дистилляционном рафинировании, как селена, так и кадмия примеси будут оставаться в кубовом остатке в виде малолетучего селенида кадмия.

Система кадмий-теллур. Кадмий и теллур неограниченно растворимы в жидком состоянии, а при затвердевании образуют соединение CdTe, вступающее в эвтектические реакции с кадмием и теллуром, образуя в обоих случаях вырожденные эвтектики. Область гомогенности CdTe очень узкая, растворимость в этом соединении кадмия и теллура составляет по $1 \cdot 10^{-3}$ ат. %.

Теллурид кадмия достаточно летуч. Испарение происходит практически с полной диссоциацией на компоненты [19]. Для расчета парожидкостного равновесия нами принято суммарное давление пара жидкого теллурида кадмия, соответствующее пересчитанному уравнению из [81]:

$$\ln p_{CdTe} [Па] = 23,893 - 18538 \cdot T^{-1}. \quad (1.167)$$

Давление пара жидкого теллура [15]:

$$\ln p_{Te_2}^o [Па] = 22,81 - 14252 \cdot T^{-1}. \quad (1.168)$$

При описанных выше допущениях определены и нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.32) границы области сосуществования жидкости и пара рассматриваемой системы (табл. 1.30).

Таблица 1.29. Температура кипения и состав паровой фазы системы кадмий-селен при атмосферном давлении и в вакууме

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:			
	101325 Па		100 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
1,0	766,5	1,0	378,7	1,0
$0,5+5 \cdot 10^{-4}$	1290,4	0,7624	750,3	0,9613
$0,5+5 \cdot 10^{-5}$	1294,6	0,7513	822,1	0,7959
0,5	1295	0,5000	831,6	0,5000
$0,5-7,5 \cdot 10^{-5}$	1293,2	0,2451	795,1	0,1123
$0,5-5 \cdot 10^{-4}$	1291,6	0,2403	-	-
$0,5-3,5 \cdot 10^{-4}$	1286,4	0,2280	708,1	0,0129
$0,5-5 \cdot 10^{-4}$	1282,7	0,2191	682,5	$6,465 \cdot 10^{-3}$
$0,5-5 \cdot 10^{-3}$	1182,1	0,0688	-	-
0	685,5	0	344,8	0

Таблица 1.30. Температура кипения и состав паровой фазы системы кадмий-теллур при атмосферном давлении и в вакууме

Содержание кадмия в сплаве, ат. доля	Давление:			
	101325 Па		100 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, ат. доля
1,0	766,5	1,0	378,7	1,0
$0,5+5 \cdot 10^{-3}$	1188,3	0,8215	587,1	0,9741
$0,5+5 \cdot 10^{-5}$	1225,6	0,7509	686,2	0,7596
0,5	1226,0	0,5000	688,1	0,5000
$0,5-5 \cdot 10^{-5}$	1226,0	0,2499	688,0	0,2943
$0,5-5 \cdot 10^{-4}$	1225,4	0,2485	686,3	0,2429
$0,5-5 \cdot 10^{-3}$	1220,4	0,2361	675,6	0,1918
0	990,0	0	510	0

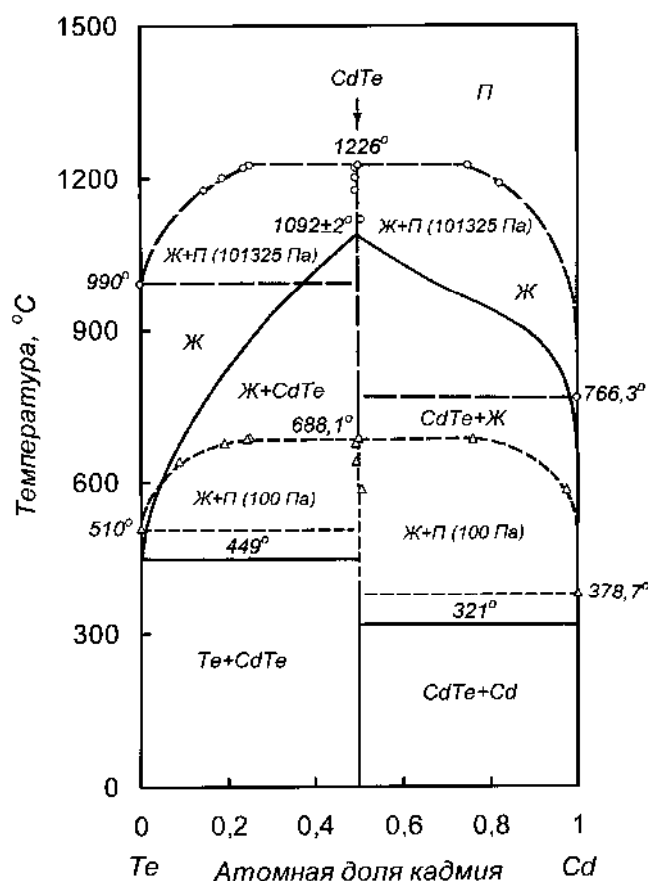


Рис. 1.32. Диаграмма состояния теллур-кадмий

При наличии примеси теллура в кадмии или кадмия в теллуре следует ожидать образование фазы CdTe и кристаллизацию ее из раствора. Состав раствора при этом будет соответствовать составу в точке пересечения линии ликвидуса и кривой температуры кипения. При дистилляционном рафинировании теллура и кадмия примеси будут оставаться в кубовом остатке в виде малолетучего теллурида кадмия. Дистилляционное разделение системы возможно на Te и CdTe или CdTe и Cd в зависимости от концентрации компонентов в сплаве.

Таким образом, дистилляционное разделение кадмия и примесей халькогенов будет сопровождаться технологическими затруднениями, обусловленными кристаллизацией халькогенидов кадмия из раствора и накоплением их в кубовом остатке.

1.9 Системы кадмия с галогенами

Исследованиям систем кадмий-галоген посвящена работа [83], где методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей определены термодинамические функции кадмия в системах кадмий-галогенид кадмия и которые использованы нами при построении фрагментов фазовых переходов

Область сосуществования жидкости и пара системы кадмий-теллур имеет азеотропную смесь с плоским максимумом при 1226 °С. При атмосферном давлении она частично накладывается на двухфазное поле CdTe+Ж по обе стороны теллурида кадмия. Причем, поле Ж+П (101325 Па) в квазибинарной системе Te+CdTe и линия ликвидуса образуют достаточно большую область существования гомогенных жидких растворов теллура и кадмия. При давлении 100 Па область Ж+П полностью размещена внутри двухфазного поля CdTe+Ж с температурой кипения азеотропной смеси, равной 688,1 °С. Температура кипения растворов квазибинарных систем Te-CdTe и CdTe-Cd остается практически постоянной и равной температуре кипения кадмия или теллура до границ области гомогенности теллурида кадмия.

жидкость-пар систем кадмий-хлорид кадмия, кадмий-бромид кадмия и кадмий-йодид кадмия.

Система кадмий-хлорид кадмия. Авторами [83] определены парциальные избыточные термодинамические функции для растворов, содержащих до 14 ат. % кадмия в CdCl_2 , откуда термодинамическая активность кадмия для указанного интервала концентраций определена как:

$$\ln a_{\text{Cd}} = -23636x_{\text{Cd}}^4 + 9149,1x_{\text{Cd}}^3 - 1333,6x_{\text{Cd}}^2 + 100,81x_{\text{Cd}} - 4,181. \quad (1.169)$$

Активность хлорида кадмия: $\ln a_{\text{CdCl}_2} = -2,142x_{\text{CdCl}_2}^2 + 5,308x_{\text{CdCl}_2} - 3,166. (1.170)$

Соответственно, при давлении пара хлорида кадмия, приведенном в работах [84,85]: $\ln p_{\text{CdCl}_2}^o [\text{Па}] = 24,492 - 16024 \cdot T^{-1}$, давление пара галогенида кадмия над раствором составило:

$$\ln p_{\text{CdCl}_2} [\text{Па}] = -16024 \cdot T^{-1} - 2,142x_{\text{CdCl}_2}^2 + 5,308x_{\text{CdCl}_2} + 21,326. \quad (1.171)$$

На основании зависимостей давления пара составляющих систему рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (табл. 1.31, рис. 1.33).

Таблица 1.31. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-хлорид кадмия

Содержание CdCl_2 в сплаве, мол. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля
1,0	963,0	0	533,0	0	449,0	0
0,98	926,3	0,3409	475,1	0,7885	385,9	0,8836
0,96	888,1	0,5849	443,3	0,9201	359,8	0,9600
0,94	857,3	0,7219	424,6	0,9573	343,5	0,9792
0,92	833,9	0,7994	412,2	0,9725	333,6	0,9867
0,90	812,2	0,8540	401,7	0,9814	325,2	0,9911
0,80	790,8	0,8947	391,9	0,9873	317,4	0,9939
0,86	774,9	0,9188	384,8	0,9905	311,7	0,9955

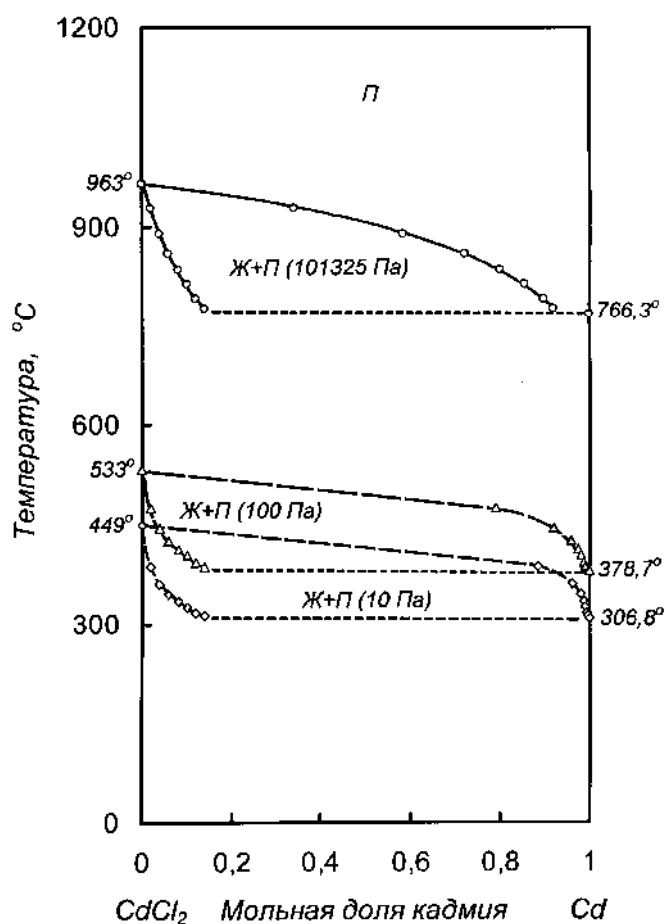


Рис. 1.33. Фазовый переход жидкость-пар системы хлорид кадмия- кадмий

кадмия и хлорида кадмия рассчитаны парциальные и интегральная энтропии смешения жидкой фазы (табл. 21 Приложения), по давлению пара – термодинамические функции испарения (табл. 58 Приложения) в указанном интервале концентраций.

$$\Delta S_{Cd-CdCl_2}^{смеш} = 873,38x_{Cd}^3 - 278,07x_{Cd}^2 + 33,65x_{Cd}, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.172)$$

$$\Delta H_{Cd-CdCl_2}^{исп} = -32,75x_{Cd} + 133,29, \text{ кДж/моль} \quad (1.173)$$

$$\Delta S_{Cd-CdCl_2}^{исп} = -872,4x_{Cd}^3 + 278,57x_{Cd}^2 - 44,551x_{Cd} + 107,8, \text{ Дж/(моль·К)} \quad (1.174)$$

Система кадмий-бромид кадмия. Парциальные избыточные термодинамические функции для растворов, содержащих до 16 ат. % кадмия в $CdBr_2$ [83] позволили определить активность кадмия для указанного интервала концентраций:

$$\ln a_{Cd} = -23776x_{Cd}^4 + 9806,1x_{Cd}^3 - 1468,6x_{Cd}^2 + 107,04x_{Cd} - 4,197. \quad (1.175)$$

Активность бромида кадмия:

Видно, что паровая фаза над расплавом кадмий-хлорид кадмия обогащена кадмием. Температура кипения при всех указанных в таблице давлениях при увеличении концентрации кадмия до 14 мол. % снижается до температуры, близкой температуре кипения кадмия. Поэтому без большой погрешности представилось возможным ограничить поле сосуществования жидкости и пара по температуре кипения. Практическое постоянство температуры кипения связано в этом случае с расслаиванием системы.

Форма области сосуществования жидкости и пара позволяет предположить возможность разделения системы на составляющие, что, однако, потребует несколько циклов испарение-конденсация.

На основании активностей

$$\ln a_{CdBr_2} = -2,347x_{CdBr_2}^2 + 5,641x_{CdBr_2} - 3,294. \quad (1.176)$$

Соответственно, при давлении пара бромида кадмия [85,86]: $\ln p_{CdBr_2}^o [Па] = 26,303 - 16802 \cdot T^{-1}$, давление пара галогенида кадмия над раствором составило:

$$\ln p_{CdBr_2} [Па] = -16802 \cdot T^{-1} - 2,347x_{CdBr_2}^2 + 5,641x_{CdBr_2} + 23,009. \quad (1.177)$$

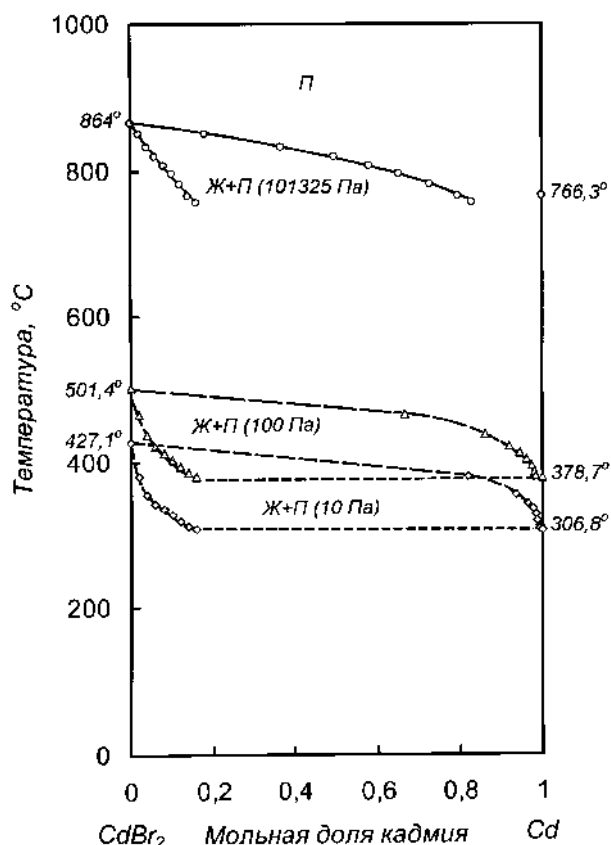
На основании зависимостей давления пара кадмия и бромида кадмия рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (табл. 1.32, рис. 1.34).

Таблица 1.32. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-бромид кадмия

Содержание $CdBr_2$ в сплаве, мол. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля
1,0	864,0	0	501,4	0	427,1	0
0,98	850,2	0,1828	464,7	0,6664	381,1	0,8187
0,96	832,8	0,3684	438,1	0,8609	356,0	0,9363
0,94	818,8	0,4972	422,5	0,9200	342,7	0,9651
0,92	807,2	0,5802	413,0	0,9441	334,8	0,9761
0,90	796,1	0,6529	404,6	0,9599	327,9	0,9831
0,80	781,5	0,7285	395,2	0,9725	320,3	0,9885
0,86	765,5	0,7942	385,9	0,9813	312,8	0,9923
0,84	756,7	0,8265	381,1	0,9850	308,9	0,9938

Паровая фаза над расплавом кадмий-бромид кадмия обогащена кадмием. Температура кипения при всех указанных в таблице давлениях при увеличении концентрации кадмия до 16 мол. % снижается до температуры, близкой к температуре кипения кадмия. Предполагаемое постоянство температуры кипения связано в этом случае с расслаиванием системы.

Форма области сосуществования жидкости и пара позволяет предположить несколько циклов испарение - конденсация при дистилляционном разделении системы на составляющие.



Термодинамические характеристики смешения и испарения системы кадмий-бромид кадмия (табл. 22,59 Приложения) соответствуют зависимостям:

$$\Delta S_{Cd-CdBr_2}^{смеш} = 315,52x_{Cd}^3 - 165,22x_{Cd}^2 + 28,372x_{Cd}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.178)$$

$$\Delta H_{Cd-CdBr_2} = -39,15x_{Cd} + 139,7 \text{ Дж/моль} \quad (1.179)$$

$$\Delta S_{Cd-CdBr_2}^{исп} = -338,54x_{Cd}^3 + 170,09x_{Cd}^2 - 54,548x_{Cd} + 122,86, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.180)$$

Рис. 1.34. Фазовый переход жидкость-пар системы бромид кадмия- кадмий

Система кадмий-йодид кадмия. Активность кадмия, найденная из парциальных избыточных функций для растворов, содержащих до 10 ат. % кадмия в CdI₂ [83] равна:

$$\ln a_{Cd} = -69785x_{Cd}^4 + 19866x_{Cd}^3 - 2116,7x_{Cd}^2 + 117,71x_{Cd} - 3,623. \quad (1.181)$$

Активность йодида кадмия:

$$\ln a_{CdI_2} = -1,391x_{CdI_2}^2 + 3,78x_{CdI_2} - 2,389. \quad (1.182)$$

При давлении пара йодида кадмия [85,86]:
 $\ln p_{CdI_2}^o [Па] = 31,142 - 19949 \cdot T^{-1}$, его давление пара над раствором составит:

$$\ln p_{CdI_2} [Па] = -19949 \cdot T^{-1} - 1,391x_{CdI_2}^2 + 3,78x_{CdI_2} + 28,753. \quad (1.183)$$

Рассчитанные границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме приведены в табл. 1.33 и на рис. 1.35.

Таблица 1.33. Границы фазовых переходов жидкость-пар для сплавов системы кадмий-йодид кадмия

Содержание CdI_2 в сплаве, мол. доля	Давление:					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля	Температура кипения, °С	Содержание Cd в паре, мол. доля
1,0	744,0	0	478,7	0	418,7	0
0,98	739,4	0,1027	443,0	0,7396	364,2	0,9168
0,96	734,3	0,2063	419,9	0,8994	341,6	0,9743
0,94	729,4	0,2949	405,7	0,9461	329,3	0,9870
0,92	723,4	0,3901	393,4	0,9694	319,1	0,9929
0,90	716,1	0,4862	382,7	0,9817	310,4	0,9959

Паровая фаза над расплавом кадмий-йодид кадмия обогащена кадмием. Температура кипения при атмосферном давлении и увеличении концентрации кадмия до 10 мол. % снижается до температуры ниже, чем температура кипения кадмия. Причем, при низких давлениях форма областей сосуществования жидких растворов и пара аналогична таковой для других галогенидов. Это, возможно, связано с неточностью определения давления пара йодида при высоких температурах.

Форма области сосуществования жидкости и пара позволяет предположить несколько циклов испарение - конденсация при дистилляционном разделении системы на составляющие.

Термодинамические характеристики смешения и испарения системы кадмий-йодид кадмия приведены в табл. 23,60 Приложения:

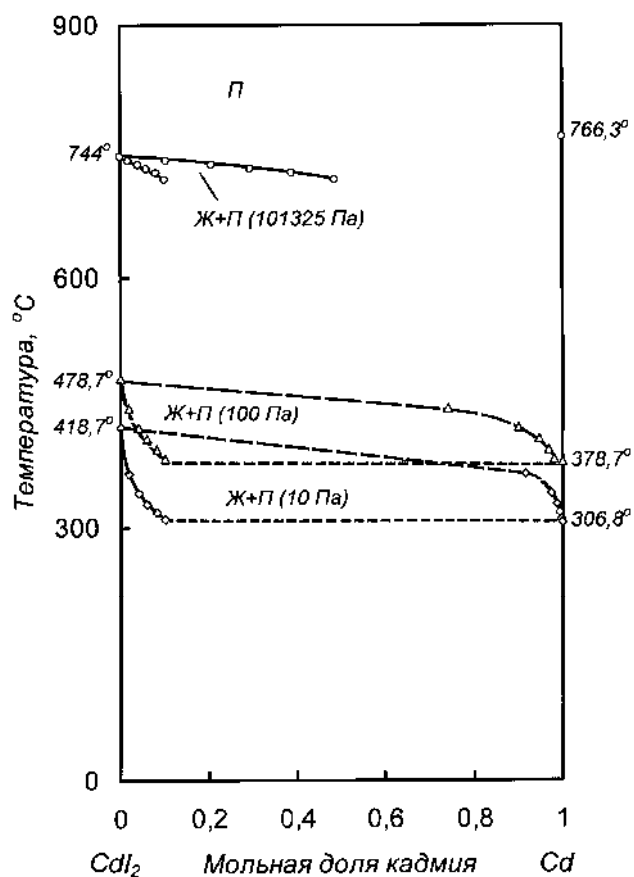


Рис. 1.35. Фазовый переход жидкость-пар системы йодид кадмия- кадмий

$$\Delta S_{Cd-CdI_2}^{смеш} = 1171,9x_{Cd}^3 - 300x_{Cd}^2 + 28,625x_{Cd}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.184)$$

$$\Delta H_{Cd-CdI_2}^{исп} = -65,325x_{Cd} + 165,86, \text{ кДж/моль} \quad (1.185)$$

$$\Delta S_{Cd-CdI_2}^{исп} = 89,062x_{Cd}^2 - 86,062x_{Cd} + 163,09, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \quad (1.186)$$

Таким образом, дистилляционное разделение смесей кадмия и галогенидов кадмия будет сопровождаться переводом растворенного кадмия в паровую фазу. Однако, при испарении кадмия из жидких систем с малой концентрацией кадмия потребует несколько циклов очистки. Вместе с тем, разделение растворов на кадмий и галогенид кадмия технологически возможно.

1.10 Системы кадмия с металлами VIIIA группы

Из девяти металлов восьмой группы: железа, кобальта, никеля, рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины лишь в отношении никеля и палладия имеются сведения о термодинамических исследованиях жидких растворов с кадмием [87,88].

Система кадмий-никель. В [87] методом точек кипения выполнено определение давления пара кадмия для четырех сплавов, содержащих 73.08, 43.35, 26.39 и 9.99 мас. % Ni (82.47, 59.30, 40.64 и 16.13 ат. % соответственно).

Исходя из возможностей методики и величин давления пара элементов, составляющих систему, эксперименты проведены для первых трех сплавов при температурах 700 -850 °С (973-1123 К), для четвертого - при 600-800 °С (873-1073 К). При этих условиях три сплава (третий с учетом испарения кадмия и уменьшения его концентрации) на диаграмме состояния попадают в двухфазную область Ni+Ж. Поэтому определенная величина давления пара кадмия при 700 °С отнесена к равновесному составу раствора при этой температуре 55,8 ат. % Cd, при 850 °С – 49,8 ат. % Cd (определено графически).

Экспериментально определенные величины давления пара кадмия (p_{Cd}) аппроксимированы формальной температурно-концентрационной зависимостью:

$$\ln p_{Cd} [Па] = (-21417x_{Cd}^4 + 44434x_{Cd}^3 - 22077x_{Cd}^2 - 380_{Cd} - 12656) \cdot T^{-1} + 20,369x_{Cd}^4 - 39,695x_{Cd}^3 + 19,338x_{Cd}^2 - 0,027x_{Cd} + 23,18 + \ln x_{Cd} \quad (1.187)$$

Давление пара никеля (p_{Ni}) найдено следующим:

$$\ln p_{Ni} [Па] = (-21417x_{Ni}^4 + 69790x_{Ni}^3 - 79128x_{Ni}^2 + 31454x_{Ni} - 47271 + 3100 \ln x_{Ni}) \cdot T^{-1} + 20,369x_{Ni}^4 - 68,93x_{Ni}^3 + 85,139x_{Ni}^2 - 45,974x_{Ni} + 35,631 + 2,04 \ln x_{Ni} \quad (1.188)$$

При этом величина давления пара жидкого никеля взята из [15] и принята равной:

$$\ln P_{Ni}^o [Па] = -46572 \cdot T^{-1} + 26,235 \quad (1.189)$$

Величины давления пара и активности кадмия, определенные экспериментально, и расчетные приведены в табл. 1.34.

Таблица 1.34. Давление пара кадмия и его активность в сплавах с никелем

Содержание Cd в исходном сплаве, ат. доля	Содержание Cd в жидком сплаве, ат. доля	Температура, К	Давление пара Cd (эксперимент.), кПа	Активность эксперимент.	Давление пара кадмия (расчет.), кПа	Погрешность, относит. %
1	2	3	4	5	6	7
0,1613	0,5580	973	9,273	0,202	9,811	-5,48
0,1613	0,5580	973	10,220	0,223	9,811	+4,17
0,1613	0,4980	1123	53,429	0,221	60,812	-12,14
0,1613	0,4980	1123	71,418	0,300	60,812	+17,44
0,1613	0,4980	1123	63,433	0,263	60,812	+4,31
0,4064	0,5580	973	9,308	0,203	9,811	-5,13
0,4064	0,5580	973	10,783	0,235	9,811	+9,91
0,4064	0,4980	1123	50,644	0,210	60,812	-16,72
0,4064	0,4980	1123	61,487	0,255	60,812	+1,11
0,5930	0,5580	973	9,033	0,197	9,811	-7,93
0,5930	0,5580	973	10,682	0,233	9,811	+8,88
0,5930	0,4980	1123	68,170	0,282	60,812	+12,10
0,5930	0,4980	1123	51,161	0,212	60,812	-15,87
0,8247	0,8159	873	4,40	0,399	4,362	+0,87
0,8247	0,8217	873	4,38	0,398	4,475	-2,12
0,8247	0,7789	1073	61,80	0,423	62,897	-1,74
0,8247	0,8022	1073	73,03	0,500	67,380	+8,39
						$ \Delta_{cp} =7,90$

Общая погрешность измерений определена равной 9,60 %.

На основании зависимостей давления пара кадмия и никеля (2,3) экстраполяцией в область высоких температур определены границы фазового перехода жидкость-пар (табл. 1.35) и дополнена существующая диаграмма состояния (рис. 1.36).

В связи с разработкой технологии переработки черного кадмия с высоким содержанием никеля [89], где предложено ведение дистилляционного процесса при 7000 Па, и обычным процессом рафинирования при давлении около 100 Па границы фазового перехода рассчитаны в предположении существования сильно переохлажденных растворов для атмосферного (101325 Па) и указанных давлений (табл. 1.35).

Таблица 1.35. Границы фазовых переходов жидкость-пар для системы кадмий-никель

Содержание Cd* в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		7000 Па		100 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Ni** в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ni** в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Ni** в паре, ат. доля
1,0	766,3	0	572,2	0	378,7	0
0,8	837,7	$1,977 \cdot 10^{-13}$	632,7	$1,427 \cdot 10^{-16}$	427,2	$1,441 \cdot 10^{-21}$
0,6	879,6	$2,897 \cdot 10^{-12}$	671,9	$6,167 \cdot 10^{-15}$	461,4	$3,461 \cdot 10^{-19}$
0,4	917,0	$1,507 \cdot 10^{-11}$	697,3	$3,339 \cdot 10^{-14}$	477,1	$2,006 \cdot 10^{-18}$
0,2	989,8	$1,874 \cdot 10^{-10}$	734,1	$2,370 \cdot 10^{-13}$	488,9	$5,875 \cdot 10^{-18}$
0,1	1081,4	$2,555 \cdot 10^{-9}$	784,1	$2,342 \cdot 10^{-12}$	510,7	$3,482 \cdot 10^{-17}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1189,6	$3,438 \cdot 10^{-8}$	845,9	$2,814 \cdot 10^{-11}$	541,6	$3,484 \cdot 10^{-16}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1522,9	$1,322 \cdot 10^{-5}$	1029,3	$1,031 \cdot 10^{-8}$	633,3	$1,181 \cdot 10^{-13}$
$5 \cdot 10^{-3}$	1718,5	$1,697 \cdot 10^{-4}$	1129,1	$1,321 \cdot 10^{-7}$	680,4	$1,503 \cdot 10^{-12}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2363,9	$5,215 \cdot 10^{-2}$	1433,0	$4,926 \cdot 10^{-5}$	811,8	$5,603 \cdot 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2630,3	0,2638	1608,7	$6,303 \cdot 10^{-4}$	880,3	$1,178 \cdot 10^{-9}$
$3 \cdot 10^{-4}$	2742,9	0,4802	1762,2	$4,076 \cdot 10^{-3}$	936,6	$4,703 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2846,2	0,8009	2131,5	0,1371	1078,5	$2,679 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	2870,1	0,8973	2277,9	0,4165	1186,5	$3,432 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$	2888,7	0,9790	2383,0	0,8580	1516,1	$1,226 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	2394,9	0,9275	1679,2	0,1079
$3 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	1765,4	0,2960
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	1845,6	0,7030
0	2893	1,0	2406,4	1,0	1880,1	1,0
Примечание: *- остальное никель; **- остальное кадмий.						

Из анализа диаграммы состояния вытекает, что область существования жидкой фазы при атмосферном давлении ограничена по концентрации компонентов ~ 49 -100 ат. % Cd (при 900 -766,3 °С) и вырожденной эвтектикой при 318 °С снизу. Область сосуществования жидкости и пара в системе Cd-Ni при атмосферном давлении накладывается на гетерофазную область Ni+Ж от концентрации ~ 49 ат. % Cd в сплаве до никелевого края диаграммы состоя-

ния. Понижение давления до 7000 Па сопровождается значительным уменьшением области существования жидких растворов, до 100 Па - практически приводит к ее исчезновению. Кривая температуры кипения от состава опускается в этом случае в область твердых растворов $\gamma + \text{Ж}$, γ , $\beta + \gamma$, β и $\beta + \text{Ni}$, что свидетельствует о невозможности дистилляции кадмия из жидкой гомогенной фазы. Для дистилляционного выделения кадмия из жидких сплавов необходимо повышение давления.

Большую часть поля диаграммы состояния занимает область сосуществования жидкости и пара, причем понижение давления незначительно уменьшает ее по температуре. Паровая фаза практически полностью представлена кадмием, так при содержании последнего в растворе 0,5 ат. % концентрация никеля в паре составляет $1,697 \cdot 10^{-2}$ ат. % при атмосферном давлении, $1,321 \cdot 10^{-5}$ ат. % при 7 кПа и $1,503 \cdot 10^{-10}$ при 100 Па. Это является положительным фактором при дистилляционном рафинировании кадмия.

На основании температурно-концентрационных функций давления пара составляющих систему металлов найдены парциальные энтальпии и энтропии испарения кадмия и никеля, приведенные в табл. 61,74 Приложения. Вследствие того, что энтальпии как парциальные, так и интегральная не зависят от температуры, концентрационный интервал существования жидких растворов принят (50 ат. % никеля и кадмия) при максимальной температуре существования жидкой фазы. Изменение интегральной энтальпии испарения жидких растворов системы кадмий-никель ($\Delta H_{\text{Cd-Ni}}^{\text{исп}}$) соответствует зависимости:

$$\Delta H_{\text{Cd-Ni}}^{\text{исп}} = 307127x_{\text{Ni}} + 101600, \text{ Дж/моль}, \quad (1.190)$$

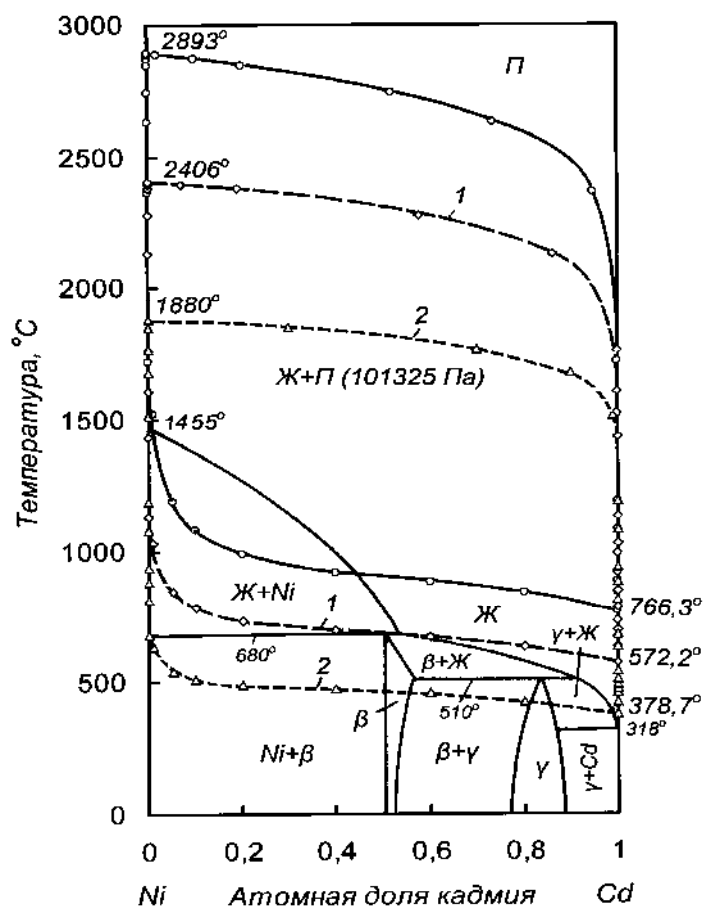


Рис. 1.36. Фазовая диаграмма системы никель-кадмий:

1 - при давлении 7000 Па; 2 – 100 Па.

Изменение интегральной энтропии испарения жидких растворов системы кадмий-никель (ΔS_{Cd-Ni}^{ucn}) соответствует зависимости:

$$\Delta S_{Cd-Ni}^{ucn} = -27,391x_{Ni}^2 + 33,878x_{Ni} + 192,6, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}. \quad (1.191)$$

На основании результатов экспериментов и известных зависимостей определены парциальные и интегральные термодинамические характеристики смешения системы в области существования жидких растворов.

Парциальные энтальпии смешения компонентов и интегральная энтальпия образования растворов приведены в табл. 37 Приложения.

Изменение интегральной энтальпии испарения жидких растворов системы кадмий-никель ($\Delta H_{Cd-Ni}^{смеш}$) соответствует зависимости:

$$\Delta H_{Cd-Ni}^{смеш} = 835,34x_{Ni}^4 - 1126,2x_{Ni}^3 + 582x_{Ni}^2 - 127,36x_{Ni}, \text{ кДж/моль} \quad (1.192)$$

Численные значения парциальных энтропий смешения компонентов и интегральной энтропии образования жидких сплавов приведены в табл. 24 Приложения.

Видно, что при образовании жидких растворов системы кадмий-никель при концентрациях никеля до ~30 ат. % Ni происходит некоторое упорядочение структуры сплава (изменение интегральной энтропии отрицательно), выше указанного содержания наблюдается разупорядочение. Интегральная энтропия смешения соответствует зависимости:

$$\Delta S_{Cd-Ni}^{смеш} = -231,94x_{Ni}^4 + 210,52x_{Ni}^3 - 27,61x_{Ni}^2 - 4,77x_{Ni}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}. \quad (1.193)$$

Анализируя зависимости и данные, приведенные в таблицах, можно видеть, что образование сплавов в системе кадмий-никель сопровождается экзотермическим эффектом, достигающим $-10,14 \pm 0,97$ кДж/моль у сплавов, содержащих 20 ат.% никеля. Последнее свидетельствует о наличии межчастичного взаимодействия разноименных атомов жидкой фазы. Никель и кадмий образуют стабильные растворы во всем интервале концентраций в пределах области существования жидкой фазы.

Таким образом, весьма большая разница величин давления пара кадмия и никеля, состав паровой фазы свидетельствуют об отсутствии затруднений при разделении системы дистилляцией на составляющие, однако значительное понижение температуры кипения растворов и следующее за этим уменьшение области существования жидких растворов вызовут кристаллизацию твердой фазы и образование настывей. Для уменьшения влияния кристаллизующейся фазы необходимо повышение температуры дистилляционного процесса, что, в свою очередь, возможно при повышении давления в системе относительно обычного при вакуумном рафинировании.

Система кадмий-палладий. Диаграмма состояния кадмий-палладий построена до температур 750-800 °С [10]. Измерения электродвижущих сил концентрационных цепей для определения активности и давления пара кадмия в растворах палладия (до 14,54 ат. %) в кадмии [88] выполнены при 776 К (503 °С). При этом установлено, что активность кадмия (a_{Cd}) в интервале концентраций 100-96,48 ат.% кадмия соответствует зависимости: $a_{Cd} = 1 - x_{Pd} - 2,538x_{Pd}^2$. В интервале 96,48-85,46 ат. % Cd его активность постоянна и равна 0,9616, что связано с переходом системы в изотермических условиях границы ликвидуса в двухфазную область $\gamma + \text{Ж}$.

Принимая те же, что и для системы кадмий-алюминий, допущения и, учитывая давление пара палладия [15]: $\ln p_{Pd}^o[\text{Па}] = 24,55 - 41817 \cdot T^{-1}$, рассчитаны границы фазового равновесия жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (7000 и 100 Па) табл. 1.36.

Таблица 1.36. Границы фазовых переходов жидкость-пар для системы кадмий-палладий

Содержание Cd* в сплаве, ат. доля	Давление:					
	101325 Па		7000 Па		100 Па	
	Температура кипения, °С	Содержание Pd** в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Pd** в паре, ат. доля	Температура кипения, °С	Содержание Pd** в паре, ат. доля
1	2	3	4	5	6	7
1,0	766,3	0	572,2	0	378,7	0
0,8	793,8	$2,806 \cdot 10^{-13}$	590,3	$3,945 \cdot 10^{-16}$	389,5	$1,160 \cdot 10^{-20}$
0,6	842,0	$5,005 \cdot 10^{-12}$	621,9	$7,048 \cdot 10^{-15}$	407,9	$2,067 \cdot 10^{-17}$
$1 \cdot 10^{-2}$	2033,5	$5,998 \cdot 10^{-3}$	1256,1	$8,619 \cdot 10^{-6}$	721,8	$2,521 \cdot 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-3}$	2364,8	0,0588	1407,6	$1,020 \cdot 10^{-4}$	783,8	$2,984 \cdot 10^{-9}$
$3 \cdot 10^{-3}$	2586,2	0,2010	1538,0	$6,130 \cdot 10^{-4}$	834,0	$1,799 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2828,8	0,6322	1887,7	0,0258	958,7	$8,360 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2884,8	0,8033	2118,1	0,1665	1052,6	$9,151 \cdot 10^{-6}$
$3 \cdot 10^{-4}$	2906,4	0,8790	2232,6	0,3703	1131,3	$5,363 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2927,4	0,9587	2341,8	0,7435	1336,3	$2,382 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	2932,6	0,9792	2366,9	0,8660	1494,1	0,0242
$3 \cdot 10^{-5}$	-	-	2376,7	0,9182	1610,8	0,1051
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	2386,4	0,9723	1758,0	0,5250
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	2388,8	0,9861	1792,2	0,7380

Продолжение табл. 1.36						
1	2	3	4	5	6	7
$3 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	1805,1	0,8369
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	1817,6	0,9437
0	2938,0	1,0	2391,1	1,0	1823,6	1,0
Примечание: *- остальное палладий; **- остальное кадмий.						

Поля сосуществования жидкости и пара нанесены на диаграмму состояния (рис. 1.37), причем температура кипения растворов в интервале концентраций 0-85 ат. % кадмия определена ориентировочно.

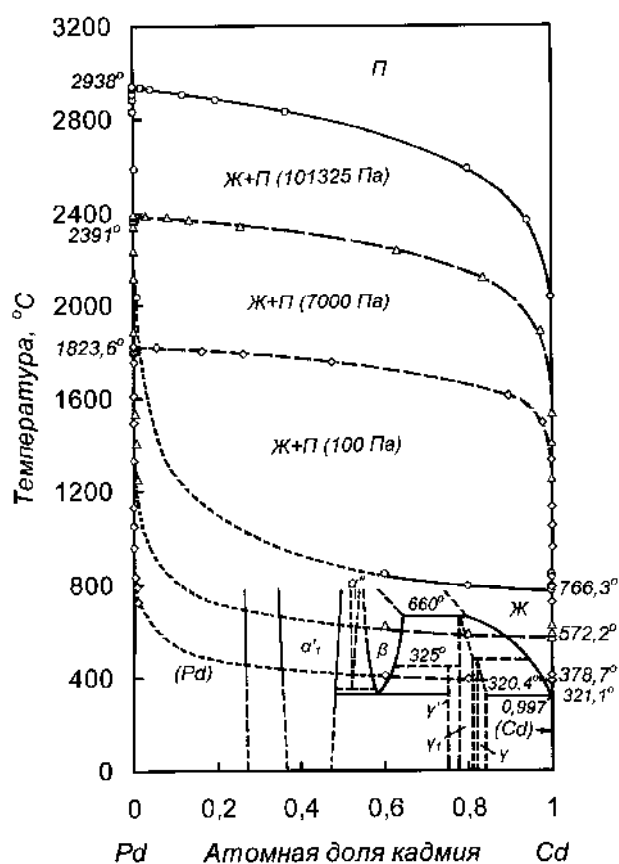


Рис. 1.37. Фазовая диаграмма системы палладий-кадмий

Область существования жидкой фазы на диаграмме при низких давлениях ограничена по концентрации ~ 89 -100 ат. % Cd при 572°C и вырожденной эвтектикой при $320,4^\circ\text{C}$ снизу. Понижение давления до 100 Па приводит практически к исчезновению области существования жидких растворов. Дистилляция кадмия в этом случае будет сопровождаться кристаллизацией γ -фазы, что свидетельствует о затруднениях дистилляции кадмия из жидкой гомогенной фазы. Для дистилляционного выделения кадмия из жидких сплавов необходимо повышение давления.

Термодинамические характеристики смешения и испарения системы кадмий-палладий (табл. 25,62 Приложения) представлены следующими уравнениями:

$$\Delta S_{Cd-Pd}^{\text{смеш}} = 820,39x_{Pd}^3 - 211,78x_{Pd}^2 + 57,555x_{Pd}, \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (1.194)$$

$$\Delta H_{Cd-Pd}^{\text{исп}} = 247,11x_{Pd} + 100,57, \text{ кДж/моль} \quad (1.195)$$

$$\Delta S_{Cd-Pd}^{\text{исп}} = -785,32x_{Pd}^3 + 201,74x_{Pd}^2 - 44,8x_{Pd} + 96,77, \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (1.196)$$

Таким образом, дистилляционное разделение разбавленных растворов никеля и палладия в кадмии будет сопровождаться кристаллизацией твердых

фаз из жидких сплавов и обусловленными этим трудностями дистилляционного процесса. Вместе с тем, разделение растворов на кадмий и примесь технологически возможно.

1.11 Сопоставление данных о парожидкостном равновесии рассмотренных систем

При сопоставлении термодинамических констант испарения из двойных сплавов кадмия видно, что энтальпия испарения практически пропорционально изменяется от энтальпии испарения кадмия до энтальпии испарения второго, входящего в систему металла, и близка к аддитивной кривой энтальпии испарения идеальных систем. Это дает возможность прогнозировать величину энтальпии испарения сплавов при введении в систему других металлов.

Изменение энтропии испарения во всех случаях имеет минимум на зависимости от состава (количества кадмия), что свидетельствует о незначительном упорядочении атомов паровой фазы над жидкими растворами. Причем, положение экстремума находится вне зависимости от физических свойств металлов, образующих сплавы, и их положения в периодической системе.

При сопоставлении изменения энтальпии смешения жидких металлических растворов видно, что образование бинарных сплавов кадмия лишь с таллием, цинком, а также тройных сплавов с таллием и свинцом эндотермично, с другими металлами, рассмотренными выше, сопровождается выделением тепла, последнее свидетельствует о взаимодействии разноименных атомов в жидкой фазе. Образование кадмиево-свинцового сплава имеет знакопеременный характер. Следует отметить относительно малые величины энтальпии (по абсолютной величине) при образовании жидких растворов.

Изменение энтропии смешения во всех случаях положительно, что свидетельствует об уменьшении степени упорядоченности растворов при образовании жидких сплавов.

При сопоставлении равновесных составов паровой фазы изученных бинарных жидких систем применительно к малым концентрациям (0,1-1,0 мас. %) примесей и температурам дистилляции кадмия (400-500 °C) (табл. 1.37) видно следующее.

Таблица 1.37. Равновесное содержание примесей в паровой фазе над сплавами кадмия и металлов-примесей

Сплав	Содержание примесных металлов в сплаве,		Содержание примесных металлов в паровой фазе			
			673K (400°C)		773 K (500°C)	
	мас. %	атом. %	атом. %	мас. %	атом. %	мас. %
1	2	3	4	5	6	7
Cd-Tl	0,1	0,055	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$5,94 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
	1,0	0,552	$8,58 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-4}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$
Cd-Pb	0,1	0,054	$6,23 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$4,41 \cdot 10^{-7}$	$8,13 \cdot 10^{-7}$

Продолжение табл. 1.37						
1	2	3	4	5	6	7
	1,0	0,545	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$8,63 \cdot 10^{-7}$	$2,79 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-6}$
Cd-Zn	0,1	0,172	0,088	0,051	0,091	0,053
	1,0	1,706	0,845	0,493	0,878	0,513
Cd-Cu	0,1	0,177	$5,48 \cdot 10^{-28}$	$3,10 \cdot 10^{-28}$	$1,22 \cdot 10^{-24}$	$6,89 \cdot 10^{-25}$
	1,0	1,755	$2,97 \cdot 10^{-21}$	$1,68 \cdot 10^{-21}$	$1,55 \cdot 10^{-18}$	$8,79 \cdot 10^{-19}$
Cd-Ag	0,1	0,104	$2,83 \cdot 10^{-19}$	$2,72 \cdot 10^{-19}$	$4,39 \cdot 10^{-17}$	$4,21 \cdot 10^{-17}$
	1,0	1,041	$3,00 \cdot 10^{-15}$	$2,88 \cdot 10^{-15}$	$2,37 \cdot 10^{-13}$	$2,27 \cdot 10^{-13}$
Cd-Na	0,1	0,487	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$6,58 \cdot 10^{-4}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-4}$
	1,0	4,704	0,153	0,031	0,161	0,033
Cd-K	0,1	0,287	0,628	0,219	0,450	0,156
	1,0	2,822	8,664	3,194	6,362	2,309
Cd-Au	0,1	0,057	$7,98 \cdot 10^{-19}$	$1,40 \cdot 10^{-19}$	$7,75 \cdot 10^{-18}$	$1,36 \cdot 10^{-17}$
	1,0	0,573	$8,68 \cdot 10^{-19}$	$1,52 \cdot 10^{-19}$	$7,84 \cdot 10^{-18}$	$1,37 \cdot 10^{-17}$
Cd-Mg	0,1	0,461	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$2,94 \cdot 10^{-5}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$
	1,0	4,464	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-5}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$7,29 \cdot 10^{-4}$
Cd-Sr	0,1	0,128	$7,24 \cdot 10^{-15}$	$5,65 \cdot 10^{-15}$	$3,52 \cdot 10^{-13}$	$2,76 \cdot 10^{-13}$
	1,0	1,279	$7,32 \cdot 10^{-14}$	$5,71 \cdot 10^{-14}$	$3,58 \cdot 10^{-12}$	$2,79 \cdot 10^{-12}$
Cd-Ba	0,1	0,082	$9,50 \cdot 10^{-20}$	$1,16 \cdot 10^{-19}$	$3,35 \cdot 10^{-17}$	$4,09 \cdot 10^{-17}$
	1,0	0,820	$9,57 \cdot 10^{-19}$	$1,17 \cdot 10^{-18}$	$3,37 \cdot 10^{-16}$	$4,12 \cdot 10^{-16}$
Cd-Hg	0,1	0,056	7,550	12,713	3,773	6,540
	1,0	0,563	45,940	60,267	29,000	42,162
Cd-Al	0,1	-	-	-	-	-
	1,0	-	-	-	-	-
Cd-Ga	0,1	0,161	$1,38 \cdot 10^{-12}$	$8,56 \cdot 10^{-13}$	$6,44 \cdot 10^{-11}$	$3,99 \cdot 10^{-11}$
	1,0	1,603	$1,14 \cdot 10^{-11}$	$7,08 \cdot 10^{-12}$	$5,33 \cdot 10^{-10}$	$3,30 \cdot 10^{-10}$
Cd-In	0,1	0,098	$2,81 \cdot 10^{-11}$	$2,87 \cdot 10^{-11}$	$5,91 \cdot 10^{-10}$	$6,03 \cdot 10^{-10}$
	1,0	0,979	$2,73 \cdot 10^{-10}$	$2,79 \cdot 10^{-10}$	$5,73 \cdot 10^{-9}$	$5,85 \cdot 10^{-9}$
Cd-Ce	0,1	0,080	$9,37 \cdot 10^{-35}$	$1,17 \cdot 10^{-34}$	$4,04 \cdot 10^{-29}$	$5,04 \cdot 10^{-29}$
	1,0	0,804	$9,49 \cdot 10^{-34}$	$1,18 \cdot 10^{-33}$	$4,09 \cdot 10^{-28}$	$5,10 \cdot 10^{-28}$
Cd-Er	0,1	0,067	$7,55 \cdot 10^{-22}$	$1,12 \cdot 10^{-21}$	$2,74 \cdot 10^{-19}$	$4,08 \cdot 10^{-19}$
	1,0	0,674	$7,64 \cdot 10^{-21}$	$1,14 \cdot 10^{-20}$	$2,78 \cdot 10^{-18}$	$4,13 \cdot 10^{-18}$
Cd-Si	0,1	0,399	-	-	-	-
	1,0	3,884	-	-	-	-
Cd-Ge	0,1	0,155	-	-	-	-
	1,0	1,539	-	-	-	-
Cd-Sn	0,1	0,095	$2,33 \cdot 10^{-16}$	$2,46 \cdot 10^{-16}$	$2,13 \cdot 10^{-14}$	$2,25 \cdot 10^{-14}$
	1,0	0,947	$2,30 \cdot 10^{-15}$	$2,43 \cdot 10^{-15}$	$2,11 \cdot 10^{-13}$	$2,23 \cdot 10^{-13}$
Cd-As	0,1	0,150	$9,27 \cdot 10^{-5}$	$6,18 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^{-4}$
	1,0	1,493	0,019	0,012	0,066	0,044
Cd-Sb	0,1	0,092	$9,93 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$

Продолжение табл. 1.37						
1	2	3	4	5	6	7
	1,0	0,924	$6,12 \cdot 10^{-5}$	$6,63 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
Cd-Bi	0,1	0,054	$9,16 \cdot 10^{-8}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$	$4,77 \cdot 10^{-7}$	$8,88 \cdot 10^{-7}$
	1,0	0,540	$9,15 \cdot 10^{-7}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$4,76 \cdot 10^{-6}$	$8,84 \cdot 10^{-6}$
Cd-S	0,1	0,350	-	-	-	-
	1,0	3,426	-	-	-	-
Cd-Se	0,1	0,142	-	-	-	-
	1,0	1,417	-	-	-	-
Cd-Te	0,1	0,088	-	-	-	-
	1,0	0,882	-	-	-	-
Cd-Ni	0,1	0,191	$4,47 \cdot 10^{-34}$	$2,33 \cdot 10^{-34}$	$1,59 \cdot 10^{-29}$	$8,31 \cdot 10^{-30}$
	1,0	1,898	$3,38 \cdot 10^{-25}$	$1,76 \cdot 10^{-25}$	$1,73 \cdot 10^{-23}$	$9,04 \cdot 10^{-24}$
Cd-Pd	0,1	0,106	-	-	-	-
	1,0	1,056	-	-	-	-

На основании данных, приведенных в табл. 1.37, все металлы-примеси можно условно разделить на три группы: первая, куда относится большая часть металлов, будет концентрироваться в кубовом остатке; вторая, в которой ртуть и калий, будет преимущественно переходить в паровую фазу. Третья группа, в которую входят цинк, натрий и мышьяк (два последних при концентрации более 1,0 мас. %) будет распределяться в заметных количествах по продуктам дистилляции. Примеси халькогенов в кадмии присутствуют в виде халькогенидов, давление пара которых по сравнению с кадмием весьма незначительно, будут кристаллизоваться из расплава в виде твердой фазы, что затруднит дистилляционный процесс.

Межгосударственным стандартом регламентируется содержание цинка, свинца, железа, меди и таллия в кадмии рядовых марок (Кд1, Кд0 и Кд0А) и свинца, цинка, меди, железа, таллия, никеля, ртути, индия, висмута и серебра в металле высокой чистоты (Кд00-Кд0000). То есть присутствие в черновом или вторичном металле примесей второй и третьей группы вызовет технологические затруднения при дистилляционном рафинировании кадмия и потребует использования других технических решений.

Наличие галогенидов кадмия будет сопровождаться расслаиванием системы. Вместе с тем, кадмий, растворенный в галогенидах кадмия, будет преимущественно переходить в паровую фазу, что делает возможным дистилляционную переработку такого сырья.

Список использованных источников

1. Евсеев А.М., Воронин Г.Ф. Термодинамика и структура жидких металлических сплавов.- М.: Изд.МГУ, 1966.-132с.
2. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем.- М.: Металлургия, 1987.- 240с.

3. Вревский М.С. Работы по теории растворов.- М.-Л.: Изд.АН СССР, 1953.-335с.
4. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Вакуум в металлургии.- М.:ГНТИ лит. по черн. и цвет. металлургии, 1955.-520с.
5. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия, 1989. 344с.
6. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
7. Clark J.B., Richter P.W. The determination of composition temperature-pressure phase diagrams of binary aloe systems./ High Pressure Sci. and Technol. Proc. 7th Int. AIRAPT Conf., Le Creusot,-1979.-v.1. Oxford.-1980.-P.363-371.
8. Чижиков Д.М., Севрюков Н.Н. Непрерывное рафинирование цинка ректификацией // Изв. АН СССР. ОТН. 1941. №9. С.89-97.
9. Цветков Ю.В., Эдельштейн В.М. О влиянии давления на активность компонентов в кипящих сплавах кадмий-цинк // ЖПХ. 1962. Т.35. №9. С.1927-1933.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996, т.1. 992с.
11. Мурадова О.Н., Мурадов В.Г. Измерение давления пара над сплавами натрия с кадмием атомно-абсорбционным методом//ЖФХ. 1971. т.45. №6. С1544-1546.
12. Майорова Е.А. Термодинамические свойства разбавленных растворов натрия в различных жидких металлах// Электрохимия расплавленных солей. Тр.Ленинград. политех. ин-та. 1976. №348. С.24-30.
13. Кубашевский О., Оллокк С.Б. Металлургическая термодинамика. - М., 1982.- С. 346,347.
14. **冶金反应工程学丛书. 有色金属材料的真空冶金/戴永年等编著. -北京: 冶金工业出版社, 2000. 3 547页;**
15. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С.219.
16. Лантратов М.Ф., Николаева Е.И. Исследование термодинамических свойств жидких металлических растворов Cd-K-Tl методом электродвижущих сил//ЖФХ. 1968. т.42. №3. С.703-708.
17. Никольская А.В., Отопков П.П., Герасимов Я.И. Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом э.д.с. II. Система кадмий-медь // ЖФХ. 1957, т.31. № 5. С. 1007-1012.
18. Вечер А.А., Голикова Г.Н. Термодинамические свойства интерметаллических соединений Cu₂Cd и Cu₄Cd₃ // Докл. АН БССР. 1966. т.10, № 3. С.174-176.
19. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.; 1979. т.4.- 576 с.
20. Курдюмов А.В., Ротерштейн А.А. О возможности снижения потерь кадмия при производстве кадмиевой бронзы // Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1960. № 5. С.132-136.
21. Зосимович Д.П. Исследование термодинамических свойств сплавов Cd-Cu // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. №3. С. 194-197.
22. Baker E.H. Vapour pressure and thermodynamic properties of liquid cadmium-copper alloys in temperature range 1100-1200 °C //Trans. Inst. Mining and Met. 1977. v. C86. №3. P.23-28.
23. Глазов В.М., Павлова Л.М., Качахидзе В.В. Исследование и анализ кривой ретроградного солидуса в системе медь-кадмий // Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия, 1981. № 2. С.99-102.
24. Акопян Р.А., Качахидзе В.В., Мамедова С.Х. Исследование растворимости кадмия в меди // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 3. С. 201-203.
25. Стрельцов Ф.Н., Ерофеев А.Е. Термодинамика системы медь-кадмий //Плавка и литье цветных металлов и сплавов. Тр. ГИПРОцветметобработка.-М: Металлургия. 1980. вып.63. С.12-18.

26. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Молдабаев М. Термодинамические свойства жидкой и паровой фаз в системе Cu-Cd // Изв. ВУЗов. Цвет. Metallургия, 2005. № 6. С.17-22.
27. Баянжанова Ш.Т., Володин В.Н., Храпунов В.Е. Фазовый переход жидкость-пар в системе кадмий-медь в вакууме // Комп. исп. мин. сырья. 2006. №4. С.74-78.
28. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З., М.: Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.
29. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник.- Киев, Наукова думка. 1986. С. 597.
30. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys.- New York, 1963.-577с.
31. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др. Термодинамическое исследование системы серебро-кадмий с определением верхней границы существования жидких сплавов.// Известия ВУЗов, Цветн. металлургия. 2005. №3. С.22-28.
32. Левинский Ю.В. Р-Т-х-диаграмма состояния системы золото-кадмий// Изв. ВУЗов, Цвет. металлургия, 2004. №3. С.80-84.
33. Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С., Горбачев А.Е. Термодинамические характеристики стронция и бария в сплавах с кадмием// Расплавы. 2007. №2. С.47-53.
34. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. школа, 1988. 496с.
35. Jellinek K., Wannow H.-A. Dampfspannungen und Aktivitäten vollständig und unvollständig mischbarer Metalle in flüssigen binären und ternären Legierungen mit einer und zwei flüchtigen Komponenten// Z. Elektrochem. 1935. Bd.41. №.6.S.346-362.
36. Котов Е.И. Получение цинка и кадмия высокой чистоты путем дистилляции в вакууме // Обогащение и металлургия цветных металлов. Тр. Северо-Кавказского горно-мет. ин-та. 1951. № 9. С.107-131.
37. Ким Г.В., Абдеев М.А., Пономарев В.Д. Давление паров цинка и кадмия над их сплавами // Тр. АГМНИИ АН Каз ССР. 1961. № 11. С.47-53.
38. Тазиев Ж.Ш., Есютин В.С., Цефт А.Л., Сенюта С.Ю. Определение давления пара чистого кадмия и парциальных давлений паров кадмия, цинка и свинца над двойными сплавами // Тр. Ин. метал. и обогащ. АН Каз ССР. 1964.- Т. IX. С. 20-27.
39. Володин В.Н. Термодинамические свойства жидких растворов и паровой фазы системы кадмий-цинк // Компл. исп. мин. сырья. 2007. № 3. С.75-81.
40. Козин Л.Ф. Физико-химические свойства амальгамных систем // Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР. 1962. Т.9. С.81-92.
41. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Даурова А.М. Исследование термодинамических свойств тройных амальгамных систем кадмий-висмут-ртуть // Журн. физ. химии. 1968. Т42. № 3. С.698-702.
42. Козин Л.Ф., Киселев В.Ф., Нигметова Р.Ш. Термодинамика и объем смешения жидких сплавов системы кадмий-ртуть // Мат-лы IV всесоюз. совещ. по термодин. метал. сплавов. Алма-Ата, Наука. 1979. Ч.2. С.81-85.
43. Dobovišek B., Paulin A. Report on Determination of Evaporation Diagrams by DTA // Mining and Met. Quarterly. 1964. №3. P.51-59.
44. Predel B., Schwermann W. Thermodynamic Investigations on Solid Mercury-Cadmium Alloys // J. Inst. Met. 1964. V.97. №4. P.122-125.
45. Володин В.Н. Фазовое равновесие жидкость-пар в системе кадмий-ртуть.// Компл. исп. мин. сырья. 2008, № 6, С.72-79.
46. Володин В.Н. Термодинамические свойства системы кадмий-таллий. // Компл. исп. мин. сырья. 2001. № 6. С.45-49.
47. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1972. 247с.
48. Кононенко В.И., Сухман А.Л., Шевченко В.Г. Термодинамические и физические свойства расплавов Ga-Cd// Изв. АН СССР, Металлы. 1976. №4. С.63-66.

49. *Ptak W.* Współczynniki aktywności metali nieżelaznych tworzących eutektyki // Arch. Hutnictwa.-1955. T.1. Z.1. S.53-97.
50. *Wittig F.E., Müller E.* Die Mischungswärmen in der binären flüssigen Systemen des Zinks und Kadmiums mit Indium und Tallium // Z. Metallkunde. 1960. Bd.51. H.4. S.226-238.
51. *Predel B.* Thermodynamische Analyse des Systems Kadmium-Tallium // Z. Metallkunde. 1964. Bd.55. H.9. S.530-536.
52. *Евсеева Г.В., Евсеев А.М., Зенкевич Л.В.* Термодинамические свойства сплавов системы кадмий-таллий // ЖФХ. 1964. Т.38. № 5. С.801-802.
53. *Володин В.Н., Храпунов В. Е., Исакова Р.А.* Давление насыщенного пара в системе таллий-кадмий// ЖФХ. 2008, т.82. №7. С.1221-1226.
54. *Баянов А.П., Серебренников В.В.* Изучение термодинамических свойств церия и эрбия в некоторых расплавленных металлах методом э.д.с.//ЖФХ. 1965. Т.39, №3. С.717-721.
55. *Еременко В.Н., Еременко О.М., Бруевич Т.П.* Термодинамические свойства жидких растворов в системах свинец-висмут и кадмий-свинец // Укр. хим. журнал. 1951. Т.17, № 5. С.658-677.
56. *Володин В.Н.* Термодинамические свойства системы свинец-кадмий // Компл. исп. мин. сырья. 2002. № 4. С.19-25.
57. *Ганина Н.И., Захаров А.М., Оленичева В.Г., Петрова Л.А.* Диаграммы состояния металлических систем. М., 1990. Вып. 34. С. 86-89.
58. *Сирота Н.Н., Антюхов А.М., Смоляренко Э.М.* Исследование термодинамических свойств соединений системы Cd-P методом электродвижущих сил.// Докл. АН СССР. 1974. т.219, №2. С.397-399.
59. *Scheil E., Kalkuhl A.* Messung der elektromotorischen Kräfte an flüssigen Kadmium-Arsen und Kadmium-Antimon-Legierungen.// Z. Metallkunde. 1961. Bd.52. H.9., S.557-564.
60. *Иванов Ю.И., Каллер Я.А.* Халькогениды цинка, кадмия и ртути. М.: Металлургия, 1973, С.57.
61. *Силви Г.А., Лайонс В.Дж., Силвестри В.Дж.* Получение и свойства полупроводниковых соединений элементов II и V групп.// Проблемы современной металлургии. 1961. №6. С.60-68.
62. *Щукарев С.А., Морозова М.П., Бортникова М.М.* Энтальпия образования соединений кадмия с фосфором, мышьяком и сурьмой.// Ж. общей химии. 1958. Т.28. №12. С 3289-3292.
63. *Сирота Н.Н., Смоляренко Э.М.* Термодинамические свойства соединений Zn_3As_2 Cd_3As_2 .// В кн.: Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. Минск. Наука и техника. 1966. С.159-161.
64. *Глазов В.М., Крестовников А.Н., Уфимцев В.Б.* Физико-химические исследования антимонидов и арсенидов.// Сб. Металлиды- строение, свойства, применение. М. Наука. 1971. С.25-33.
65. *Сирота Н.Н., Смоляренко Э.М.* Термодинамические свойства соединений в системах Zn-As и Cd-As.// Изв. АН СССР. Металлы. 1968. №6. С.234-236.
66. *Глазов В.М., Касымова М.* Оценка энтропий и теплот плавления арсенидов цинка и кадмия.// Электронная техника. Сер. Материалы. 1968. №1. С.66-70.
67. *Silvey G.A., Lyons V.J., Silvestri V.J.* The Preparation and Properties of the II-V Semiconducting Compounds// J. Electrochem. Soc. 1961. V.108. №7, 3.653-658.
68. *Westmore J.B., Mann K.H., Tickner A.W.* Mass Spectrometric Study of the Nonstoichiometric Vaporization of Cadmium Arsenide// J. Phys. Chem. 1964. V.68. №3. P.606-612.
69. *Lyons V.J., Silvestri V.J.* Solid-Vapor Equilibria for the Compounds Cd_3As_2 and $CdAs_2$ // J. Phys. Chem. 1960. V.64. №2. P.266-269.
70. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Рузахунова Г.С. и др.* Фазовое равновесие жидкоств-пар в системе кадмий-мышьяк при понижении давления.// Докл. НАН РК, 2010, № 1, С.62-66.

71. Гуков О.Я., Угай Я.А., Пиестанчик В.Р., Гончаров Е.Г., Пахомова Н.В. Диаграмма состояния системы Cd-As.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т.6. № 11. С.1926-1929.
72. Вигдорович В.Н., Евсеев В.А., Крестовников А.Н. Ликвидус р-Т-х-диаграммы состояния двухкомпонентных систем вблизи химического соединения.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т.6. № 11. С.1913-1916.
73. Герасименко Л.Н., Кириченко И.В., Ложкин Л.Н., Морачевский А.Г. Термодинамические свойства жидких сплавов систем кадмий-сурьма и галлий-сурьма /Сб. Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М.-Л.: Наука, 1965. С.236-241.
74. Винокурова Г.А., Гейдерих В.А., Валуев И.А. Термодинамические свойства сплавов кадмия с сурьмой // Ж.физ.хим. 1980, т.54. №9. С.2255-2258.
75. Евсеева Г.В., Евсеев А.М., Зенкевич Л.В. Исследование термодинамических свойств сплавов системы кадмий-сурьма // Вестник МГУ, сер. химия. 1969. №6. С.29-31.
76. Зеленцова Н.А., Малкова А.С., Павлова Л.М. Исследование давления пара жидких сплавов в системе кадмий-сурьма // Термодинамические свойства металлических расплавов. Мат. IV Всес. совещ. по термодинамике метал. сплавов. 1979. ч.2. С.62-64.
77. Silvestri V.J. The dissociation pressure of CdSb // J. Phys. Chem.1960. v.64. №6. P.826-827.
78. Baker E.H. Vapour pressures and thermodynamic behaviour of cadmium-antimony alloys at high temperatures// Trans. Inst. Mining and Met. 1969. v. C78. P.83-86.
79. Морачевский А.Г., Герасименко Л.Н., Журавлев В.А. Термодинамические свойства жидких сплавов системы кадмий-висмут-сурьма// Тр. Ленинград. политехн. ин-та. 1970. №304. С.17-22.
80. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука, 1978. 272с.
81. Новоселова А.В., Пашишкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978. 112с.
82. Иванов Ю.М., Ванюков А.В. В кн.: Халькогениды цинка, кадмия и ртути. М.: Металлургия, 1971. С.47-57.
83. Поддымов В.П., Машовец В.П. Некоторые интегральные и парциальные термодинамические функции расплавов систем кадмий-галогенид кадмия/ Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. Сборник. М.-Л.: Наука, 1965. С.248-257.
84. Чижигов Д.М. Кадмий. М.: Наука, 1967. 242с.
85. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376с.
86. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 240с.
87. Володин В.Н., Рузахунова Г.С., Храпунов В.Е. и др. Фазовое равновесие жидкость-пар в системе кадмий-никель.// Компл. исп. мин. сырья, 2010. №3. С. 76-86.
88. Conant D.R., Houseman B.L. EMF and Vapor Pressure Measurements of Cadmium Activities Dilute Solutions of Palladium in Cadmium// J. Electrochem. Soc. 1980. v.127, №8. P.1721-1725.
89. Рузахунова Г.С., Володин В.Н., Храпунов В.Е., Акчулакова С.Т. О дистилляционном разделении кадмия с примесью никеля при низком давлении// Межд. научн.-практ. конф. «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». - Навои, Узбекистан. 2010. С.104-105.

ГЛАВА 2. КИНЕТИКА ИСПАРЕНИЯ КАДМИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С МЕТАЛЛАМИ-ПРИМЕСЯМИ

Одним из основных параметров, используемых при конструктивном оформлении технологических процессов и определяющих качество очистки рафинируемого металла от примесей, является скорость испарения, которая в свою очередь зависит от многих технологических параметров, в том числе, от температуры и давления. Количество исследований, специально посвященных кинетике испарения металлов в среднем вакууме, ограничено. В [1] определена скорость испарения цинка с изменением условий дистилляции, в [2] - скорость испарения свинца из сплавов с медью и серебром. Пазухин В.А. и Фишер А.Я. [3] приводят скорость испарения вольфрама с изменением давления. В работе [4] исследованы кинетические закономерности испарения ртути при пониженном давлении. Авторами [5] при исследовании процесса испарения таллия из его сплавов с кадмием, цинком и свинцом определена скорость испарения жидкого элементного таллия в интервале температур 700-1000°С при давлениях 13-4000 Па, представленная в виде модифицированной применительно к относительно высоким давлениям формулы Лэнгмюра.

Для кадмия, несмотря на длительный период использования вакуумных рафинировочных процессов, подобных публикаций не обнаружено.

2.1 Кинетика испарения кадмия в вакууме

Имеющиеся сообщения [6-11] об удельной скорости испарения кадмия в технологических условиях во многом зависят от конструктивного оформления технологии и значительно отличаются по величине друг от друга.

В этой связи, а также принимая во внимание возможность ведения процесса рафинирования кадмия при более высоком давлении для предотвращения кристаллизации тугоплавких примесей, нами выполнено исследование по определению скорости испарения кадмия (V) в зависимости от температуры (T) и давления (p) [12].

Имея ввиду большой объем априорной информации об испарении веществ в вакууме, в частности, линейной зависимости скорости в координатах $\ln V - T^{-1}$ и $V - p^{-0,5}$, испарение с геометрической поверхности образца или жидкой ванны, определения проведены в интервале температур 400-550 °С и давлений 13 -13332 Па, а результаты интерполированы на области более высоких температур (до 700 °С) и давлений (до атмосферного -101325 Па).

Измерения выполнены на установке, схема которой приведена на рис. 2.1, с непрерывным взвешиванием навески.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. Навеску кадмия (99,98 мас. % основного элемента) размещали в кварцевом тигле и подвешивали на весы и далее - в реторте. После эвакуации из реторты газов до определенного давления, тигель с навеской опускали внутри реторты в изотермическую зону, предварительно разогретую до температуры опыта.

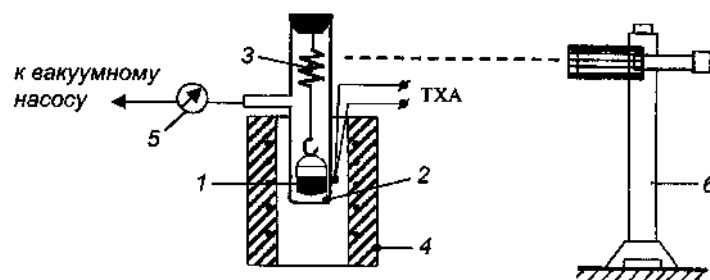


Рис. 2.1. Установка для определения давления пара методом точек кипения:
1-тигель со сплавом; 2- реторта; 3-пружинные весы; 4- электропечь;
5 -манометр; 6- катетометр.

С этого момента фиксировали изменение массы через определенные равные промежутки времени. Период достижения навеской температуры опыта составлял 2-4 мин. На основании измерений получали зависимость количества испарившегося или степени испарения во времени (рис. 2.2).

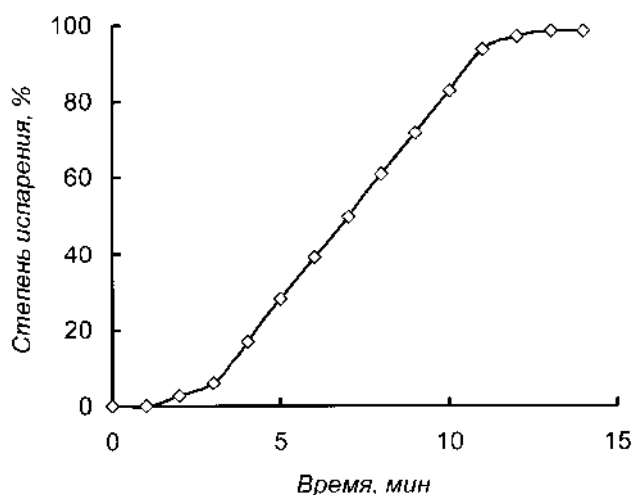


Рис. 2.2. Изменение степени испарения кадмия во времени: температура 500 °С, давление 13 Па

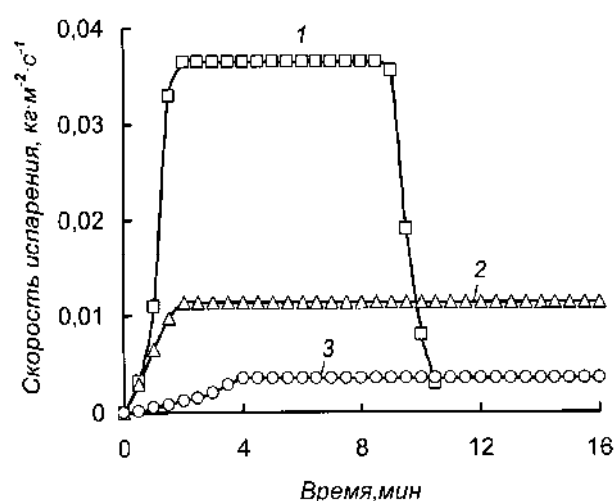


Рис. 2.3. Изменение скорости испарения кадмия во времени: 1-при 500 °С и 13 Па; 2 - 500 °С и 133 Па; 3- 400 °С и 13 Па

Далее, дифференцируя зависимость количества испарившегося по времени, определяли скорость испарения. На рис. 2.3 зависимость является линейной, изменение массы в единицу времени составляет $109,5 \text{ мг} \cdot \text{мин}^{-1}$, или с учетом площади испарения жидкого кадмия $0,5 \text{ см}^2$ – $3,65 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорость испарения кадмия, достигая максимальной величины, остается постоянной во времени до полного испарения навески из-за отсутствия накапливающегося нелетучего остатка.

Величины скорости испарения кадмия аппроксимированы зависимостью:

$$V = 843743 \cdot p^{-0,5} \cdot \exp\left(-\frac{12101}{T}\right) - 2860,3 \cdot \exp\left(-\frac{12177}{T}\right), \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \quad (2.1)$$

где: p - давление, Па; T - температура, К

Численные значения скорости испарения кадмия экспериментальные (числитель) и рассчитанные по уравнению (знаменатель) приведены в табл. 2.1.

Графическое отображение зависимости скорости испарения кадмия от температуры и давления приведены на рис. 2.4 и 2.5.

Таблица 2.1. Скорость испарения жидкого кадмия

Температура, °С	Скорость испарения кадмия, кг·м ⁻² ·с ⁻¹			
	13 Па	133 Па	2666 Па	13332 Па
400	$\frac{3,45 \cdot 10^{-3}}{3,55 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{9,00 \cdot 10^{-4}}{9,10 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{-}{2,14 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{-}{7,37 \cdot 10^{-5}}$
500	$\frac{3,65 \cdot 10^{-2}}{3,65 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{1,14 \cdot 10^{-2}}{1,12 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{2,10 \cdot 10^{-3}}{2,19 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{-}{7,50 \cdot 10^{-4}}$
550	$\frac{-}{9,40 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{3,00 \cdot 10^{-2}}{2,90 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{-}{5,65 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{1,50 \cdot 10^{-3}}{1,93 \cdot 10^{-3}}$
600	$\frac{-}{2,18 \cdot 10^{-1}}$	$\frac{-}{6,73 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{-}{1,31 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{-}{8,48 \cdot 10^{-3}}$
700	$\frac{-}{9,07 \cdot 10^{-1}}$	$\frac{-}{2,80 \cdot 10^{-1}}$	$\frac{-}{5,44 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{-}{1,85 \cdot 10^{-2}}$

Повышение давления, особенно до 130-150 Па, значительно снижает скорость испарения кадмия, что аналогично таковому для других металлов и сплавов: многократное уменьшение в пределах 10-15 Па и слабая зависимость при больших давлениях. Температурная зависимость соответствует уравнению Аррениуса $\ln V = B - A/T$, наклон прямых линий с изменением давления практически постоянен. Коэффициенты уравнения и кажущаяся энергия активации приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Коэффициенты уравнения Аррениуса и кажущаяся энергия активации процесса испарения кадмия

Давление, Па	Е, кДж/моль	А	В
13	100,6	-12100	12,337
133	100,7	-12108	11,171
2666	100,5	-12086	9,510
13332	100,3	-12061	8,406

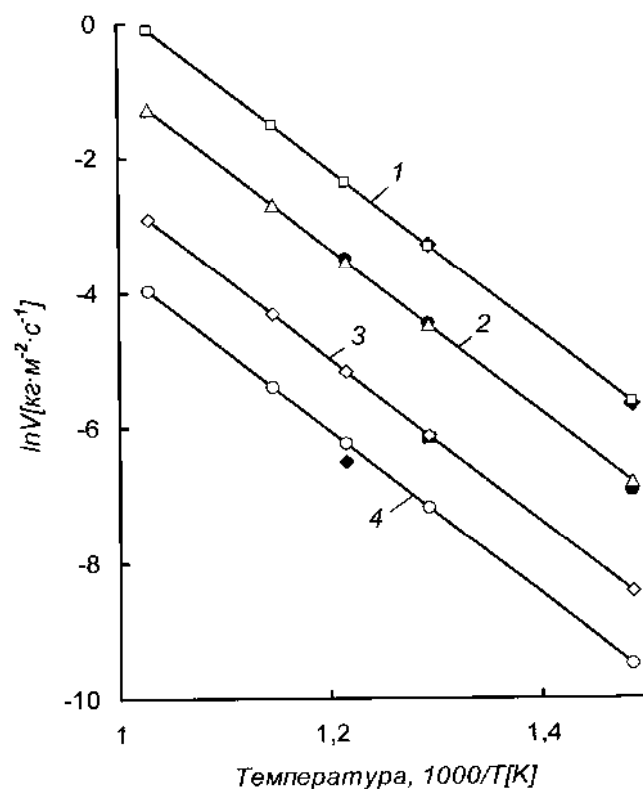


Рис. 2.4. Зависимость скорости испарения кадмия от температуры: 1-при давлении 13 Па; 2-133 Па; 3-2666 Па; 4- 13332 Па; темные значки экспериментальные данные.

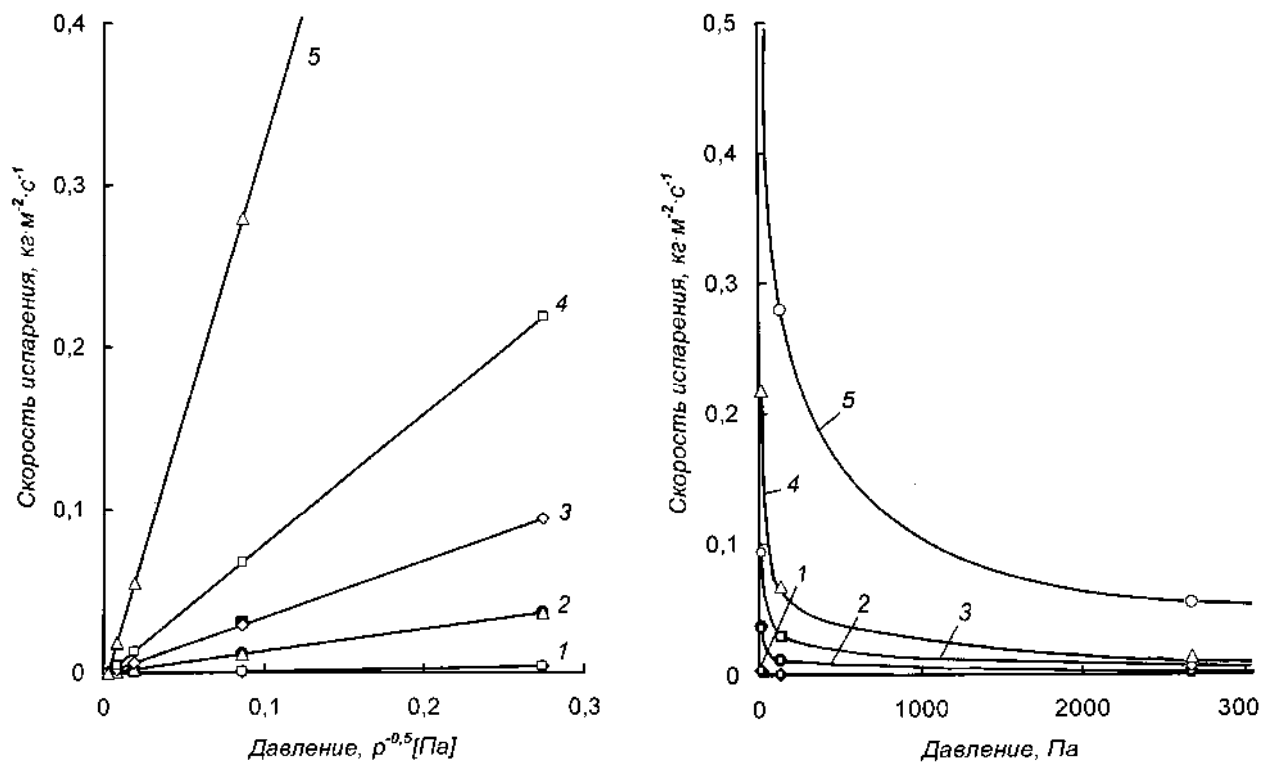


Рис. 2.5. Зависимость скорости испарения кадмия от давления: 1- при 400 °С; 2-500 °С; 3-550°С; 4- 600 °С; 5-700 °С; темные значки – экспериментальные данные.

Откуда следует, что кажущаяся энергия активации практически совпадает с определенной энтальпией испарения (100,57 кДж/моль) [13], что свидетельствует о кинетической области протекания процесса.

2.2 Кинетика испарения сплавов кадмия со свинцом и цинком

Специальных исследований, посвященных изучению кинетики испарения сплавов кадмия с примесью свинца, к настоящему времени не обнаружено. Однако, Тазиевым Ж.Ш. и др. [14] при исследовании распределения металлов между жидкой и газовой фазами при дистилляции кадмиевых сплавов использована методика количественного отбора паровой фазы через равные промежутки времени до полного испарения сплава. Это дало нам возможность проследить за изменением степени испарения и определить скорость испарения сплава и парциальные скорости испарения примесей свинца и цинка.

Схема установки приведена на рис. 2.6.

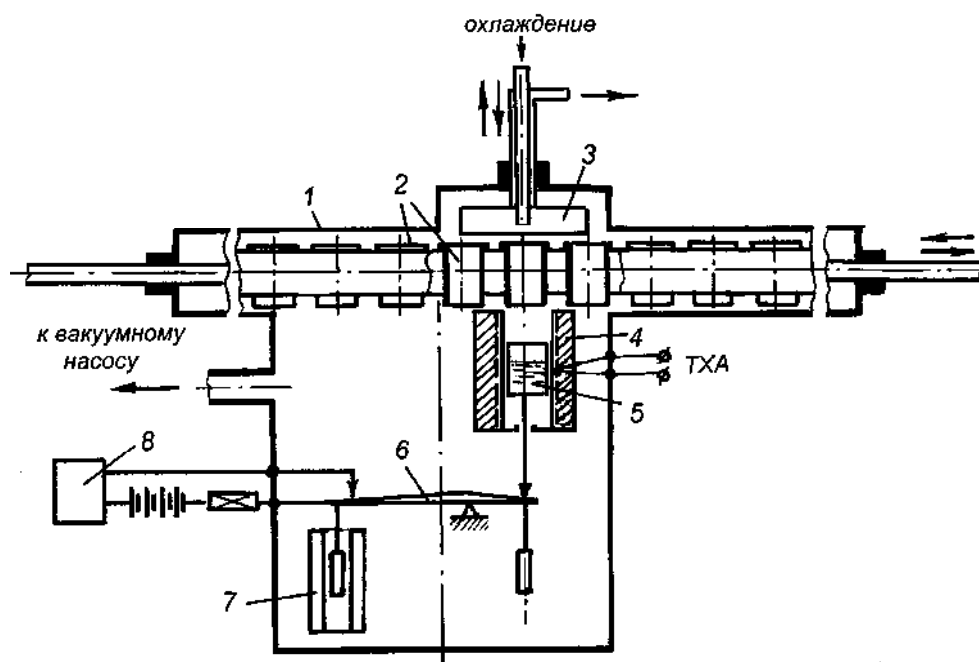


Рис. 2.6. Схема установки для определения скорости испарения сплавов: 1- корпус; 2- конденсаторы; 3 – холодильник; 4- электропечь; 5-тигель; 6- коромысло весов; 7 – электромагнит компенсационный; 8 - система, регистрирующая положение коромысла весов.

Методика определения скорости испарения заключалась в следующем. Тигель со сплавом кадмия устанавливали на подставку коромысла весов, над ним устанавливали конденсатор, весы – в нулевое положение. Установку заполняли аргоном и включали нагрев печи (тигля со сплавом). По достижении заданной температуры создавали разрежение и фиксировали начало опыта. В результате испарения металлов масса навески уменьшалась, что нарушало равновесие коромысла весов. Для установления их в первоначальное положение

ние изменяли силу тока компенсационного электромагнита и по полученной предварительно градуировочной кривой определяли потерю массы. Конденсаторы над тиглем заменяли через каждые 2 мин. По окончании эксперимента продукты взвешивали, что позволяло дополнительно контролировать точность непрерывного взвешивания, и анализировали.

2.2.1 Кинетика испарения сплавов кадмий-свинец

В качестве исходного использованы сплавы кадмия с концентрацией 4,6 и 40,0 мас. % свинца. Эксперименты проведены при температурах 450 и 500 °С и давлении 25-40 Па, масса кадмиевого сплава оставалась постоянной и составляла 5г [14]. В результате исследования определены количество и состав каждого полученного конденсата.

Содержание свинца в кадмиевом конденсате в процессе испарения при 450 °С не превышало $1 \cdot 10^{-2}$ мас. %, и лишь в момент его завершения достигало $5 \cdot 10^{-2}$ мас. %. При 500 °С концентрация свинца в последних порциях конденсата достигала 0,25 мас. %. В этой связи измерение парциальной скорости примеси свинца не проводили.

Изменение степени и скорости испарения сплавов кадмия со свинцом приведены на рис. 2.7.

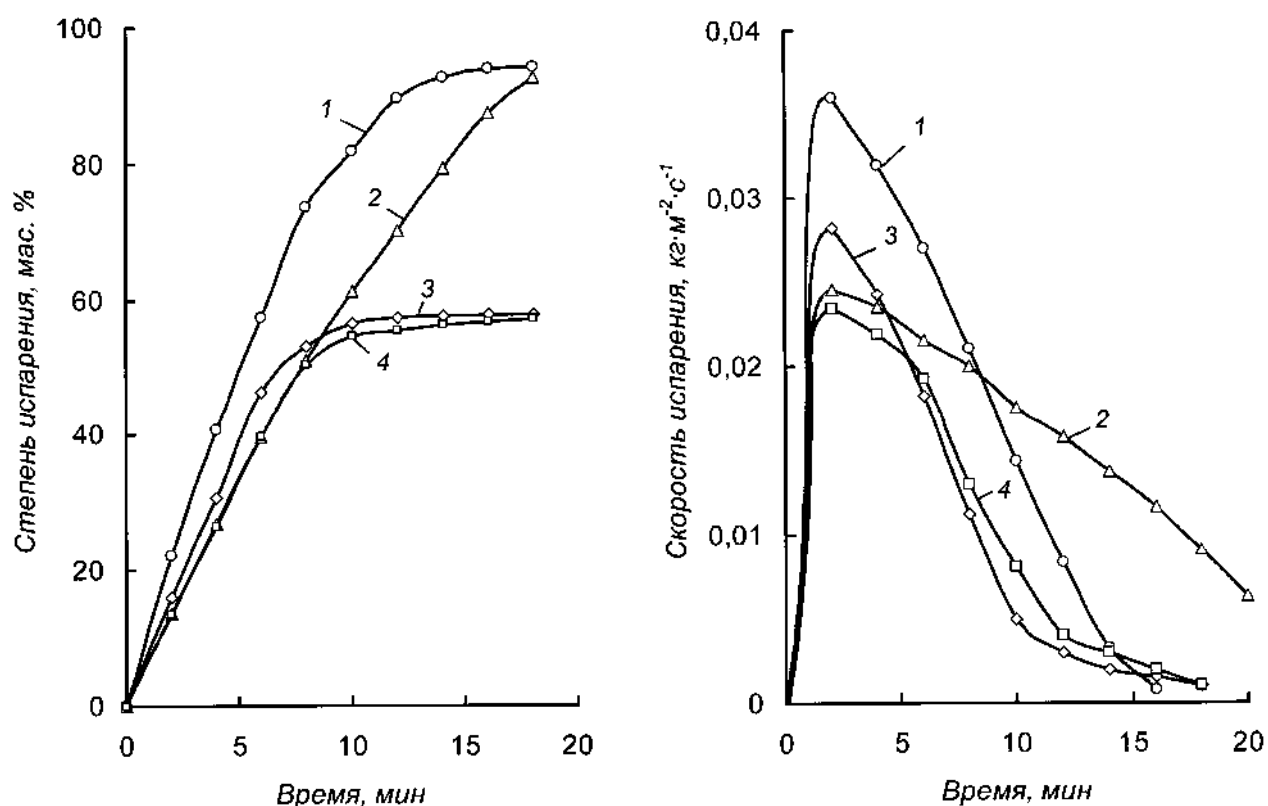


Рис. 2.7. Степень и скорость испарения кадмия с примесью свинца:
1,3-при 500 °С; 2,4- при 450 °С; 1,2 – сплава Cd+ 4,6 мас. % Pb;
3,4 – сплава Cd+ 40 мас. % Pb.

Кривые изменения степени и скорости испарения сплава во времени характерны для процессов накопления примесей в кубовом остатке, когда присутствует нарастание влияния диффузионного фактора подвода к поверхности испарения более летучего компонента- кадмия. Скорость испарения от максимальной понижается во времени. Наблюдается корреляционная зависимость между содержанием свинца в сплаве и скоростью испарения – с увеличением количества примеси скорость испарения значительно снижается.

По максимальной скорости испарения сплавов в начальный момент эксперимента и соответствию температурной зависимости уравнению Аррениуса ($\ln V = B - A/T$) оценены кажущаяся энергия активации процесса. Коэффициенты уравнения и кажущаяся энергия активации приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Коэффициенты уравнения Аррениуса и кажущаяся энергия активации процесса испарения кадмия с примесью свинца

Состав сплава	Е, кДж/моль	А	В
Кадмий+4,6 мас. % Pb	35,38	-4328	2,275
Кадмий+40,0 мас. % Pb	23,24	-2795	0,047

Величины кажущейся энергии активации процесса испарения кадмий-свинцового сплава также свидетельствуют о резком нарастании диффузионного фактора с повышением концентрации свинца в жидком сплаве.

Вместе с тем, при малом содержании примеси свинца в кадмии скорость процесса сопоставима с таковой для чистого кадмия и достаточна для реализации технологического процесса.

2.2.2 Кинетика испарения сплавов кадмий-цинк

В экспериментах использованы сплавы кадмия с концентрацией 5,0 и 25,8 мас. % цинка. Эксперименты проведены при температурах 450 и 500 °С и давлении 25-40 Па, масса исходного кадмиевого сплава оставалась постоянной и составляла 5г. В результате исследования определены количество и состав каждого полученного конденсата.

В результате испарения кадмия происходит преимущественный перевод его в паровую фазу. Вместе с тем давление пара цинка над растворами с кадмием также имеет значительную величину. В этом случае процесс сопровождается с одной стороны накоплением цинка в кубовом остатке, с другой – переводом в заметных количествах в пар [14]. Количественно определенное содержание цинка в конденсате в течение эксперимента позволило определить парциальную степень и скорость его испарения

Изменение степени и скорости испарения сплавов кадмия с цинком, содержания цинка в конденсате в течение процесса испарения, а также парциальной степени и скорости испарения цинка приведены на рис. 2.8.

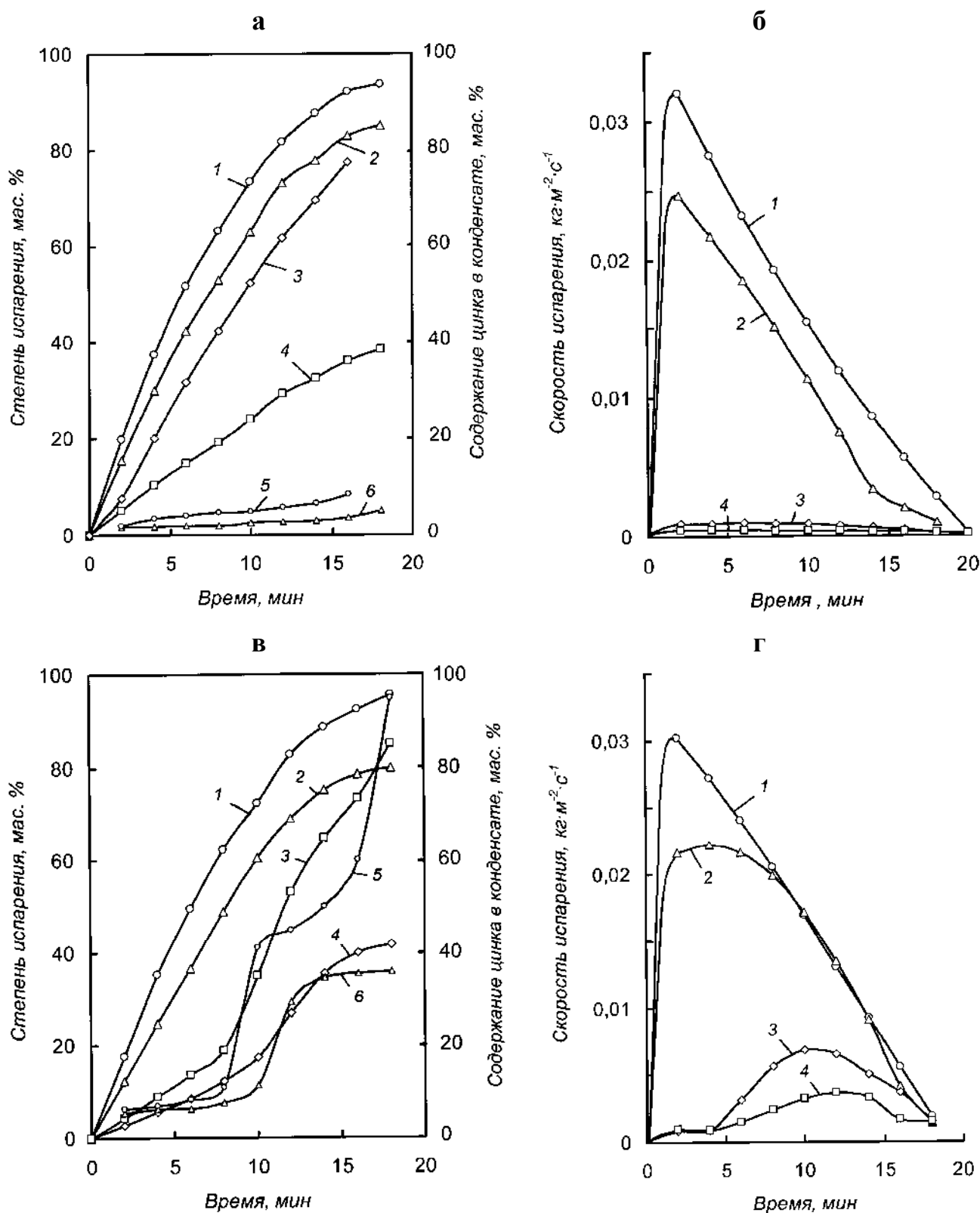


Рис. 2.8. Степень и скорость испарения сплавов кадмия с примесью цинка:
а,б – сплавов $\text{Cd} + 5,0 \text{ мас. \% Zn}$; в,г – сплавов $\text{Cd} + 25,8 \text{ мас. \% Zn}$;
1 - при 500°C ; 2 - при 450°C ; 3- парциальная цинка при 500°C ; 4- то же при 450°C ; 5- содержание цинка при 500°C ; 6 –то же при 450°C .

Здесь, также как и в случае со свинцом, кривые изменения степени и скорости испарения сплава во времени имеют вид, характерный для процессов накопления примесей в кубовом остатке и влияния диффузионного фактора подвода к поверхности испарения более летучего компонента- кадмия. Скорость испарения от максимальной понижается во времени. Наблюдается корреляционная зависимость между содержанием цинка в сплаве и скоростью испарения – с увеличением количества примеси скорость испарения значительно снижается.

Парциальная степень и скорость испарения цинка относительно невелика при меньшем содержании цинка в растворе (5,0 мас. %) и составляет значительную величину при повышении концентрации до 25,8 мас. % Zn. При 500 °С парциальная степень испарения цинка из сплава приближается к интегральной степени испарения сплава. Максимумы скорости испарения сплава и цинка из сплава при более высокой температуре смещены во времени, что, по-видимому, связано с некоторым периодом «накопления» цинка в кубовом остатке.

По максимальной скорости испарения сплавов в начальный момент эксперимента и соответствии температурной зависимости уравнению Аррениуса оценены кажущаяся энергия активации процесса. Коэффициенты уравнения и кажущаяся энергия активации приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Коэффициенты уравнения Аррениуса и кажущаяся энергия активации процесса испарения кадмия с примесью цинка

Состав сплава	Е, кДж/моль	А	В
Кадмий+5,0 мас. % Zn	24,04	-2892	0,298
Кадмий+25,8 мас. % Zn	31,21	-3754	1,356

Величины кажущейся энергии активации процесса испарения сплавов системы кадмий-цинк также свидетельствуют о влиянии диффузионного фактора на процесс дистилляции.

Вместе с тем, скорость процесса испарения сплавов кадмий-цинк сопоставима с таковой для чистого кадмия и достаточна для реализации технологического процесса. Однако трудности последуют вследствие соиспарения кадмия и цинка.

2.3 Кинетика испарения сплавов кадмия с никелем, медью и серебром

Для теории и практики дистилляционного рафинирования кадмия с высоким содержанием тугоплавких примесей важным является изучение кинетики испарения летучего компонента из сплавов с кристаллизацией твердой фазы в процессе обеднения сплава легколетучим компонентом – кадмием. В связи с отсутствием опубликованных данных нами выполнено определение скорости испарения кадмия из его сплавов с содержанием 2 мас. % Ni, Cu и Ag (3,76,

3,48 и 2,09 ат. % соответственно). Сплавы готовили плавлением навесок кадмия и каждого из металлов в вакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С, превышающей ликвидус и выдержке при этой температуре 3 часа, с последующим закаливанием в воде. Методика определения скорости испарения аналогична таковой для чистого кадмия.

2.3.1 Кинетика испарения сплава кадмий-никель

Определение скорости испарения кадмия из сплава с никелем проведено при температурах 400, 450 и 500 °С и давлении 13-133 Па.

Изменение степени и скорости испарения кадмия при 400 °С и 13 Па приведено на рис. 2.9, при температуре 450 °С, 13 и 133 Па – на рис. 2.10.

Исходя из концентрации никеля, дистилляцию проводили из сплавов в двухфазной области ($\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}+\text{Ж}$) [15,16].

Кривые изменения степени и скорости испарения сплава во времени характерны для процессов накопления примесей в кубовом остатке, когда нарастает влияние диффузионного фактора подвода к поверхности испарения более летучего компонента- кадмия. Однако, особенностью здесь являлось постоянство состава жидкой фазы и увеличение количества твердой фазы по мере испарения кадмия.

Наблюдается корреляция зависимости скорости (максимальной) испарения кадмия из сплава с никелем от температуры и давления со скоростью испарения чистого кадмия: $1,43 \cdot 10^{-3}$ и $3,45 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 400 °С и 13 Па. Скорость испарения от максимальной монотонно понижается во времени, однако ее величина остается достаточной для реализации технологического процесса.

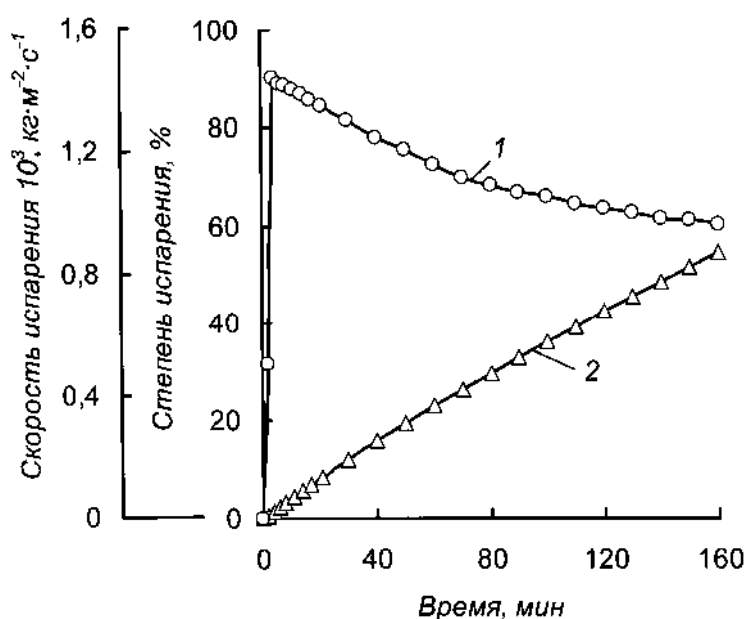


Рис. 2.9. Степень и скорость испарения кадмия при 400 °С и 13 Па:
1- скорость испарения; 2- степень испарения

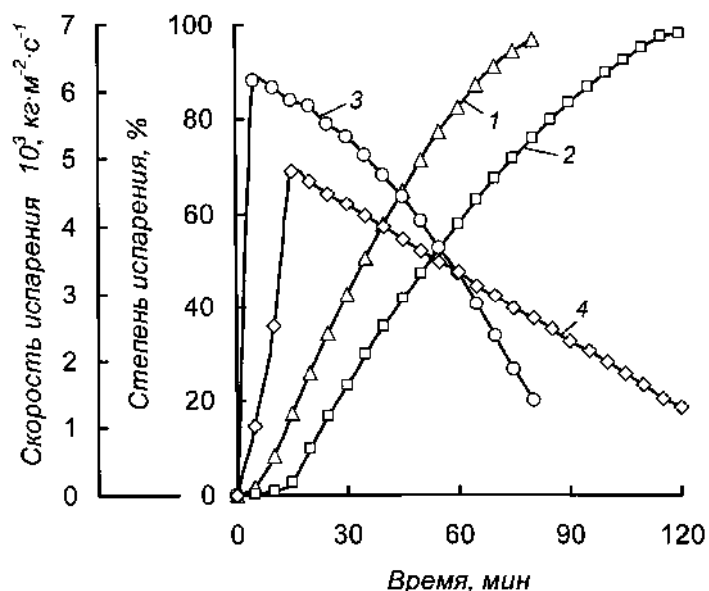


Рис. 2.10. Степень и скорость испарения кадмия при 450 °С:
1, 2 – степень; 3, 4 – скорость; 1, 3 – при 13 Па; 2, 4 – при 133 Па.

При испарении кадмия при температуре 500 °С наблюдался переход системы из гомогенной жидкой области существования сплава (Cd+3,76 ат.% Ni) в двухфазную область ($\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ +Ж). Это проявилось в изменении кривизны зависимостей степени испарения (рис. 2.11) при переходе линии ликвидуса.

Максимальная скорость испарения кадмия из сплава при 500 °С $2,08 \cdot 10^{-2}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 13 Па значительно ниже, чем при испарении чистого кадмия $3,65 \cdot 10^{-2}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при тех же условиях. На кривых изменения степени и скорости испарения во времени появился характерный излом при переходе линии ликвидус. Скорость испарения в начале процесса монотонно понижалась в соответствии с затруднениями, обусловленными накоплением нелетучего компонента, затем скачкообразно понизилась, по нашему мнению, вследствие появления на поверхности испарения кристаллов твердой фазы $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$, и уменьшения физической поверхности испарения сплава. Далее скорость испарения уменьшается вследствие накопления количества твердой фазы. Следует отметить, что скорость испарения при пересечении линии ликвидуса при малых давлениях (13 Па) (рис. 2.11 а) монотонно понижается, в то время как при больших давлениях (133 Па) – остается некоторое время практически постоянной с последующим уменьшением. Последнее, по-видимому, связано с динамическим равновесием диффузии образующихся кристаллов вглубь расплава и испарением кадмия из жидкой фазы постоянного состава (внутри двухфазной области).

Вместе с тем, скорость испарения кадмия из сплава с никелем остается приемлемой для технологии, как в гомогенной области сплавов, так и в гетерофазной.

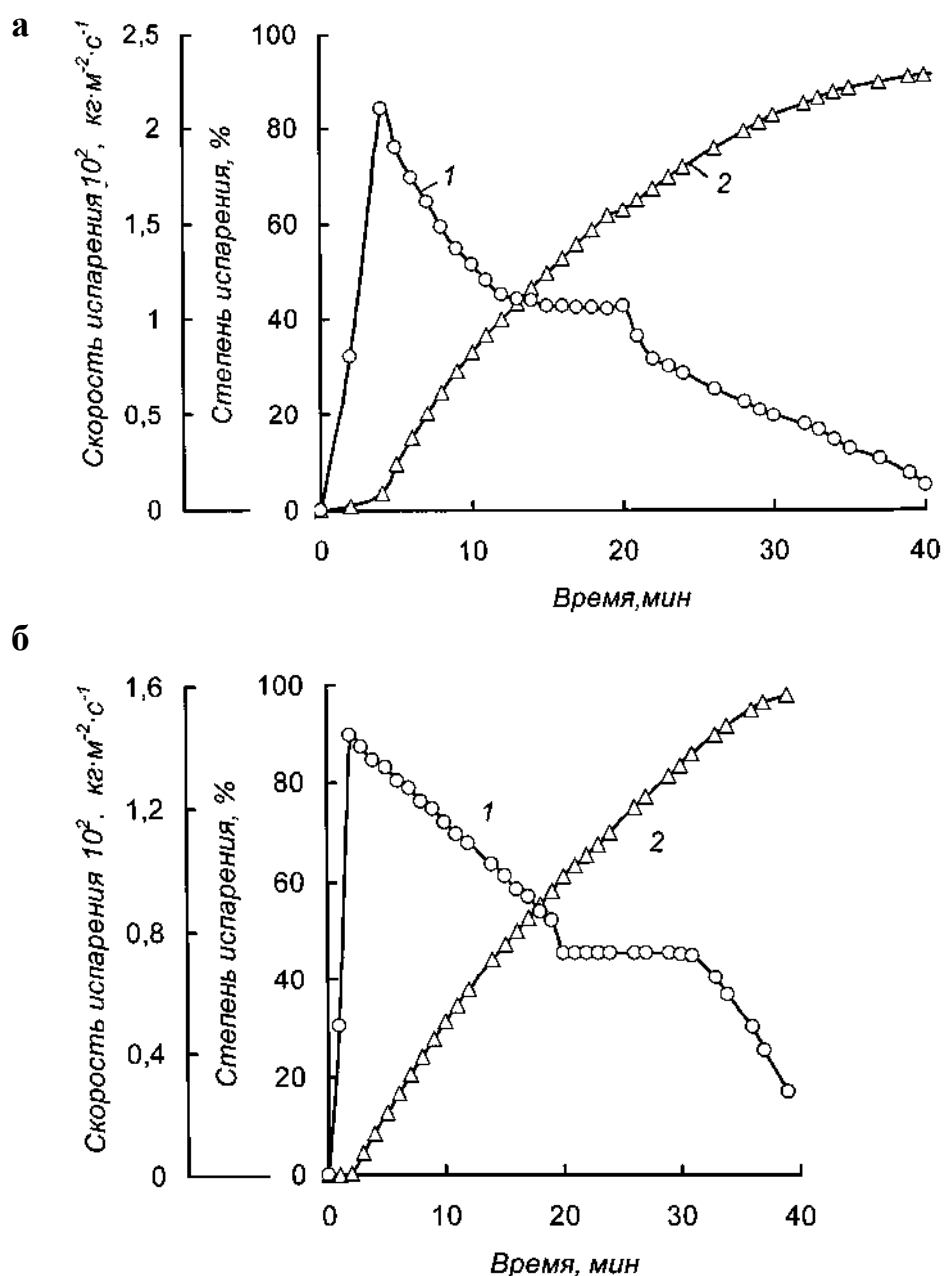


Рис. 2.11. Степень и скорость испарения кадмия при 500 °С:
1-скорость; 2-степень; а- при 13 Па; б- при 133 Па

2.3.2 Кинетика испарения сплава кадмий-медь

Определение скорости испарения кадмия из сплава с медью проведено при температурах 400, 500 °С, давлениях 13, 133 и 2666 Па и при 610 °С и 13332 Па.

Изменение степени и скорости испарения кадмия при 500 °С и 13-2666 Па приведено на рис. 2.12, при температуре 610 °С при 13332 Па – на рис. 2.13.

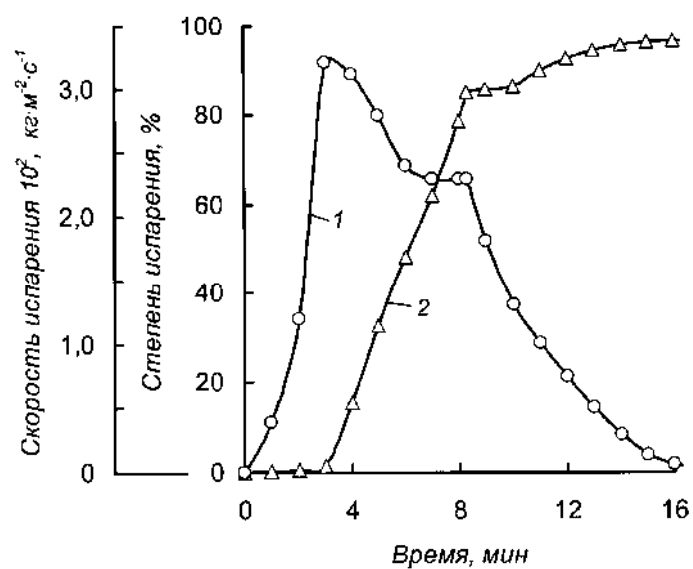
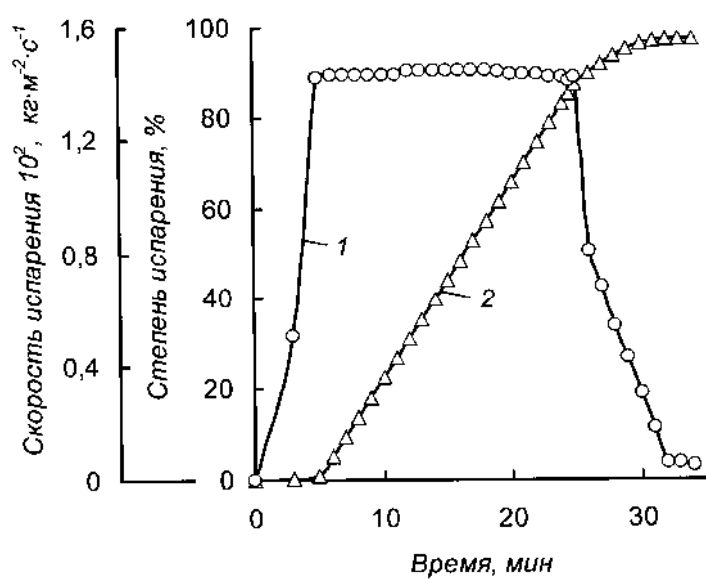
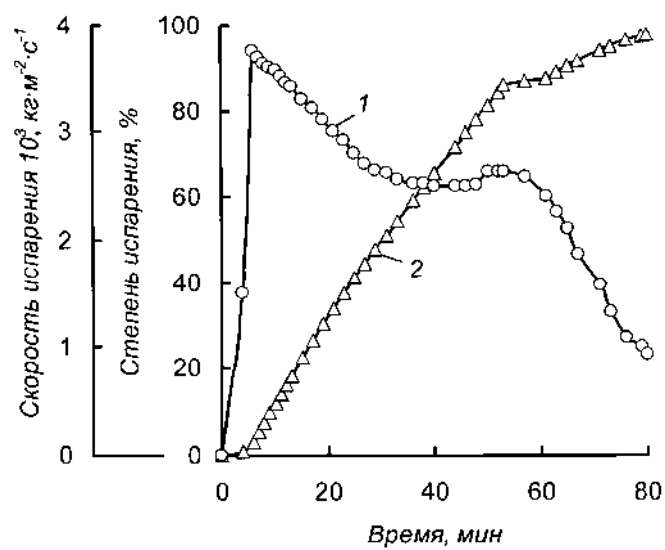
а**б****в**

Рис. 2.12. Скорость и степень испарения кадмия из сплава с медью при 500 °С: 1 – скорость; 2 – степень; а- при 13 Па; б- при 133 Па; в – при 2666 Па

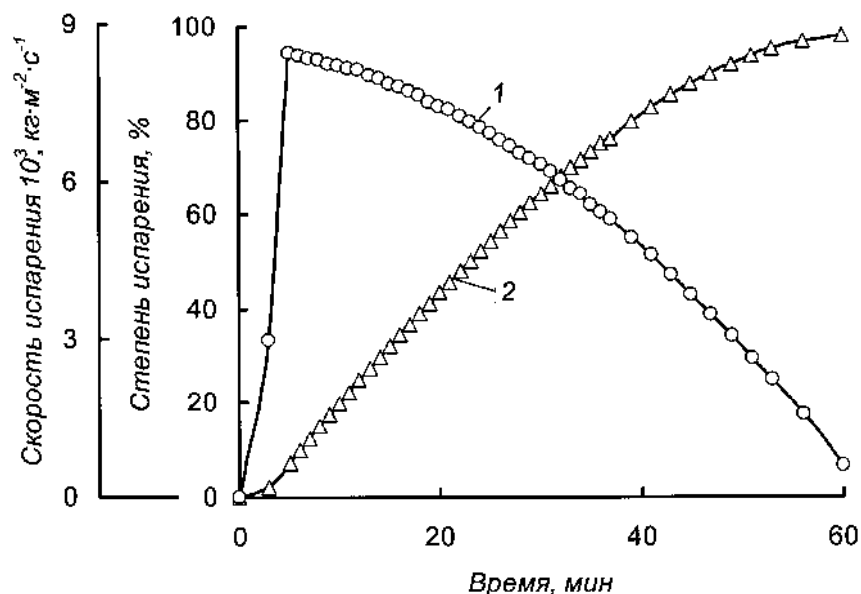


Рис. 2.13. Степень и скорость испарения кадмия из сплава с медью при 610 °С: 1- скорость испарения; 2- степень испарения

Максимальная скорость испарения кадмия из сплава с медью при 500 °С и 13 Па, достигая $3,22 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, что также ниже, чем при испарении чистого кадмия, закономерно понижается с давлением до $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 2666 Па. При испарении кадмия при температуре 500 °С наблюдался переход системы из гомогенной жидкой области существования сплава ($\text{Cd}+3,48 \text{ ат.}\% \text{ Cu}$) в двухфазную область ($\text{Cu}_2\text{Cd}_3+\text{Ж}$). Это проявилось в изменении кривизны зависимостей степени испарения (рис. 2.12) при переходе линии ликвидус.

При достижении границы существования жидкой фазы по мере обогащения металлического раствора медью наблюдается излом на кривых изменения степени и скорости испарения кадмия, что свидетельствует о фазовом превращении в сплаве.

Скорость испарения кадмия, как и в случае с никелем, понижается с накоплением меди в остатке от дистилляции и скачкообразно уменьшается при переходе линии ликвидус. Однако, при давлении 133 Па скорость испарения кадмия оставалась практически постоянной до фазового перехода с последующим резким понижением. Последнее возможно вследствие неточности поддержания температуры и давления при проведении эксперимента.

Высокая чувствительность процесса испарения кадмия из сплавов с тугоплавкими и малолетучими никелем и медью вблизи кадмиевого края диаграмм состояния позволили предположить обнаружение фазового перехода в изотермических условиях при малых концентрациях кадмия в сплаве с медью. В этой связи проведено испарение кадмия из сплава при 610 °С (рис. 2.13). Давление в системе для уменьшения скорости испарения поддерживали равным 13,33 кПа.

По мере испарения кадмия система при этой температуре, минуя область сосуществования Cu_2Cd_3 и Ж, должна попасть в двухфазную область

(Ж+Cu₂Cd) [14,15]. Из рисунка видно, что при большой степени дистилляции кадмия из сплава (малом остаточном содержании кадмия в остатке от дистилляции) переход границы ликвидуса в этом случае не обнаруживается.

В результате проведенных экспериментов можно констатировать, что скорость испарения кадмия из сплавов с медью остается приемлемой для технологического процесса при указанных температурах и высоком давлении.

2.3.3 Кинетика испарения сплава кадмий-серебро

Определение скорости испарения кадмия из сплава с серебром проведено при температурах 400 и 500 °С и давлении 13 и 133 Па.

Изменение степени и скорости испарения кадмия во времени при 400 °С и 13 Па приведено на рис. 2.14.

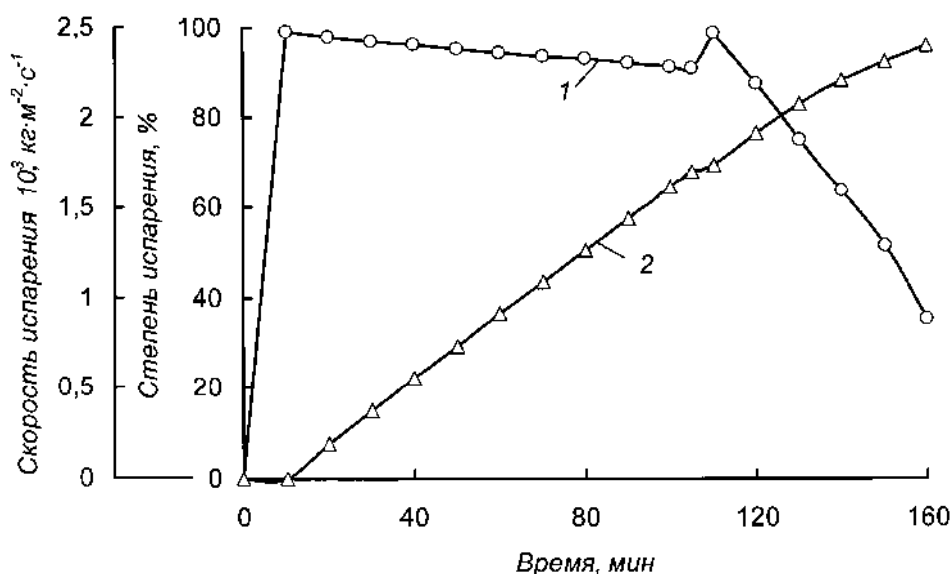


Рис. 2.14. Степень и скорость испарения кадмия из сплава с серебром при 400 °С и 13 Па: 1- скорость; 2- степень

Кривые изменения степени и скорости испарения сплава во времени характерны для процессов накопления примесей в кубовом остатке с изменением кривизны линий при переходе через линию ликвидуса. Причем, при попадании системы в двухфазную область (AgCd₃+Ж) при 400 °С скорость испарения кадмия повышается практически до максимальной в начальный момент дистилляции. Это, скорее всего, связано с выпадением кристаллической фазы и диффузией ее от поверхности испарения.

Кинетика испарения кадмия при 500 °С аналогична таковой для сплавов кадмия с никелем и медью. Кривые степени и скорости испарения при 500 °С приведены на рис. 2.15.

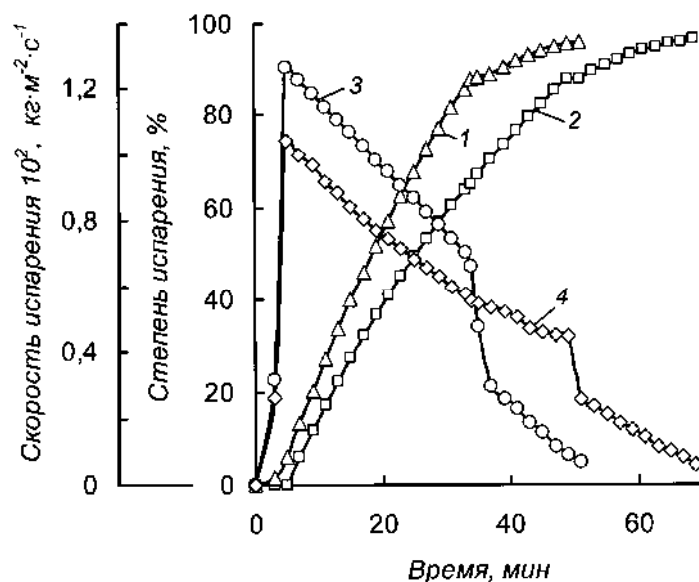


Рис. 2.15. Степень и скорость испарения кадмия из сплавов с серебром при 500 °С: 1,2-степень; 3,4 скорость; 1,3 при 13 Па; 2,4 – при 133 Па.

Скорость испарения кадмия от максимальной ($1,27 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 13 Па и $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 133 Па) понижается с накоплением серебра в остатке от дистилляции и скачкообразно уменьшается при переходе линии ликвидуса.

Механизм процесса испарения и причины наблюдаемых изменений, очевидно, одинаковы с таковыми для сплавов кадмий-никель и кадмий-медь.

Здесь также можно констатировать, что скорость испарения кадмия из сплавов с серебром остается приемлемой для технологического процесса при указанных температурах и высоком давлении.

2.4 Определение линии ликвидуса в процессе испарения в изотермических условиях

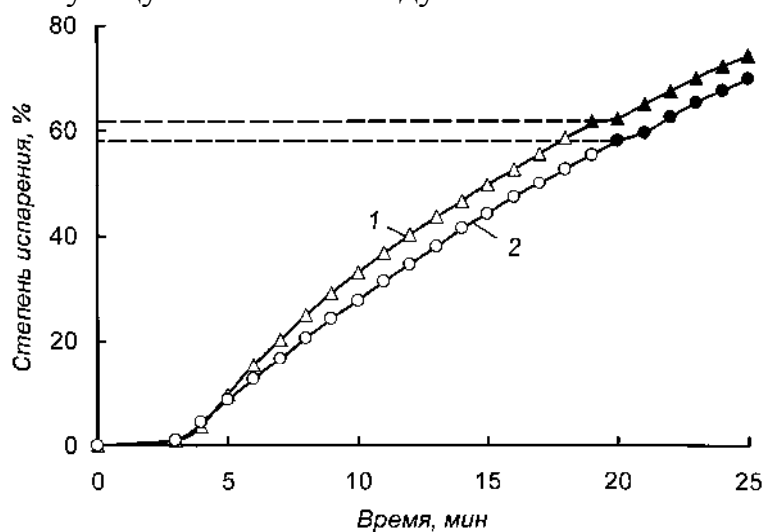
К настоящему времени существует один классический метод построения линии ликвидуса нагреванием сплавов определенного состава с заданной скоростью [17], при котором происходит замедление или остановка температуры на кривой во времени.

В нашем случае при рассмотрении изменения степени испарения летучего – кадмия из сплава с малолетучими элементами (рис. 16) в этих условиях никелем, медью и серебром можно видеть, что при определенной температуре на кривой «степень испарения – время» наблюдается излом при одной и той же степени отгонки кадмия вне зависимости от давления.

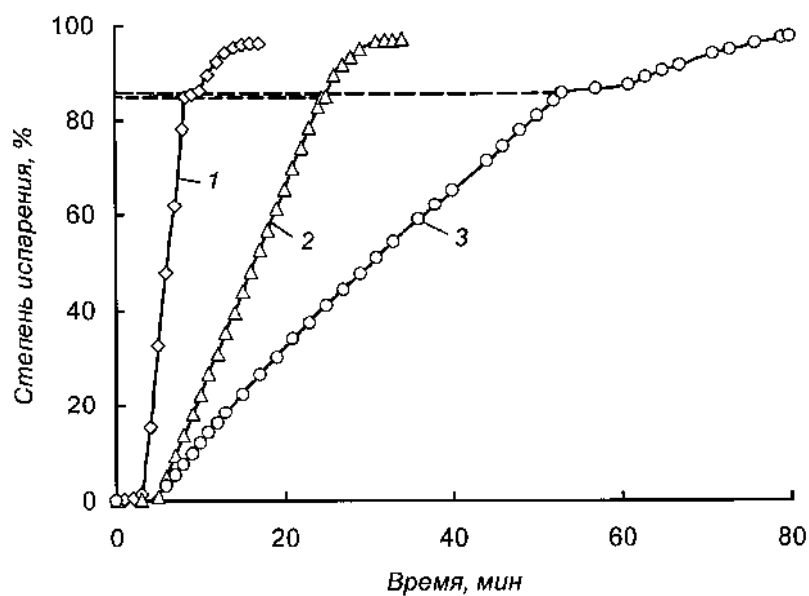
В этой связи установленный факт предложено использовать как метод определения линии ликвидуса испарением одного из компонентов при условии, что второй является малолетучим, в изотермических условиях. В действительности, зная степень отгонки летучего компонента, можно определить состав остатка от дистилляции. Если нанести на диаграмму состояния изотерму,

при которой проведена дистилляция, до пересечения с составом сплава – получим точку, соответствующую линии ликвидуса.

а



б



в

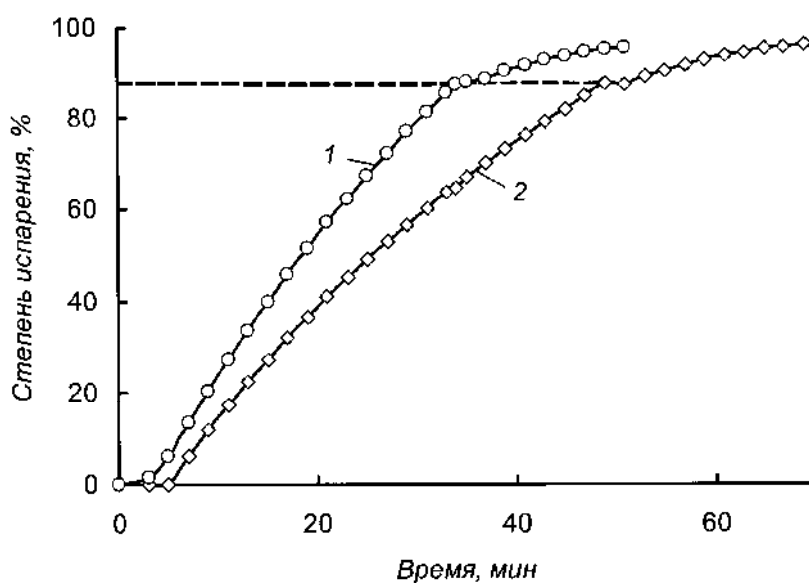


Рис. 2.16. Степень испарения кадмия из сплава с никелем (а), медью (б) и серебром (в) при 500 °C: 1- при 13 Па; 2 – при 133 Па; 3 - 2666 Па

Поясним это примерами. В системе кадмий-2 мас. % никеля при 500 °С и давлении 13 Па наблюдали излом кривой степени испарения во времени, соответствующий 61,79 мас.%. Исходя из того, что в 100 г сплава 98 г (98 мас.%) кадмия, при допущении испарения только кадмия испарилось $98 \times 0,6179 = 60,55$ г Cd. Получили остаток от дистилляции, где $2 \times 100 / [2 + (98 - 60,55)] = 5,07$ мас. % Ni, или 9,28 ат. % Ni. Далее, проводя линию, соответствующую концентрации никеля в остатке, до пересечения с изотермой, получаем точку на ликвидусе (рис. 2.17а).

Проводя аналогичные рассуждения для системы кадмий-2 мас. % Cu, где при 500 °С и давлении 2666 Па излом соответствует степени отгонки кадмия 85,8 мас. %. То есть, получен сплав, в котором 12,57 мас. % Cu или 20,29 ат. % Cu. Также проводя линию, соответствующую концентрации меди в остатке, до пересечения с изотермой, получаем точку на ликвидусе (рис. 2.17б).

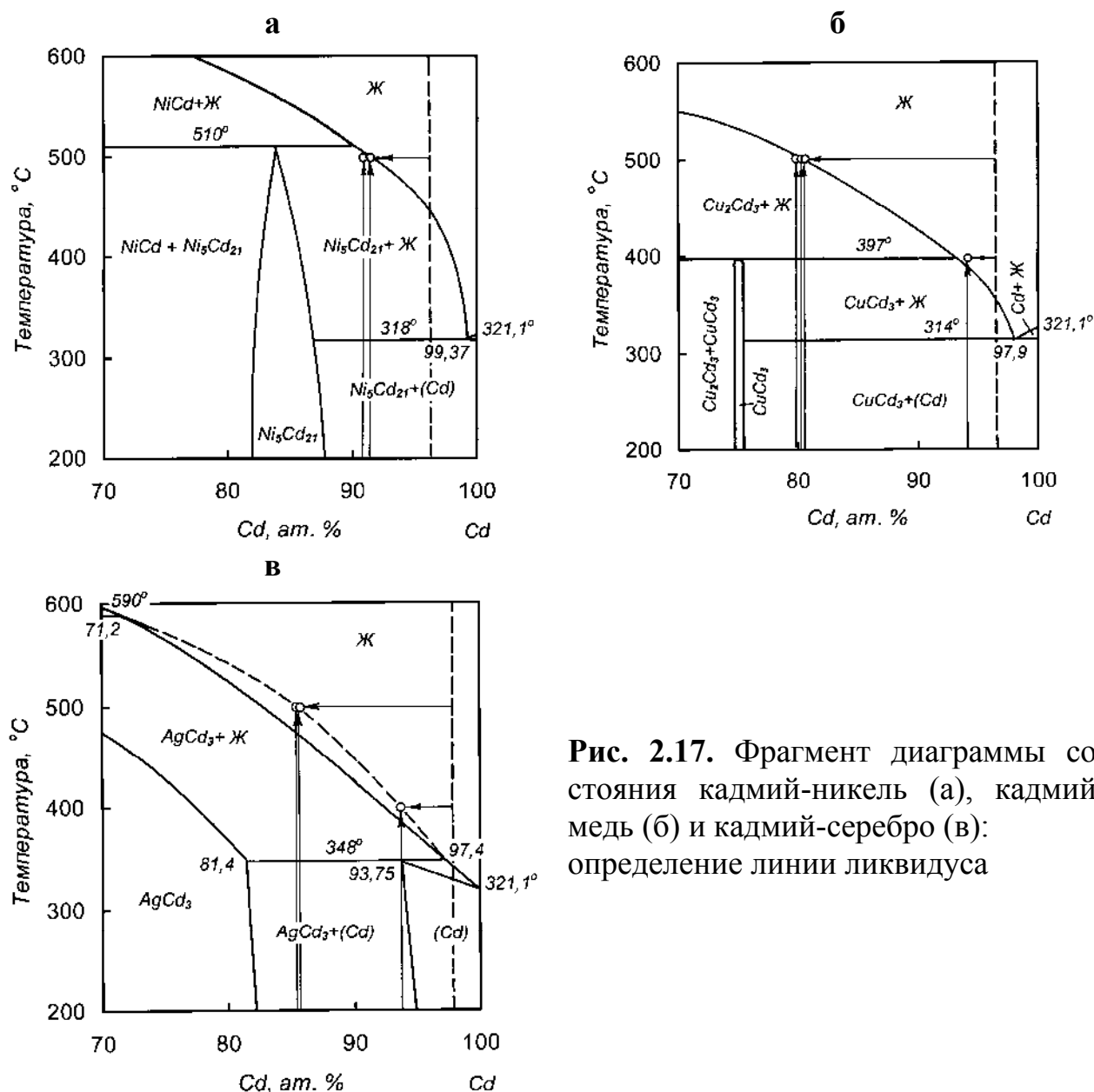


Рис. 2.17. Фрагмент диаграммы состояния кадмий-никель (а), кадмий-медь (б) и кадмий-серебро (в): определение линии ликвидуса

Вертикальные пунктирные линии на диаграммах соответствуют составу исходного сплава, подвергнутого дистилляции кадмия при низком давлении.

Из рис. 2.17 а,б видно, что полученные кривые практически точно принадлежат линии ликвидуса соответствующих диаграмм состояния, что свидетельствует о корректности наших суждений и приемлемости предложенного метода для физико-химических исследований.

При рассмотрении с этой позиции фазовой диаграммы кадмий-серебро (рис. 17в) было установлено некоторое несовпадение наших данных с линией ликвидуса.

Мы склонны считать это ошибкой, привнесенной при увеличении рисунка диаграммы состояния малого масштаба, приведенного в справочных изданиях [15,16].

Таким образом, из приведенного материала видно, что предложенный метод определения линии ликвидуса испарением одного из компонентов в изотермических условиях позволяет точно определить границу фазового перехода. Накладываемое при этом ограничение: метод применим при большой разнице в величинах давления пара и температурах плавления компонентов, составляющих систему. Кроме того, при большой степени перевода летучего компонента в паровую фазу подобный метод определения фазовой границы малочувствителен. Следует отметить, что указанные ограничения требуют своего подтверждения на системах с малой температурой плавления обоих компонентов, например, кадмий-свинец, кадмий-таллий и т.п.

Таким образом, экспериментально определена скорость испарения кадмия в зависимости от давления и температуры, представленная в виде термобарической зависимости, которая может быть использована в теоретических и технологических исследованиях. Проведенные исследования позволяют сделать заключение о том, что скорость дистилляции кадмия - одна из основных характеристик при проектировании оборудования, в температурном интервале 400-500 °С и давлении менее 200 Па позволяет реализовать процессы испарения в режиме реального времени и с необходимой для производства интенсивностью.

Определение скорости испарения сплавов кадмия с металлами-примесями позволило сделать заключение о приемлемости процесса дистилляции в качестве рафинировочного с переводом кадмия в паровую фазу. В начальный момент времени скорость испарения подобных сплавов сопоставима со скоростью испарения собственно кадмия.

Скорость испарения кадмия с малым содержанием свинца (0,1 мас. %, что значительно больше реального на производстве) не окажет влияния на качество конденсата и интенсивность технологического процесса. При степени испарения кадмия 95 мас. %, концентрация свинца не превысит в этом случае 2 мас. %. Аналогичное поведение, с большой долей вероятности, можно предположить применительно к таллию.

Испарение кадмия с примесью цинка при сохранении приемлемой скорости перевода в паровую фазу будет сопряжено с трудностями, обусловленными

ми переходом значительной части цинка в кадмиевый конденсат. Это требует дополнительных операций при рафинировании кадмия.

При изучении степени и скорости испарения кадмия с тугоплавкими (по отношению к нему) металлами установлено присутствие излома кривых на границе перехода из гомогенного состояния в область сосуществования жидкой фазы и кристаллов интерметаллического соединения, обусловленного сменой механизма испарения кадмия. Установлено также, что в двухфазной области сосуществования интерметаллидов кадмия и жидких растворов на основе кадмия скорость испарения сопоставима со скоростью испарения из гомогенного раствора и приемлема в технологическом процессе. Однако, кристаллизация твердой фазы вызовет технические и технологические затруднения.

Предложенный метод определения линии ликвидуса испарением одного из компонентов в изотермических условиях для двойных систем, показанный на примерах систем кадмий-никель, кадмий-медь и кадмий-серебро, имеющих в своем составе элементы с большой разницей в величинах давления пара и температур плавления, будут интересны, по нашему мнению, исследователям в области физической химии.

Список использованных источников:

1. Любман Л.Я. Непрерывное рафинирование чернового цинка: дис... канд. техн. наук: 05.16.03.-Алма-Ата: ИМиО АН Каз ССР, 1977. 163 с.
2. Назарбеков К.Т., Исакова Р.А., Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров П.В. Скорость испарения свинца из сплавов с серебром и медью в вакууме // Компл. исп. мин. сырья. 1983. №2. С.38-42.
3. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Вакуум в металлургии. М.: Металлургия, 1956. С.228.
4. Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Жунусова Г.Ж. и др. Испарение ртути при пониженном давлении // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2003. № 5. С.4-10.
5. Володин В.Н., Храпунов В.Е. Испарение таллия и его сплавов с кадмием, цинком и свинцом при низких давлениях // Компл. исп. мин. сырья. 2007. №5. С.44-51.
6. Тазиев Ж.Ш., Есютин В.С., Цефт А.Л. Рафинирование чернового кадмия в вакуумной установке непрерывного действия //Новые пирометаллургические способы переработки полиметаллического сырья. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1965. т.13. С.11-15.
7. Есютин В.С., Тазиев Ж.Ш., Цефт А.Л. Вакуумное рафинирование кадмия с повышенным содержанием примесей в установке непрерывного действия // Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1967. т.26. С.10-12.
8. Есютин В.С., Тазиев Ж.Ш., Нургалиев Д.Н. Рафинирование чернового кадмия дистилляцией в вакуумном аппарате непрерывного действия // Комп. исп. мин. сырья. 1978. №3. С.12-16.
9. Есютин В.С., Тазиев Ж.Ш., Нургалиев Д.Н. Вакуумное рафинирование кадмия // Цв. металлы. 1978. №10. С.53-56.
10. Володин В.Н., Василец С.Г. Вакуумное рафинирование кадмия с высоким содержанием таллия // Цветные металлы. 2004. №1. С.55-58.
11. Володин В.Н., Баянжанова Ш.Т., Храпунов В.Е. и др. Заводские испытания вакуумдистилляционного рафинирования кадмия с высоким содержанием примесей// Компл. исп. мин. сырья. 2005. № 6. С.21-27.

12. Рузахунова Г.С., Володин В.Н., Храпунов В.Е., Молдабаев М., Акчулакова С.Т. Испарение жидкого кадмия при низких давлениях// Компл. исп. мин. сырья. 2010. № 1. С.56-63.
13. Володин В.Н. Термодинамические свойства системы кадмий-таллий// Компл. исп. мин. сырья. 2001. № 6. С.45-49.
14. Тазиев Ж.Ш., Есютин В.С., Сенюта С.Ю. Распределение металлов между жидкой и паровой фазами при дистилляции кадмиевых сплавов в вакууме// Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1967. т.26. С.5-9.
15. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем.- М: Наука, 1979. 576с.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1976. 991с.
17. Юм-Розери В., Христиан Дж., Пирсон В. Диаграммы равновесия металлических систем.- М.:ГНТИ по черн. и цветн. металлургии, 1956. 399с.

ГЛАВА 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАДМИЯ И ЕГО ПРИМЕСЕЙ С КОМПОНЕНТАМИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В УСЛОВИЯХ ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Процесс переработки кадмиевой губки включает удаление влаги и последующую дистилляцию кадмия и может быть осуществлен несколькими путями: совмещенный процесс сушки и отгонки кадмия из губки в вакууме; предварительная сушка кадмиевого порошка и последующая дистилляцию кадмия из него; предварительное брикетирование губки с последующей сушкой брикетов и отгонкой кадмия из них; предварительное плавление губки с последующей дистилляцией кадмия из чернового металла в вакууме.

Во всех случаях в газовой фазе возможно присутствие активных по отношению к металлам составляющих атмосферы, в частности кислорода, пара воды и диоксида углерода. Это обуславливает взаимодействие кадмия и металлов-примесей с ними при высоких температурах с образованием соединений, имеющих различное давление пара и давление диссоциации. При образовании соединений, имеющих высокое давление пара, таких как оксиды таллия, возможен переход их в паровую фазу и ухудшение качества дистиллированного кадмия.

Число исследований процессов оксидирования кислородом воздуха и паром воды при низком давлении весьма ограничено [1] и сводятся они к взаимодействию сульфидов цветных металлов с указанными оксидантами. Разработанные методики изучения кинетики взаимодействия предполагают поглощение газообразных продуктов реакции растворами [2] на основе воды. Методов же прямого исследования скорости и механизма процессов взаимодействия металлов и паровой фазы в форвакууме к настоящему времени не разработано. Вместе с тем известно, что в неравновесных условиях химические процессы протекают в той же последовательности как при достижении равновесия.

Для оценки поведения кадмия и примесей: таллия, цинка, свинца, меди и никеля в кадмии в технологических условиях с использованием диаграмм парциальных давлений выполнен термодинамический анализ реакций оксидирования указанных металлов кислородом воздуха, паром воды [3] и диоксидом углерода [4]. Рассмотрено термодинамическое равновесие кадмия в конденсированной и паровой фазе и примеси - каждая в губчатом кадмии; примеси каждая в бинарном сплаве с кадмием; примеси каждая в паровой фазе над двойным сплавом с кадмием. Для расчетов принято содержание примесей в кадмиевой губке и соответственно в сплаве, масс. % (ат.%): таллия – 2,0 (1,11); цинка – 2,0 (3,39); свинца – 1,0 (0,55); меди – 0,5 (0,88); никеля – 0,5 (0,95); серебра – 0,5 (0,52); мышьяка 0,5 (0,75).

При построении диаграмм парциальных давлений приняты следующие допущения: активности кадмия и примесей в исходной кадмиевой губке, а также образующихся конденсированных фаз равны единице; примеси в кадмии не взаимодействуют друг с другом и их активности в полиметаллическом сплаве равны таковым в бинарных растворах на основе кадмия. В расчетах констант

равновесия использованы термодинамические константы из [5-9]. В связи с тем, что процессы вакуумной сушки осуществляют при 423-523 К (150-250 °С) [10], дистилляции кадмия - при 673-873 К (400-600 °С) температурный интервал для исследования выбран равным 400-900 К.

3.1 Оксидирование кадмия

При переработке влажной губки кадмия дистилляцией в вакууме возможно взаимодействие металла с остаточными газами при высоких температурах. В газовой фазе в заметных количествах могут присутствовать азот и кислород - основные составляющие атмосферы, а также пар воды и диоксид углерода. Порошкообразный кадмий при атмосферном давлении загорается на воздухе, в воде в присутствии воздуха при перемешивании образуется водород и некоторое количество пероксида водорода [11], температурный предел существования которого ограничен ~ 450 К (177 °С). Кадмий пассивен в отношении обычного азота, но реагирует с активным азотом. Нитрид кадмия Cd_3N_2 неустойчив и разлагается кислородом при обычной температуре.

Оксидирование кадмия кислородом и паром воды в конденсированной фазе в присутствии водорода. Диаграмма парциальных давлений построена в координатах $\ln P_{\text{O}_2}$ - $\ln P_{\text{H}_2}$ - $\ln P_{\text{H}_2\text{O}}$ для граничных температур интервала для конденсированной фазы кадмия и при 700 К –температуре дистилляционного процесса. Учитывали равновесие между $\text{Cd}_{(\text{т,ж})}$, $\text{Cd}_{(\text{п})}$ – паром кадмия в равновесной паровой фазе над кадмием, CdO , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, H_2O_2 (при 400 К) и газовой фазой, состоящей из O_2 , H_2 и H_2O . Температура фазового перехода $\text{Cd}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Cd}_{(\text{ж})}$ – 321 °С (594 К). Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины констант приведены в табл. 3.1.

Численные значения давления пара кадмия над расплавом при соответствующих температурах при построении диаграмм введены в константу равновесия. Термодинамические характеристики кадмия в паровой фазе рассчитаны на основании величин давления пара по известным зависимостям.

Диаграммы парциальных давлений в системе $\text{Cd}_{(\text{т,ж})}$ - O_2 - H_2 - H_2O при температурах 400 К, 700 К и 900 К приведены на рис. 3.1. На диаграммах нанесены области давлений составляющих газовой фазы 0,13-130 Па ($1,3 \cdot 10^{-6}$ - $1,3 \cdot 10^{-3}$ атм), реализуемые в технологических условиях (куб и его проекции на плоскости $\ln P_{\text{O}_2}$ - $\ln P_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\ln P_{\text{H}_2}$ - $\ln P_{\text{H}_2\text{O}}$) при допущении, что газовая фаза может быть представлена полностью одним из компонентов.

Из диаграмм видно, что в условиях сушки и дистилляции кадмия реализуются лишь следующие из суммарных реакций:

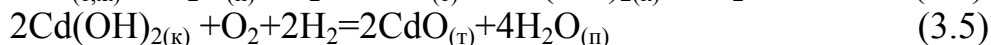
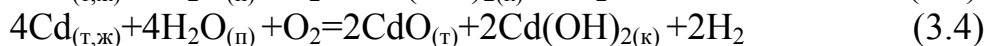
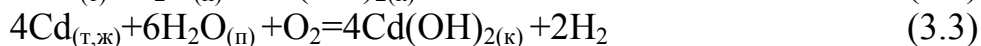
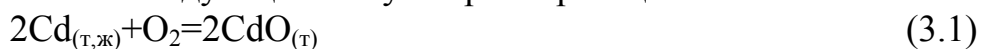
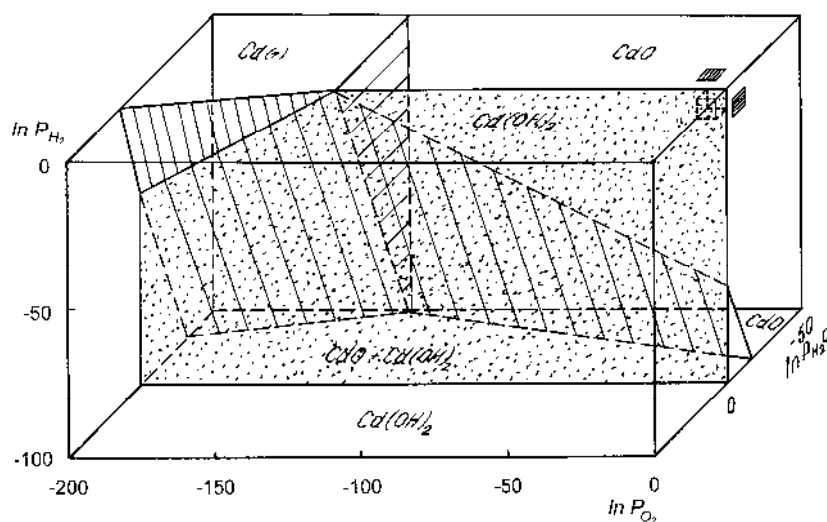


Таблица 3.1. Константы равновесия реакций кадмия и продуктов взаимодействия с составляющими газовой фазы.

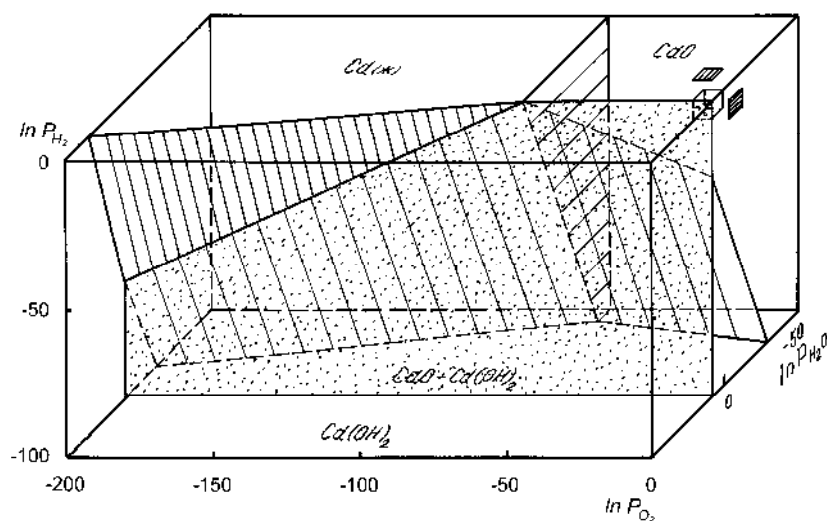
№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:		
			400	700	900
1.	$2\text{Cd}_{(\text{т,ж})} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}_{(\text{т})}$	$1/P_{\text{O}_2}$	131,8	64,7	44,4
2.	$2\text{Cd}_{(\text{т,ж})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	132,2	49,5	24,6
3.	$\text{CdO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = \text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	$1/P_{\text{H}_2\text{O}}$	0,2	-7,6	-9,9
4.	$2\text{Cd}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}_{(\text{т})}$	$1/(P_{\text{Cd}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	181,5	88,8	61,3
5.	$2\text{Cd}_{(\text{п})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	$1/(P_{\text{Cd}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	181,9	73,6	41,5
6.	$\text{Cd}_{(\text{п})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = \text{CdO}_{(\text{т})} + \text{H}_2$	$P_{\text{H}_2} / (P_{\text{Cd}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})$	23,4	8,2	3,7
7.	$\text{Cd}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = \text{CdO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{к})}$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})$	27,2	-	-
8.	$2\text{Cd}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{к})} + \text{H}_2$	$P_{\text{H}_2} / (P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^2)$	25,7	-	-
9.	$2\text{Cd}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + 5\text{O}_2 + 4\text{H}_2 = 2\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})} + 4\text{H}_2\text{O}_{2(\text{к})}$	$1/(P_{\text{O}_2}^5 \cdot P_{\text{H}_2}^4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	246,6	-	-
10.	$2\text{Cd}_{(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{2(\text{к})} + 2\text{H}_2$	$P_{\text{H}_2}^2 / (P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6)$	-80,1	-	-
11.	$\text{Cd}_{(\text{т,ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = \text{CdO}_{(\text{т})} + \text{H}_2$	$P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$	-4,4	-6,8	-7,7

Продолжение табл. 3.1					
12.	$4\text{Cd}_{(\text{т,ж})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 4\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	$1/(\text{P}_{\text{O}_2}^3 \cdot \text{P}_{\text{H}_2}^2 \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	405,2	190,2	122,4
13.	$4\text{Cd}_{(\text{п})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 4\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	$1/(\text{P}_{\text{Cd}}^4 \cdot \text{P}_{\text{O}_2}^3 \cdot \text{P}_{\text{H}_2}^2 \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	504,5	225,6	142,9
14.	$4\text{Cd}_{(\text{т,ж})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 4\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})} + 2\text{H}_2$	$\text{P}_{\text{H}_2}^2 / (\text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^6)$	259,5	39,3	8,5
15.	$4\text{Cd}_{(\text{п})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 4\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})} + 2\text{H}_2$	$\text{P}_{\text{H}_2}^2 / (\text{P}_{\text{Cd}}^4 \cdot \text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^6)$	229,0	74,7	29,0
16.	$4\text{Cd}_{(\text{т,ж})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}_{(\text{т})} + 2\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})} + 2\text{H}_2$	$\text{P}_{\text{H}_2}^2 / (\text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^4)$	129,7	48,8	22,6
17.	$4\text{Cd}_{(\text{п})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}_{(\text{т})} + 2\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})} + 2\text{H}_2$	$\text{P}_{\text{H}_2}^2 / (\text{P}_{\text{Cd}}^4 \cdot \text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^4)$	228,6	94,9	48,9
18.	$\text{CdO}_{(\text{т})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$	$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} / (\text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2}^2)$	140,9	70,8	50,0
19.	$2\text{CdO}_{(\text{т})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	$1/(\text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2}^2)$	141,2	63,2	40,1
20.	$2\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{к})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{CdO}_{(\text{т})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$	$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^4 / (\text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2}^2)$	134,4	87,7	73,8

400 K



700 K



900 K

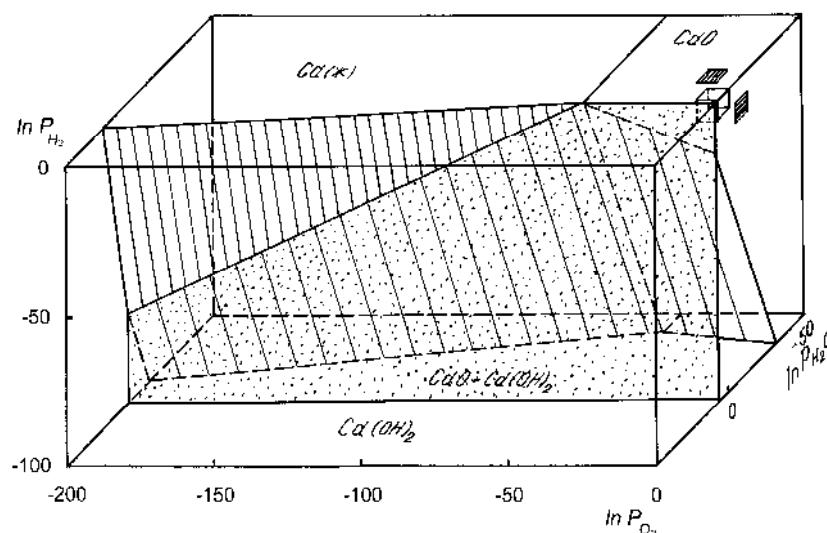


Рис. 3.1. Диаграммы парциальных давлений $\text{Cd}_{(т,ж)} - \text{O}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$

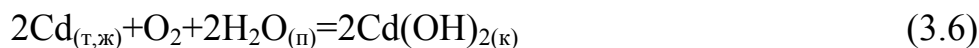
При низких давлениях водорода кадмий взаимодействует с паром воды в присутствии кислорода с образованием оксида и гидроксида кадмия (3.4). С повышением давления водорода зона совместного присутствия CdO и Cd(OH)_2 вырождается. Cd(OH)_2 при повышении давления водорода при давлениях пара воды менее атмосферного переходит в CdO по реакции (3.5). При избыточных давлениях пара воды возможна прямая реакция образования гидроксида кад-

мия (реакция 3.3) взаимодействием кадмия с кислородом и паром воды при значительном избытке последнего. При повышении температуры зона существования оксида кадмия уменьшается.

На основании полученных результатов можно констатировать, что в условиях сушки кадмиевой губки в вакууме и дистилляции кадмия при 400-900 К в присутствии кислорода, водорода и пара воды единственной термодинамически устойчивой фазой является оксид CdO. Оксидирование кадмия в конденсированной фазе при низких давлениях протекает по схеме: $\text{Cd}_{(\text{т,ж})} \rightarrow \text{CdO}$. Взаимодействие кадмия с паром воды возможно лишь при избыточных давлениях последнего.

Следует отметить также, что взаимодействие кадмия с кислородом возможно при весьма малых парциальных давлениях последнего – $5,6 \cdot 10^{-58}$ атм ($5,7 \cdot 10^{-53}$ Па) при 400 К и $5,0 \cdot 10^{-20}$ атм ($5,1 \cdot 10^{-15}$ Па) при 900 К.

Оксидирование кадмия в конденсированной фазе кислородом и паром воды. При рассмотрении поведения кадмия при контакте с газовой фазой, включающей кислород и пар воды в отсутствие водорода, установлено, что при указанных выше температурах и давлениях протекают суммарные реакции (3.1, 3.2) и, кроме того, реакция получения гидроксида кадмия оксидированием металлического паром воды и кислородом :



Из диаграммы парциальных давлений $\text{Cd}_{(\text{т,ж})}$ - O_2 - H_2O (рис. 3.2) следует, что и в этих условиях сушки и дистилляции кадмия термодинамически устойчивой фазой является также оксид кадмия CdO.

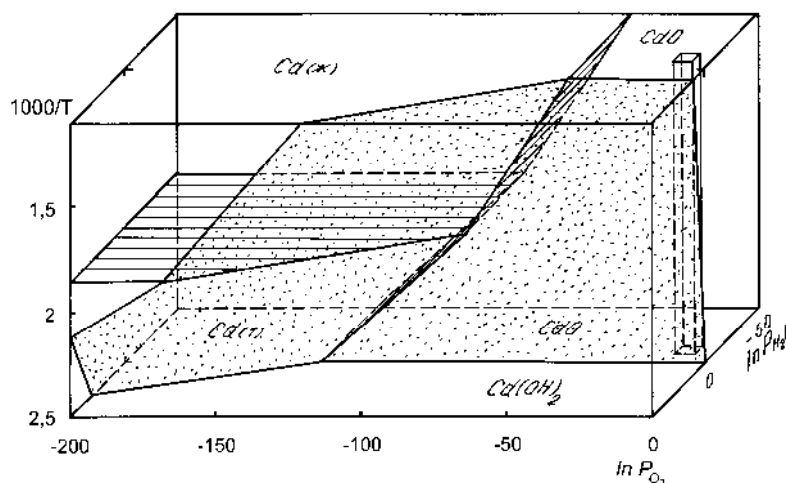


Рис. 3.2. Диаграмма парциальных давлений $\text{Cd}_{(\text{т,ж})}$ - O_2 - H_2O

Взаимодействие кадмия с водяным паром возможно лишь при давлениях, более атмосферного.

Оксидирование кадмия в конденсированной и паровой фазе кислородом и диоксидом углерода. Диаграмма парциальных давлений построена в координатах $\ln P_{\text{O}_2}$ - $\ln P_{\text{CO}_2}$ - $1/T$ для граничных температур [4]. Учитывали рав-

новесие между $\text{Cd}_{(\text{ж})}$, $\text{Cd}_{(\text{п})}$ – паром кадмия в равновесной паровой фазе над кадмием, CdO , CdCO_3 , и газовой фазой, состоящей из O_2 и CO_2 . Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины констант приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Константы равновесия реакций кадмия и продуктов взаимодействия с кислородом и диоксидом углерода.

№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температу- ре, К:	
			700	900
1.	$2\text{Cd}_{(\text{ж})} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}_{(\text{т})}$	$1/P_{\text{O}_2}$	64,692	44,438
2.	$2\text{Cd}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}_{(\text{т})}$	$1/(P_{\text{Cd}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	88,812	61,354
3.	$2\text{Cd}_{(\text{ж})} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{CdCO}_{3(\text{к})}$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	58,169	30,648
4.	$2\text{Cd}_{(\text{п})} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{CdCO}_{3(\text{к})}$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2 \cdot P_{\text{Cd}}^2)$	82,289	47,564
5.	$\text{CdO}_{(\text{т})} + \text{CO}_2 = \text{CdCO}_{3(\text{к})}$	$1/P_{\text{CO}_2}$	-3,257	-6,890

Численные значения давления пара кадмия над расплавом при соответствующих температурах при построении диаграмм введены в константу равновесия. Термодинамические характеристики кадмия в паровой фазе рассчитаны на основании величин давления пара по известным зависимостям.

Диаграмма парциальных давлений в системе $\text{Cd}_{(\text{ж,п})}\text{-O}_2\text{-CO}_2$ при температурах 700- 900 К приведены на рис. 3.3.

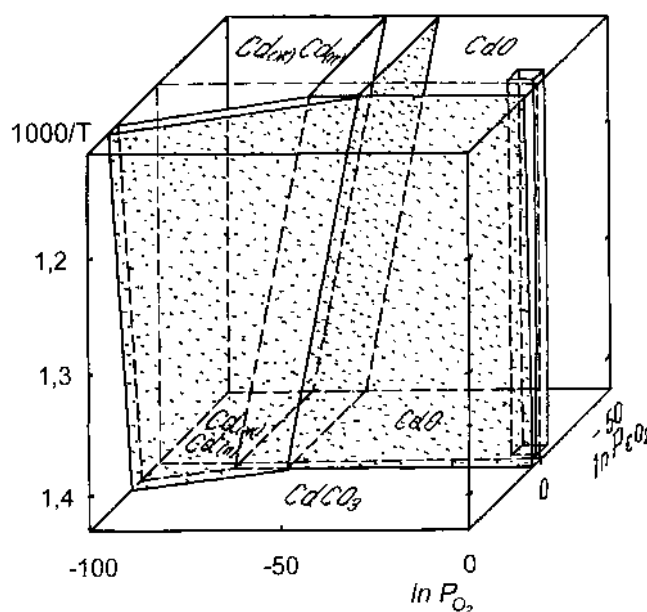


Рис. 3.3. Диаграмма парциальных давлений $\text{Cd}_{(\text{ж,п})}\text{-O}_2\text{-CO}_2$

На диаграмме (здесь и ниже) нанесена область давлений составляющих газовой фазы $13\text{--}13000\text{ Па}$ ($1,3\cdot 10^{-4}\text{--}0,13\text{ атм}$), реализуемая в технологических условиях при допущении, что газовая фаза может быть представлена полностью одним из компонентов.

При давлениях кислорода менее $8,03\cdot 10^{-29}\text{ атм}$ при 700 К и $5,02\cdot 10^{-20}\text{ атм}$ при 900 К кадмий взаимодействует с диоксидом углерода при избыточном давлении более $25,97\text{ атм}$ и $982,4\text{ атм}$ соответственно с образованием карбоната кадмия. Перевод кадмия в паровую фазу сдвигает равновесие в область более низких давлений кислорода. Взаимодействие оксида кадмия с диоксидом углерода при давлениях кислорода, сверх указанного выше, протекает при давлении последнего, более атмосферного. При повышении температуры зона существования оксида кадмия уменьшается.

Окислирование кадмия в паровой фазе кислородом и паром воды в присутствии водорода.. Диаграмма парциальных давлений системы $\text{Cd}_{(\text{пар})}\text{--O}_2\text{--H}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 700 К ($427\text{ }^\circ\text{C}$) - температуре, при которой, как правило, протекает дистилляционный процесс, приведена на рис. 3.4.

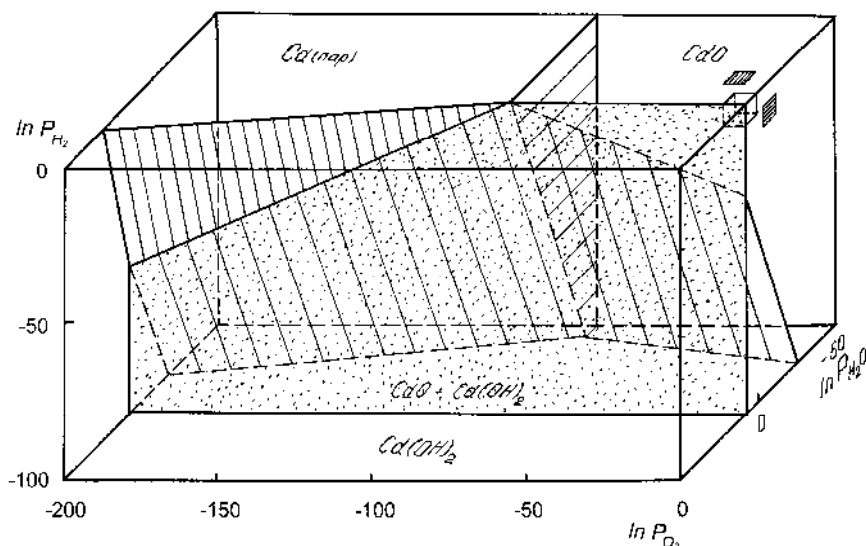


Рис. 3.4. Диаграмма парциальных давлений $\text{Cd}_{(\text{пар})}\text{--O}_2\text{--H}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 700 К .

Здесь, как и в случае с нахождением кадмия в конденсированной фазе реализуются те же суммарные реакции (3.1-3.5), взаимодействие с паром воды при низких давлениях не вероятно.

При отсутствии водорода в газовой фазе (рис. 3.5) при низких давлениях кадмий взаимодействует с кислородом и паром воды с образованием CdO .

То есть при окислении пара кадмия O_2 и паром H_2O в равновесных условиях при $594\text{--}900\text{ К}$ происходит образование оксида CdO . Последовательность образования фаз в этом случае следующая: $\text{Cd}_{(\text{п})} \rightarrow \text{CdO}_{(\text{т})}$.

В условиях дистилляционного рафинирования кадмий в вакууме не взаимодействует с паром воды газовой фазы. В условиях сушки кадмиевой губки в

вакууме и дистилляционном рафинировании кадмия единственной термодинамически устойчивой фазой является CdO.

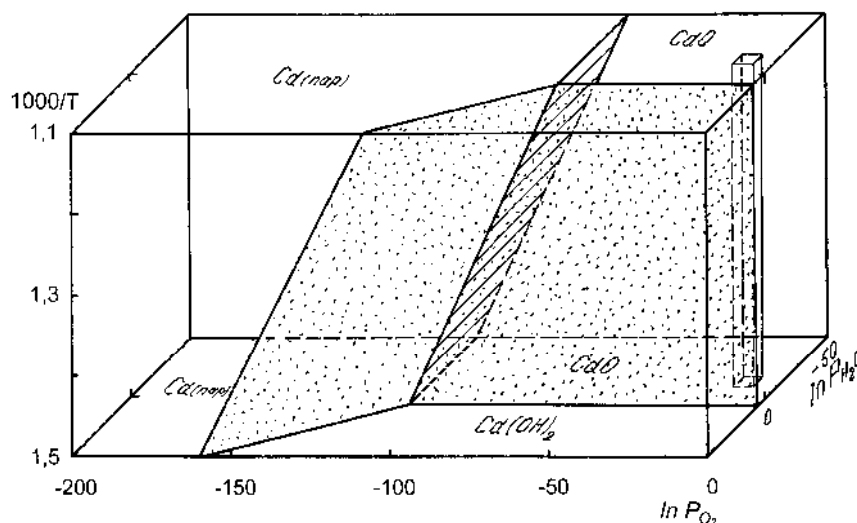


Рис. 3.5. Диаграмма парциальных давлений Cd_(пар)-O₂-H₂O.

На основании полученных результатов можно констатировать также, что в условиях дистилляции кадмия при 700-900 К в присутствии кислорода и диоксида углерода единственной термодинамически устойчивой фазой является оксид CdO. Окисдование кадмия в конденсированной и паровой фазе при низких давлениях протекает по схеме: $\text{Cd}_{(\text{ж,л})} \rightarrow \text{CdO}$. Взаимодействие оксида кадмия с диоксидом углерода возможно лишь при избыточных давлениях последнего.

Таким образом, в условиях дистилляционного рафинирования кадмия единственной термодинамически устойчивой фазой является CdO.

Давление пара оксида кадмия, приводимое Френц Г.С [12] со ссылкой на А.Н. Вольского, может быть представлено зависимостью (рассчитано нами):

$$\ln P_{\text{CdO}} [\text{Па}] = -36338/T + 32,873 \quad (3.7)$$

Рассчитанные по уравнению (3.7) величины давления пара оксида кадмия для 700 К составляют $5,39 \cdot 10^{-9}$ Па, для 900 К - $5,52 \cdot 10^{-4}$ Па, что несопоставимо с давлением пара кадмия при этих температурах. Исходя из того, что давление пара определяет скорость испарения, а также, принимая во внимание значительное снижение скорости окисдования при низких давлениях, можно сделать вывод о незначительной степени окисдования кадмия в вакууме. Вместе с тем, возможное образование CdO в паровой фазе будет сопровождаться выносом оксида в конденсат, что при длительных процессах может создавать технологические осложнения при вакуумном рафинировании черного кадмия.

3.2 Оксидирование примеси таллия

При построении диаграмм парциальных давлений учитывали равновесие между Tl_{α} , Tl_{β} , $Tl_{ж}$, $Tl_{п}$, Tl_2O , Tl_2O_3 , $TlOH$, $Tl(OH)_3$ и паровой фазой, состоящей из O_2 , H_2O [109] и O_2 и CO_2 . Температуры фазового превращения $Tl_{\alpha} \rightarrow Tl_{\beta}$, $Tl_{\beta} \rightarrow Tl_{ж}$ приняты равными 507 К и 577 К соответственно.

Значения активностей таллия, энтальпии и энтропии образования жидкого раствора таллия в кадмии, а также термодинамические характеристики таллия в паровой фазе над жидким сплавом указанного состава определены на основании полученных нами данных [13].

Оксидирование таллия в кадмиевой губке кислородом и паром воды. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.3. Численное значение давления пара таллия над сплавом при построении диаграммы введено в константу равновесия.

Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 3.6.

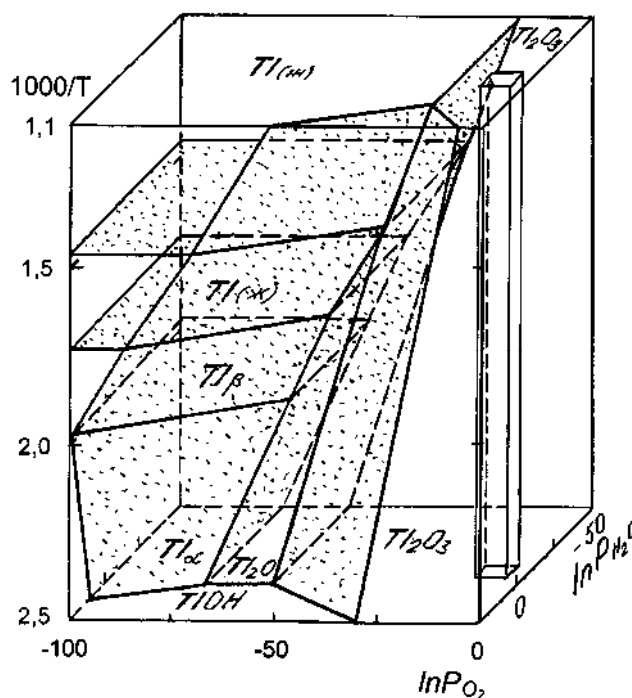


Рис. 3.6. Диаграмма парциальных давлений системы $Tl_{(\alpha,\beta,ж)}-O_2-H_2O$

Из диаграммы на рис. 3.6 видно, что в условиях вакуумтермической переработки таллий не взаимодействует с паром воды, подобные реакции возможны лишь при избыточных давлениях последнего. При 400-900 К в этих условиях термодинамически устойчивой фазой является Tl_2O_3 . Оксидирование примеси таллия в кадмиевой губке при 400-681 К протекает по схеме: $Tl_{(\alpha,\beta,ж)} \rightarrow Tl_2O_{(т)} \rightarrow Tl_2O_{3(т)}$ при температурах 681-900 К - $Tl_{(ж)} \rightarrow Tl_2O_{3(т)}$.

Таблица 3.3. Константы равновесия реакций оксидирования примеси таллия в кадмии

№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:				
			400	507	577	681	900
1	$4\text{Tl}_{(\alpha,\beta,\text{ж})} + \text{O}_2 = 2 \text{Tl}_2\text{O}_{(\text{т})}$	$1/P_{\text{O}_2}$	75,423	52,832	42,538	30,611	14,513
2	$4\text{Tl}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_2 = 2 \text{Tl}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$1/P_{\text{O}_2}^3$	-	-	113,503	88,058	53,707
3	$\text{Tl}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{O}_2 = \text{Tl}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$1/P_{\text{O}_2}$	58,272	44,120	37,702	30,602	21,019
4	$4\text{Tl}_{(\alpha,\beta,\text{ж})} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 4 \text{TlOH}_{(\text{к})}$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	75,534	45,637	32,030	16,439	-4,607
5	$\text{Tl}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2 \text{TlOH}_{(\text{к})}$	$1/P_{\text{H}_2\text{O}}$	-0,245	-3,835	-5,462	-7,263	-9,694
6	$2 \text{TlOH}_{(\text{к})} + \text{O}_2 = \text{Tl}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$	$P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{O}_2}$	55,017	45,193	40,738	35,810	29,157
7	$\text{Tl}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2 \text{Tl}(\text{OH})_{3(\text{к})}$	$1/P_{\text{H}_2\text{O}}^3$	-98,209	-92,543	-89,973	-87,131	-83,293
8	$2 \text{TlOH}_{(\text{к})} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2 \text{Tl}(\text{OH})_{3(\text{к})}$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	-42,290	-46,638	-48,610	-50,791	-53,736
9	$4(\text{Tl}) + \text{O}_2 = 2 \text{Tl}_2\text{O}_{(\text{т})}$	$1/(a_{\text{Tl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2})$	-	-	50,895	41,101	27,880
10	$4(\text{Tl}) + 3\text{O}_2 = 2 \text{Tl}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$1/(a_{\text{Tl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^3)$	-	-	121,862	98,548	67,073
11	$4(\text{Tl}) + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 4 \text{TlOH}_{(\text{к})}$	$1/(a_{\text{Tl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	-	-	40,387	26,929	8,760
12	$4\text{Tl}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2 \text{Tl}_2\text{O}_{(\text{т})}$	$1/(P_{\text{Tl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2})$	-	-	185,644	152,247	107,160
13	$4\text{Tl}_{(\text{п})} + 3\text{O}_2 = 2 \text{Tl}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$1/(P_{\text{Tl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^3)$	-	-	256,612	209,694	146,353
14	$4\text{Tl}_{(\text{п})} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 4 \text{TlOH}_{(\text{к})}$	$1/(P_{\text{Tl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	-	-	175,136	138,074	88,040

Оксидирование примеси таллия кислородом и паром воды. Диаграмма парциальных давлений (Tl)-O₂-H₂O приведена на рис. 3.7.

Из приведенных данных реакции оксидирования таллия, растворенного в кадмии, паром воды при давлениях ниже атмосферного видно, что они термодинамически не вероятны. Взаимодействие таллия с кислородом остаточных газов протекает по схеме $(Tl) \rightarrow Tl_2O_{3(т)}$.

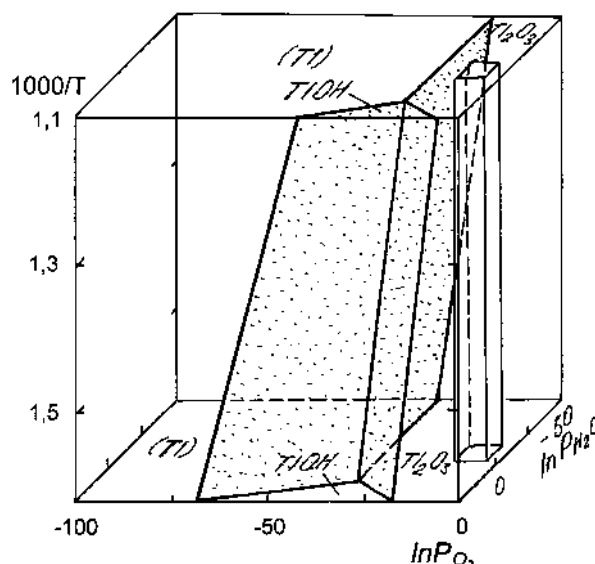


Рис. 3.7. Диаграмма парциальных давлений (Tl)-O₂-H₂O

Оксидирование примеси таллия кислородом и диоксидом углерода. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Константы равновесия реакций оксидирования примеси таллия в кадмии (2 мас. %, 1,11 ат.%)

№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре:	
			700 К	900 К
1	$4(Tl) + O_2 = 2 Tl_2O_{(к)}$	$1/(a_{Tl}^4 \cdot P_{O_2})$	39,628	27,880
2	$Tl_2O_{(к)} + O_2 = Tl_2O_{3(к)}$	$1/P_{O_2}$	29,534	21,019
3	$4(Tl) + 3O_2 = 2 Tl_2O_{3(к)}$	$1/(a_{Tl}^4 \cdot P_{O_2}^3)$	95,037	67,073
4	$4(Tl) + O_2 + 2CO_2 = 2Tl_2CO_{3(к)}$	$1/(a_{Tl}^4 \cdot P_{O_2} \cdot P_{CO_2}^2)$	49,893	27,602
5	$Tl_2O_{(к)} + CO_2 = Tl_2CO_{3(к)}$	$1/P_{CO_2}$	6,960	1,281
6	$Tl_2O_{3(к)} + CO_2 = Tl_2CO_{3(к)} + O_2$	P_{O_2} / P_{CO_2}	-22,577	-19,741
7	$4Tl_{(п)} + O_2 = 2 Tl_2O_{(к)}$	$1/(P_{O_2} \cdot P_{Tl}^4)$	147,221	107,520
8	$4Tl_{(п)} + 3O_2 = 2 Tl_2O_{3(к)}$	$1/(P_{O_2}^3 \cdot P_{Tl}^4)$	202,629	146,353
9	$4Tl_{(п)} + O_2 + 2CO_2 = 2 Tl_2CO_{3(к)}$	$1/(P_{Tl}^4 \cdot P_{O_2} \cdot P_{CO_2}^2)$	157,485	106,882

Диаграмма парциальных давлений для растворенного таллия приведена на рис. 3.8.

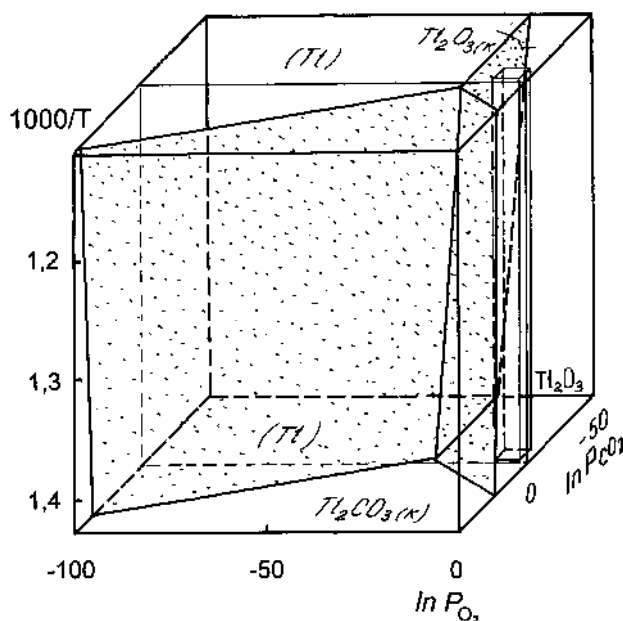


Рис. 3.8. Диаграмма парциальных давлений (Tl)-O₂-CO₂

Из диаграмм на рис. 3.7, 3.8 видно, что в условиях вакуумтермической переработки кадмия примесь таллия не взаимодействует с диоксидом углерода, подобные реакции возможны лишь при избыточных давлениях последнего. При 700-900 К в этих условиях термодинамически устойчивой фазой является Tl₂O₃. Окисдование примеси таллия в кадмии при 700-900 К протекает по схеме: (Tl) → Tl₂O_{3(к)}.

Окисдование примеси таллия в паровой фазе кислородом и паром воды. Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 3.9.

Здесь, как и в случае с нахождением таллия в кадмиевом порошке и растворенного в кадмии взаимодействие с паром воды при низких давлениях не вероятно. Окисдование таллия в паровой фазе кислородом воздуха при 577-900 К протекает в следующей последовательности: Tl_(п) → Tl₂O_(т) → Tl₂O_{3(т)}. Из изложенного видно, что конечным продуктом окисдования таллия во всех случаях является Tl₂O_{3(т)}.

Окисдование примеси таллия в паровой фазе кислородом и диоксидом углерода.

Диаграмма парциальных давлений парообразного таллия приведена на рис. 3.10.

Из диаграмм видно, что в условиях вакуумтермической переработки кадмия примесь таллия не взаимодействует с диоксидом углерода, подобные реакции возможны лишь при избыточных давлениях последнего. При 700-900 К в этих условиях термодинамически устойчивой фазой является Tl₂O₃. Окисдование таллия в паровой фазе кислородом воздуха при 700-900 К протекает в следующей последовательности: Tl_(п) → Tl₂O_(к) → Tl₂O_{3(к)}

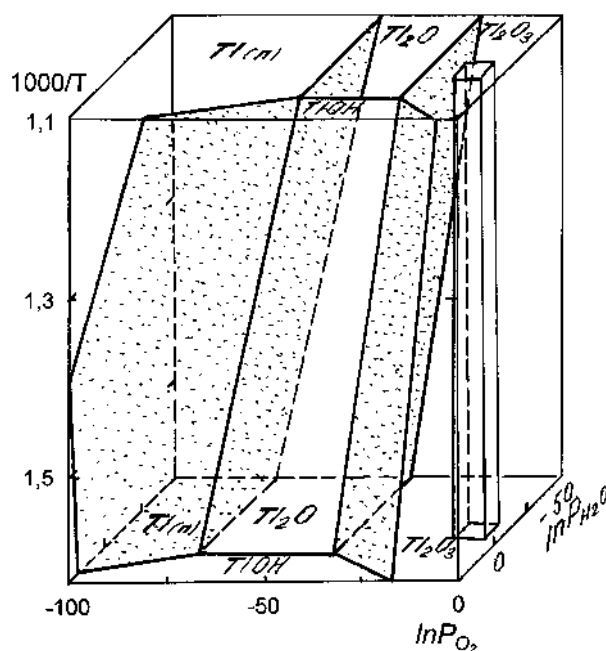


Рис. 3.9. Диаграмма парциальных давлений системы $Tl_{(n)}-O_2-H_2O$

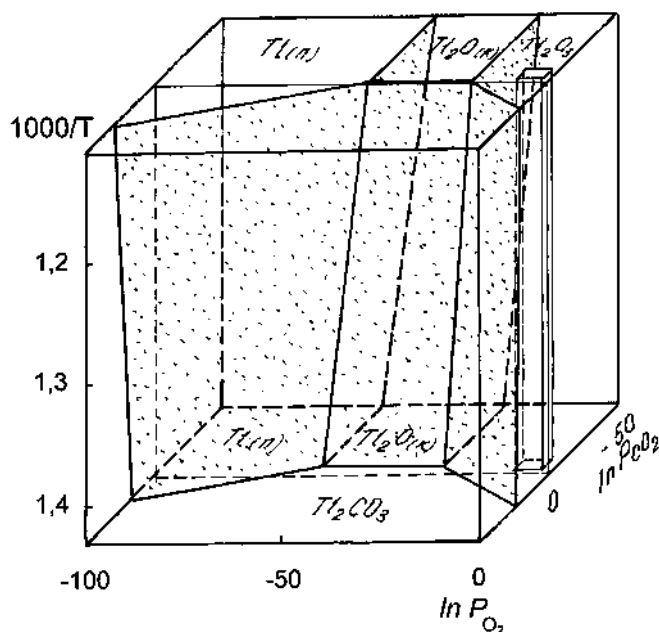


Рис. 3.10. Диаграмма парциальных давлений $Tl_{(n)}-O_2-CO_2$

Из изложенного видно, что конечным продуктом окислирования таллия во всех случаях является $Tl_2O_{3(к)}$. В то же время, из сопоставления данных по давлению пара исходных металлов и сплава кадмия с 2,0 мас. % (1,11 ат%) Tl и образующихся соединений (табл. 3.5) можно заключить, что давление $Tl_2O_{(к)}$ [14] сопоставимо с давлением пара рафинируемого металла – кадмия.

Таблица 3.5. Давление пара веществ, образующих систему, при оксидировании таллия

Вещество	Давление пара (Па) при температуре:	
	673 К	900 К
Cd	179,8	16731
Tl	$2,30 \cdot 10^{-3}$	3,29
Cd+ 2,0 ат.% Tl	$2,28 \cdot 10^{-4}$	0,188
Tl ₂ O _(т)	15,21	1096,4
Tl ₂ O _{3(т)}	2,48	400,3

Следовательно, в реальных неравновесных условиях возможен сдвиг равновесия в сторону образования Tl₂O_(к), его перевод в паровую фазу и понижение качества конденсата кадмия. Перевод растворенного таллия в паровую фазу крайне незначителен и не играет роли в технологическом процессе.

Таким образом, примесь таллия в кадмии не взаимодействует с диоксидом углерода в вакууме. С остаточным кислородом образует оксиды, в том числе, и высшие. Причем оксид одновалентного таллия имеет давление пара, сопоставимое с давлением пара кадмия, то есть возможен переход его в паровую фазу и рафинированный металл, что может вызвать технологические затруднения. В этой связи необходима организация дистилляционного процесса с минимизацией контакта паров рафинируемого металла с оксидантами, поступающими через неплотности аппаратуры.

3.3 Оксидирование примеси цинка

При термодинамическом анализе учитывали равновесие между Zn_(т,ж), (Zn)- раствором в кадмии, Zn_(п) – паром цинка в равновесной газовой фазе над кадмием, ZnO и Zn(OH)₂, и газовой фазой, состоящей из O₂, H₂O [15]. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.6.

Численные значения активности цинка и давления пара цинка над сплавом при построении диаграмм введено в константу равновесия. Значения активностей цинка в сплавах с кадмием определены нами [16], энтальпии и энтропии образования жидкого раствора цинка в кадмии, а также термодинамические характеристики цинка в паровой фазе над жидким сплавом указанного состава рассчитаны на основании величин активностей по известным зависимостям.

Таблица 3.6. Константы равновесия реакций оксидирования примеси цинка в кадмии

№ п п	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:		
			400	692,6	900
1	$2\text{Zn}_{(\text{т,ж})} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}_{(\text{т})}$	$1/P_{\text{O}_2}$	185,681	97,013	68,505
2	$2\text{Zn}_{(\text{т,ж})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	181,448	79,605	46,940
3	$\text{ZnO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = \text{Zn}(\text{OH})_2$	$1/P_{\text{H}_2\text{O}}$	-2,942	-9,530	-11,605
4	$2(\text{Zn}) + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}_{(\text{т})}$	$1/(a_{\text{Zn}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	-	102,517	72,672
5	$2(\text{Zn}) + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1/(a_{\text{Zn}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	-	85,143	51,147
6	$2\text{Zn}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}_{(\text{т})}$	$1/(P_{\text{Zn}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	-	128,283	92,831
7	$2\text{Zn}_{(\text{п})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1/(P_{\text{Zn}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	-	11,826	60,680

Оксидирование цинка кислородом и паром воды в кадмиевой губке. Диаграмма парциальных давлений $\text{Zn}_{(\text{т,ж})}$ - O_2 - H_2O приведена на рис. 3.11.

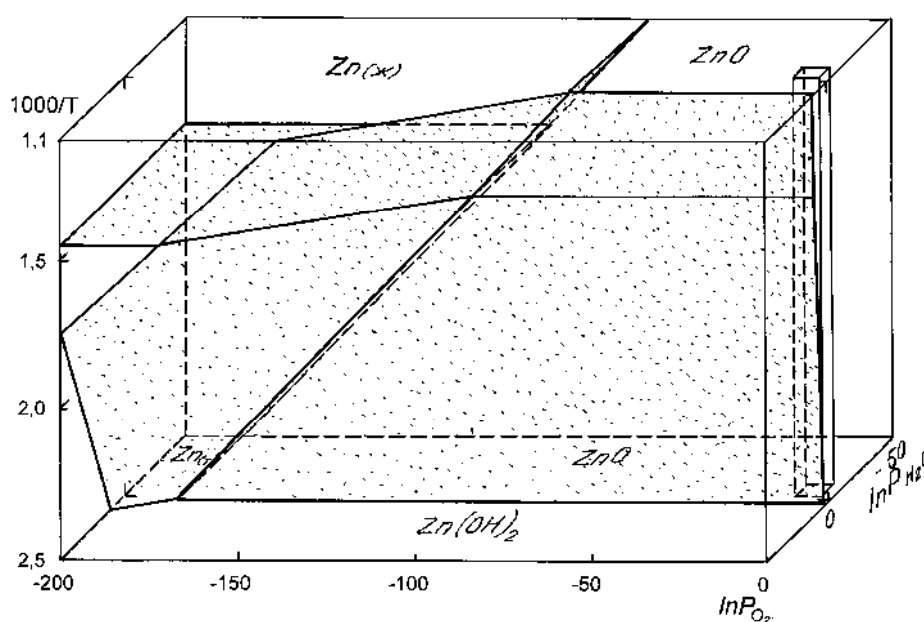


Рис. 3.11. Диаграмма парциальных давлений системы $\text{Zn}_{(\text{т,ж})}$ - O_2 - H_2O

Из диаграммы видно, что при низких давлениях цинк не взаимодействует с паром воды, подобные реакции возможны лишь при избыточных давлениях. В вакууме в интервале 400-900 К единственной термодинамически устойчивой фазой является оксид ZnO . Оксидирование примеси цинка в кадмиевой губке при низких давлениях протекает по схеме: $\text{Zn}_{(\text{т,ж})} \rightarrow \text{ZnO}$. Следует отметить также, что взаимодействие цинка с кислородом возможно при весьма малых парциальных давлениях последнего - $2,2 \cdot 10^{-81}$ атм при 400 К и $1,8 \cdot 10^{-30}$ атм при 900 К.

Оксидирование растворенного в кадмии цинка кислородом и паром воды. Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 3.12.

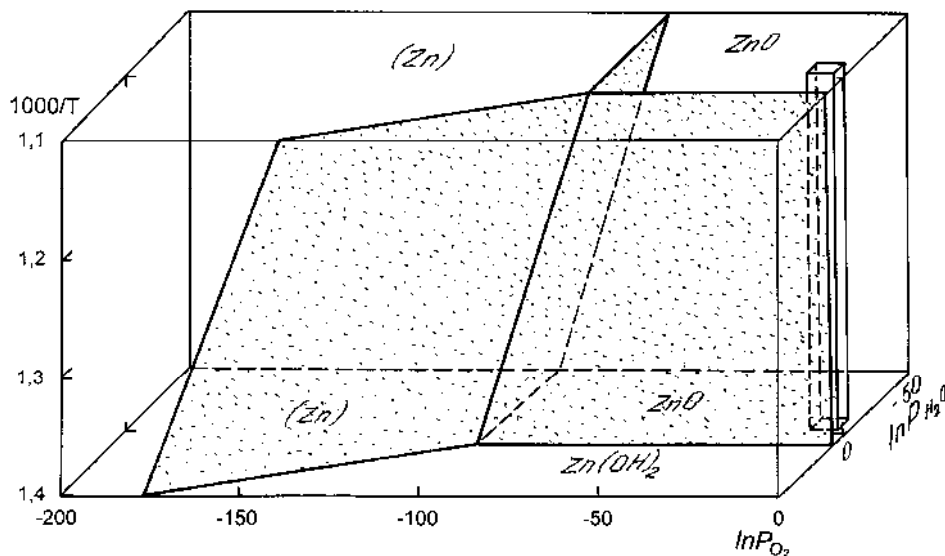


Рис. 3.12. Диаграмма парциальных давлений системы (Zn)-O₂-H₂O

При оксидировании растворенного в кадмии цинка при 692,6 - 900 К происходит образование оксида ZnO. Реакции взаимодействия растворенного цинка с участием пара воды возможны лишь при избыточных давлениях. Последовательность образования фаз в этом случае следующая: (Zn) → ZnO. Оксидирование примеси цинка кислородом и паром воды в паровой фазе. Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 3.13. Здесь, как и в случае с нахождением цинка в кадмиевом порошке и растворенного в кадмии взаимодействие с паром воды при низких давлениях не вероятно.

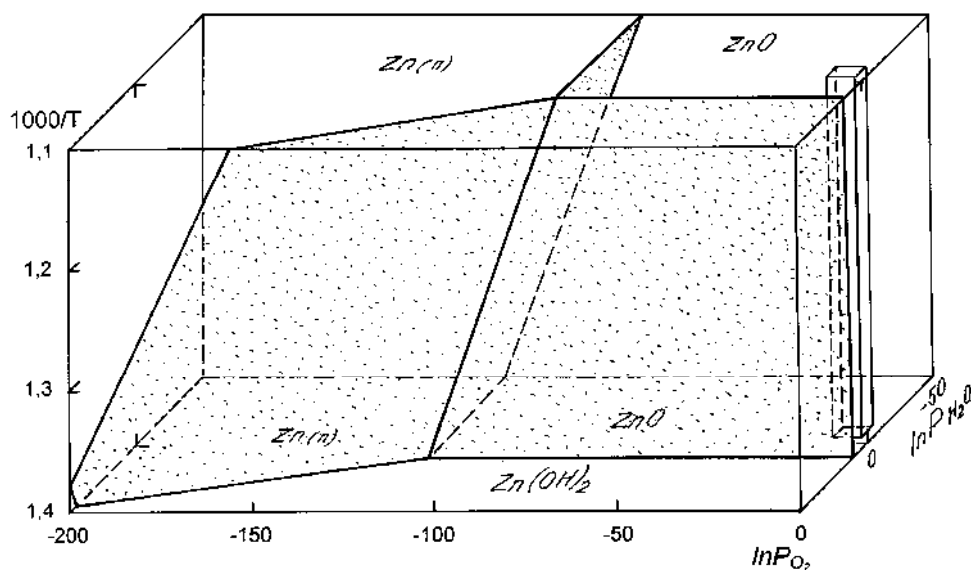


Рис. 3.13. Диаграмма парциальных давлений системы Zn_(n)-O₂-H₂O

При оксидировании пара цинка в равновесной фазе над раствором с кадмием при 692,6-900 К происходит образование оксида ZnO . Последовательность образования фаз в этом случае следующая: $\text{Zn}_{(\text{п})} \rightarrow \text{ZnO}$.

Оксидирование примеси цинка кислородом и диоксидом углерода. В расчетах констант равновесия использованы термодинамические величины, определенные в [16]. Учитывали равновесие между растворенным цинком (Zn), цинком в паровой фазе - $\text{Zn}_{(\text{п})}$, оксидом – $\text{ZnO}_{(\text{к})}$, карбонатом $\text{ZnCO}_{3(\text{к})}$ и газовой фазой, состоящей из O_2 и CO_2 . Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.7 и на рис. 3.14.

Таблица 3.7. Константы равновесия реакций оксидирования примеси цинка в кадмии (2 мас. %; 3,39 ат. %)

№ п/п	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре, К :	
			700	900
1.	$2(\text{Zn}) + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}_{(\text{к})}$	$1/(a_{\text{Zn}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	111,628	83,152
2.	$2(\text{Zn}) + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{ZnCO}_{3(\text{к})}$	$1/(a_{\text{Zn}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	87,508	53,685
3.	$\text{ZnO}_{(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{ZnCO}_{3(\text{к})}$	$1/P_{\text{CO}_2}$	-14,225	-16,899
4.	$2\text{Zn}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}_{(\text{к})}$	$1/(P_{\text{Zn}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	126,609	92,831
5.	$2\text{Zn}_{(\text{п})} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{ZnCO}_{3(\text{к})}$	$1/(P_{\text{Zn}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	108,630	69,501

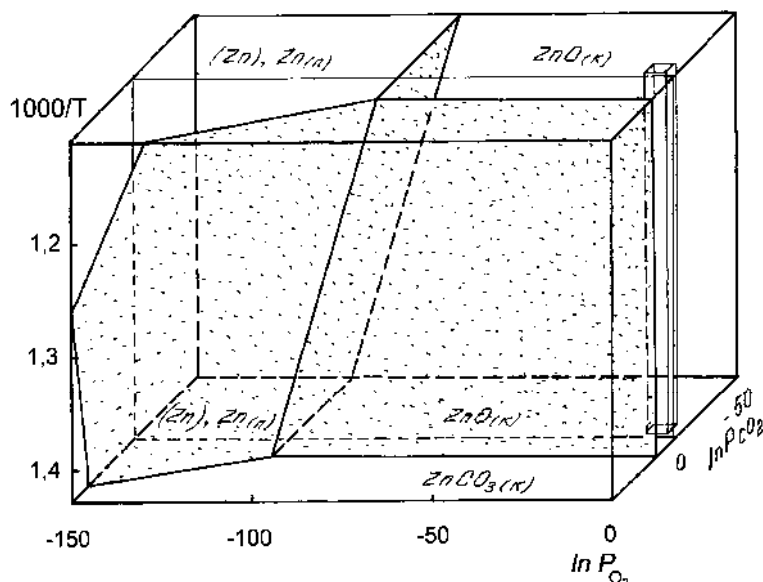


Рис. 3.14. Диаграмма парциальных давлений $(\text{Zn}), \text{Zn}_{(\text{п})} - \text{O}_2 - \text{CO}_2$

При оксидировании растворенного в кадмии цинка при 700- 900 К происходит образование оксида $\text{ZnO}_{(\text{к})}$. Реакции взаимодействия растворенного

цинка с участием диоксида углерода возможны лишь при избыточных давлениях. Последовательность образования фаз в этом случае следующая: $(\text{Zn}) \rightarrow \text{ZnO}_{(\kappa)}$.

При окислении пара цинка в равновесной фазе над раствором с кадмием при 700-900 К происходит образование оксида $\text{ZnO}_{(\kappa)}$. Последовательность образования фаз, как и в случае с растворенным цинком, следующая: $\text{Zn}_{(\text{п})} \rightarrow \text{ZnO}_{(\kappa)}$.

Таким образом, в условиях дистилляционного рафинирования кадмия в вакууме растворенный цинк не взаимодействует с паром воды и диоксидом углерода газовой фазы. В условиях сушки кадмиевой губки в вакууме и дистилляционном рафинировании кадмия единственной термодинамически устойчивой фазой является ZnO . Процесс окисления цинка возможен при весьма малых парциальных давлениях кислорода: $2,2 \cdot 10^{-81}$ атм при 400 К при сушке кадмиевой губки; $3,0 \cdot 10^{-45}$ атм при 692,6 К при дистилляции кадмия, в котором растворено 2,0 мас. % цинка; $1,9 \cdot 10^{-56}$ атм при 692,6 К в равновесной паровой фазе над указанным раствором. Переход оксида цинка в паровую фазу маловероятен вследствие крайне малой величины его давления пара: суммарное давление пара над оксидом составляет $1,31 \cdot 10^{-29}$ Па при 400 К и $9,51 \cdot 10^{-7}$ Па при 900 К [17].

3.4 Окисление примеси свинца в кадмии

При исследовании учитывали равновесие между $\text{Pb}_{(\text{т,ж})}$, (Pb) - раствором свинца в кадмии, $\text{Pb}_{(\text{п})}$ – свинцом в равновесной паровой фазе над кадмием, PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 и газовой фазой, состоящей из O_2 и H_2O [18] или O_2 и CO_2 .

Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз (O_2 и H_2O), выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Константы равновесия реакций окисления примеси свинца в кадмии

№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:		
			400	600	900
1	2	3	4	5	6
1	$2\text{Pb}_{(\text{т,ж})} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}_{(\text{т})}$	$1/P_{\text{O}_2}$	106,957	63,284	33,533
2	$6\text{PbO}_{(\text{т})} + \text{O}_2 = 2\text{Pb}_3\text{O}_{4(\text{т})}$	$1/P_{\text{O}_2}$	26,349	9,987	-0,920
3	$\text{Pb}_3\text{O}_{4(\text{т})} + \text{O}_2 = 3\text{PbO}_{2(\text{т})}$	$1/P_{\text{O}_2}$	6,539	-3,123	-9,564
4	$\text{PbO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = \text{Pb}(\text{OH})_{2(\kappa)}$	$1/P_{\text{H}_2\text{O}}$	-3,607	-9,150	-12,845
5	$2\text{Pb}_3\text{O}_{4(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 6\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$	$P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}^6$	-47,834	-64,869	-76,226
6	$2\text{PbO}_{2(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$	$P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2$	-20,453	-19,642	-19,100

Продолжение табл. 3.8					
1	2	3	4	5	6
7	$2\text{Pb}_{(\text{тв,ж})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1/(\text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	99,773	45,006	7,857
8	$2(\text{Pb}) + \text{O}_2 = 2 \text{PbO}_{(\text{тв})}$	$1/(a_{\text{Pb}}^2 \cdot \text{P}_{\text{O}_2})$	-	71,962	42,032
9	$2(\text{Pb}) + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	$1/(a_{\text{Pb}}^2 \cdot \text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	-	53,648	16,342
10	$2\text{Pb}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2 \text{PbO}_{(\text{т})}$	$1/(\text{P}_{\text{Pb}}^2 \cdot \text{P}_{\text{O}_2})$	-	137,559	84,798
11	$2\text{Pb}_{(\text{п})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} = 2\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	$1/(\text{P}_{\text{Pb}}^2 \cdot \text{P}_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	-	119,245	59,108

Окислирование свинца кислородом и паром воды в кадмиевой губке. Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 3.15.

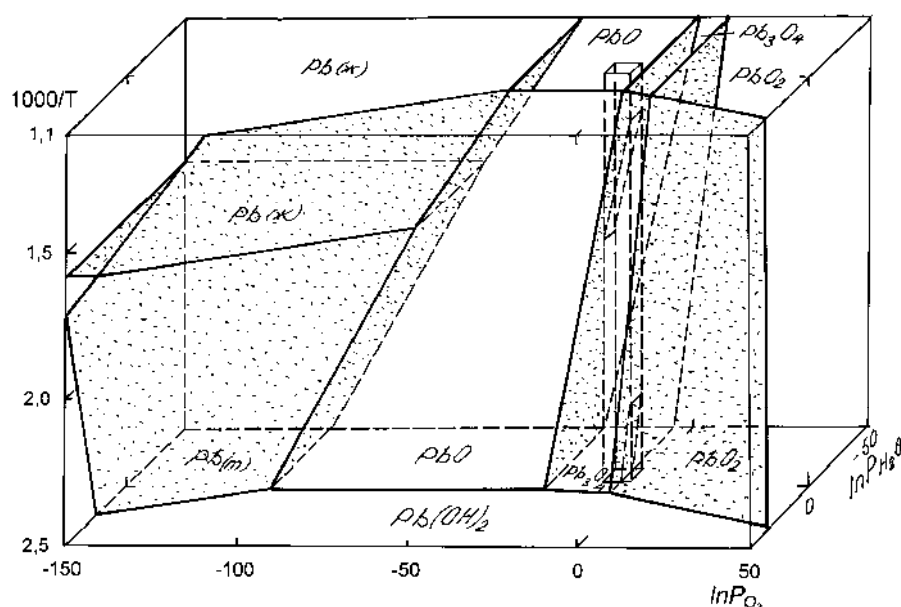


Рис. 3.15. Диаграмма парциальных давлений системы $\text{Pb}_{(\text{т,ж})}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$

Из диаграммы видно, что в условиях вакуумтермической переработки свинец не взаимодействует с паром воды, подобные реакции возможны лишь при избыточных давлениях последнего. При 400 К в этих условиях термодинамически устойчивыми фазами являются Pb_3O_4 (при меньшем давлении) и PbO_2 . При температуре плавления свинца 600 К устойчивыми являются PbO (при меньшем давлении) и Pb_3O_4 . При 900 К единственная термодинамически устойчивая фаза представлена PbO . Окислирование примеси свинца в кадмиевой губке при низких давлениях протекает по схемам: $\text{Pb}_{(\text{т,ж})} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$ при 400 К; $\text{Pb}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$ при 600 К и $\text{Pb}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{PbO}$ при 900 К.

Окислирование растворенного в кадмии свинца кислородом и паром воды. Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 3.16.

При окислировании растворенного в кадмии свинца при 600 К происходит образование оксида PbO (при меньшем давлении) и Pb_3O_4 , при 900 К термодинамически стабильной фазой является PbO . Реакции взаимодействия растворенного свинца с участием пара воды возможны лишь при избыточных да-

лениях. Последовательность образования фаз в этом случае следующая: $(\text{Pb}) \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$ при 600 К и $(\text{Pb}) \rightarrow \text{PbO}$ при 900 К.

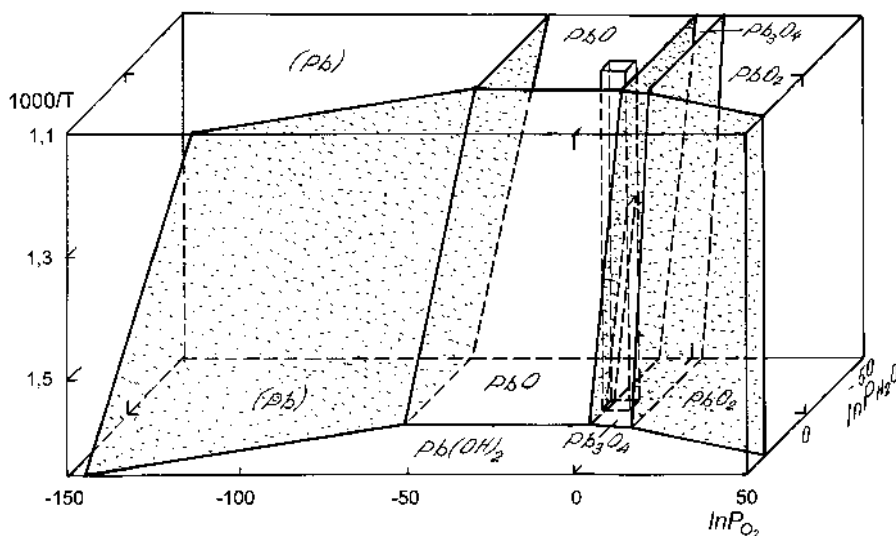


Рис. 3.16. Диаграмма парциальных давлений системы $(\text{Pb})\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$

Оксидирование примеси свинца кислородом и паром воды в паровой фазе. Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 3.17. Здесь, как и в случае с нахождением свинца в кадмиевом порошке и растворенного в кадмии, взаимодействие с паром воды при низких давлениях не вероятно.

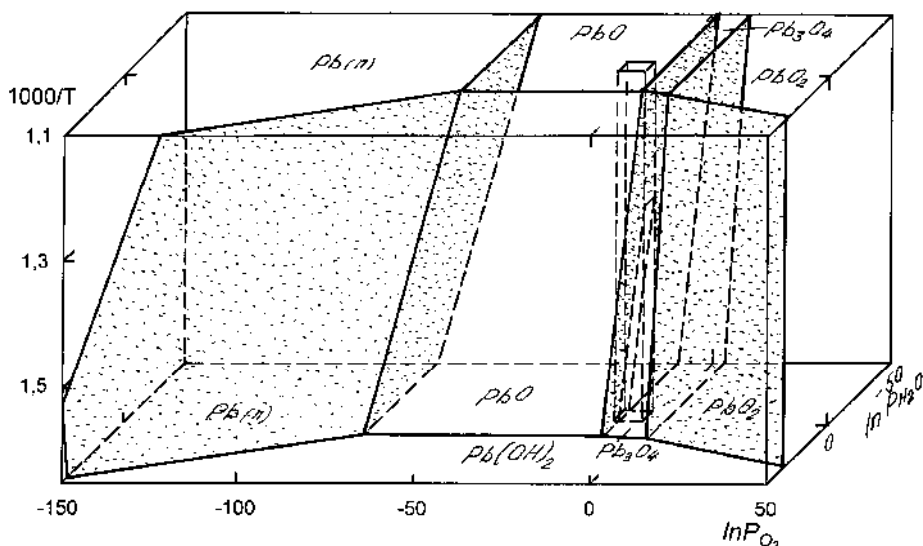


Рис. 3.17. Диаграмма парциальных давлений системы $\text{Pb}_{(n)}\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$

При оксидировании пара свинца в равновесной фазе над раствором с кадмием при 600 К происходит образование оксида PbO и преимущественно Pb_3O_4 , и PbO при 900 К. Последовательность образования фаз в этом случае следующая: $\text{Pb}_{(n)} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$ при 600 К и $\text{Pb}_{(n)} \rightarrow \text{PbO}$ при 900 К.

Оксидирование примеси свинца кислородом и диоксидом углерода в конденсированной и паровой фазах. При исследовании учитывали равновесие ме-

жду (Pb)- раствором свинца в кадмии, $Pb_{(п)}$ – свинцом в равновесной паровой фазе над кадмием, $PbO_{(к)}$, $Pb_3O_{4(к)}$, $PbO_{2(к)}$, $PbCO_3$ и газовой фазой, состоящей из O_2 , CO_2 . Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9. Константы равновесия реакций оксидирования примеси свинца в кадмии (1,0 мас. %, 0,55 ат. %)

№ п/п	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре, К :	
			700	900
1.	$2(Pb)+O_2=2PbO_{(к)}$	$1/(a_{Pb}^2 \cdot P_{O_2})$	59,220	42,029
2.	$6PbO_{(к)}+O_2=2Pb_3O_{4(к)}$	$1/P_{O_2}$	5,316	-0,917
3.	$Pb_3O_{4(к)}+O_2=3PbO_{2(к)}$	$1/P_{O_2}$	-5,880	-9,561
4.	$PbO_{(к)}+CO_2=PbCO_{3(к)}$	$1/P_{CO_2}$	-2,900	-6,268
5.	$2Pb_3O_{4(к)}+6CO_2=6PbCO_{3(к)}+O_2$	$P_{O_2}/P_{CO_2}^6$	-23,006	-36,977
6.	$2PbO_{2(к)}+2CO_2=2PbCO_{3(к)}+O_2$	$P_{O_2}/P_{CO_2}^2$	-3,749	-5,952
7.	$2(Pb)+O_2+2CO_2=2PbCO_{3(к)}$	$1/(a_{Pb}^2 \cdot P_{O_2} \cdot P_{CO_2}^2)$	53,419	29,494
8.	$2Pb_{(п)}+O_2=2PbO_{(к)}$	$1/(P_{Pb}^2 \cdot P_{O_2})$	107,811	77,043
9.	$2Pb_{(п)}+O_2+2CO_2=2PbCO_{3(к)}$	$1/(P_{Pb}^2 \cdot P_{O_2} \cdot P_{CO_2}^2)$	102,010	64,507

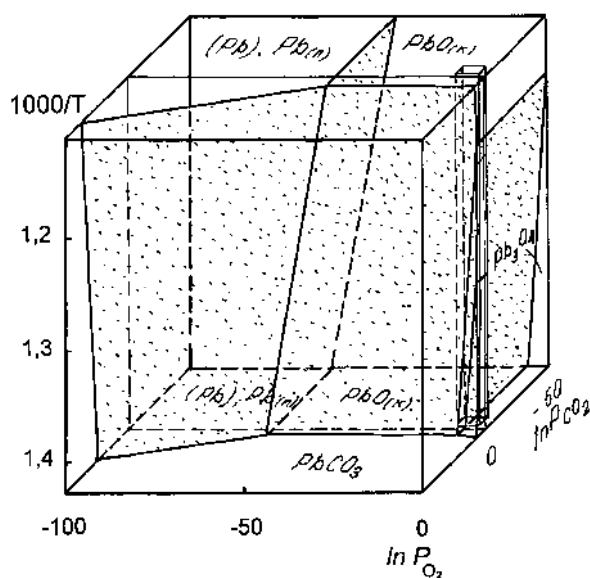


Рис. 3.18. Диаграмма парциальных давлений (Pb), $Pb_{(п)}$ - O_2 - CO_2

Диаграммы парциальных давлений (Pb)- O_2 - CO_2 и $Pb_{(п)}$ - O_2 - CO_2 в пределах ошибки в расчетах совпадают. Совмещенная диаграмма парциальных давлений для растворенного свинца и парообразного свинца при указанном содержании его в растворе приведена на рис. 3.18.

Из диаграммы видно, что в условиях вакуумтермической переработки растворенный свинец и свинец в паровой фазе не взаимодействует с диоксидом углерода, подобные реакции возможны лишь при избыточных давлениях последнего. При температурах 700-790 К оксидирование свинца в обоих случаях протекает по схеме

$(Pb), Pb_{(п)} \rightarrow PbO_{(к)} \rightarrow Pb_3O_{4(к)}$. В указанном интервале температур и давлений существуют в равновесии фазы $PbO_{(к)}$ и $Pb_3O_{4(к)}$. При повышении температуры более 790 К в условиях дистилляционного рафинирования кадмия единственной устойчивой фазой является оксид двухвалентного свинца - $PbO_{(к)}$.

Таким образом, в условиях дистилляционного рафинирования кадмия в вакууме растворенный свинец не взаимодействует с паром воды и диоксидом углерода газовой фазы. Термодинамически устойчивыми в условиях сушки кадмиевой губки в вакууме являются Pb_3O_4 и PbO_2 . При дистилляционном рафинировании кадмия растворенный свинец и свинец в паровой фазе взаимодействуют с образованием PbO и Pb_3O_4 при более низких температурах и с образованием PbO при повышении до 900 К. Переход свинца в виде оксида в паровую фазу маловероятен, так как высшие оксиды при испарении диссоциируют на PbO и кислород, а суммарное давление пара оксида свинца составляет $1,02 \cdot 10^{-20}$ Па при 400 К и $5,10 \cdot 10^{-20}$ Па при 900 К [17]. Вместе с тем оксиды при весьма малом содержании их в газовой фазе вследствие увлечения паровым потоком будут вынесены в конденсатор и, высаживаясь при конденсации пара на стенках оборудования, могут создать в случае накопления осложнения при выпуске жидких продуктов переработки.

3.5 Оксидирование примеси меди в кадмии

Оксидирование примеси меди кислородом и паром воды. При построении диаграмм учитывали равновесие между медью в кадмиевой губке, (Cu) - раствором меди в кадмии, $Cu_{(п)}$ – медью в равновесной паровой фазе над кадмием, Cu_2O , CuO , $CuOH$, $Cu(OH)_2$, и паровой фазой, состоящей из O_2 , H_2O [19]. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10. Константы равновесия реакций оксидирования примеси меди в кадмии

№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:		
			400	593	900
1	$4Cu_{(т)} + O_2 = 2Cu_2O_{(т)}$	$1/P_{O_2}$	82,214	49,567	26,486
2	$2Cu_2O_{(т)} + O_2 = 4CuO_{(т)}$	$1/P_{O_2}$	60,146	32,000	12,103
3	$CuO_{(т)} + H_2O_{(п)} = Cu(OH)_{2(к)}$	$1/P_{H_2O}$	-2,837	-7,893	-11,467
4	$2Cu_{(т)} + O_2 + 2H_2O_{(п)} = 2Cu(OH)_{2(к)}$	$1/(P_{O_2} \cdot P_{H_2O}^2)$	65,536	25,029	-3,608
5	$2Cu_2O + O_2 + 4H_2O_{(п)} = 4Cu(OH)_{2(к)}$	$1/(P_{O_2} \cdot P_{H_2O}^4)$	48,797	0,429	-33,765
6	$4(Cu) + O_2 = 2Cu_2O_{(т)}$	$1/(a_{Cu}^4 \cdot P_{O_2})$	-	-24,994	-25,537
7	$2(Cu) + O_2 + 2H_2O_{(п)} = 2Cu(OH)_{2(к)}$	$1/(a_{Cu}^2 \cdot P_{O_2} \cdot P_{H_2O}^2)$	-	-12,282	-29,651
8	$4Cu_{(п)} + O_2 = 2Cu_2O_{(т)}$	$1/(P_{Cu}^4 \cdot P_{O_2})$	-	354,707	223,626
9	$2Cu_{(п)} + O_2 + 2H_2O_{(п)} = 2Cu(OH)_{2(к)}$	$1/(P_{Cu}^2 \cdot P_{O_2} \cdot P_{H_2O}^2)$	-	177,568	94,930

Оксидирование меди кислородом и паром воды в кадмиевой губке. Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 3.19.

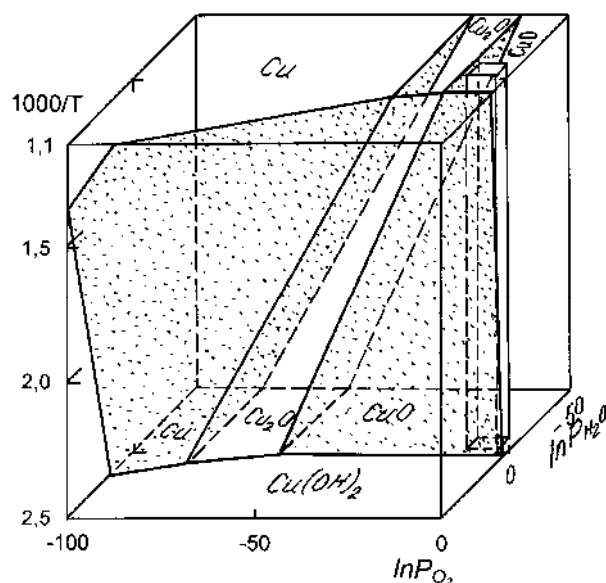


Рис. 3.19. Диаграмма парциальных давлений $\text{Cu}_{(\text{TB})}\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$

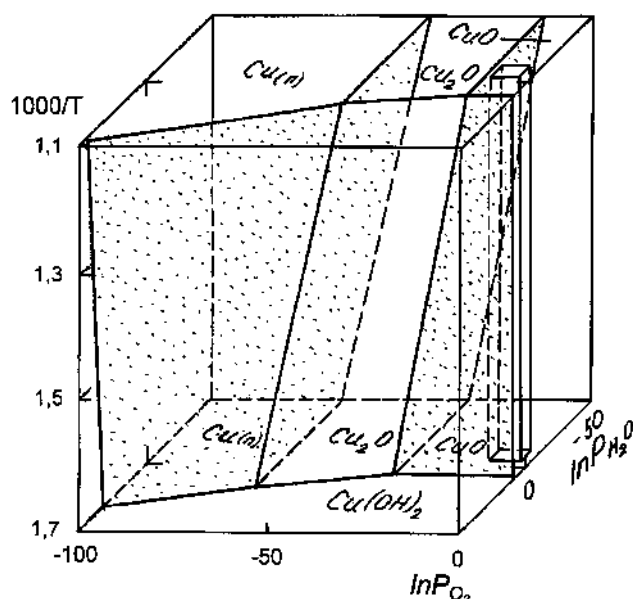


Рис. 3.20. Диаграмма парциальных давлений $\text{Cu}_{(\text{n})}\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$

меди, взаимодействие возможно лишь при избыточных давлениях. Термодинамически устойчивой фазой при дистилляции кадмия является оксид двухвалентной меди CuO . Оксидирование меди в паровой фазе при низких давлениях протекает по схеме: $\text{Cu}_{(\text{n})} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$.

Оксидирование меди кислородом и диоксидом углерода в конденсированной и паровой фазах. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.11.

Видно, что в условиях вакуум-термической переработки медь не взаимодействует с паром воды, подобные реакции возможны лишь при избыточных давлениях последнего. При 400-900 К в этих условиях термодинамически устойчивой фазой является CuO . Оксидирование примеси меди в кадмиевой губке при низких давлениях протекает по схеме: $\text{Cu}_{(\text{T})} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$.

При построении диаграммы парциальных давлений системы $(\text{Cu})\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ для указанного выше температурного интервала было установлено, что реакции оксидирования растворенной меди, как кислородом воздуха, так и паром воды протекают при весьма больших избыточных давлениях, не достижимых в реальных условиях. В этой связи указанная диаграмма здесь не приведена.

Оксидирование меди кислородом и паром воды в паровой фазе (рис. 3.20). Из рис. 3.20. видно, что пар воды при давлениях менее одной атмосферы не принимает участия в оксидировании паровообразной

Таблица 3.11. Константы равновесия реакций оксидирования примеси меди в кадмии (0,5 мас. %, 0,88 ат.%)

№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре:	
			700 К	900 К
1	$4(\text{Cu}) + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(к)}$	$1/(a_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{O}_2})$	-25,238	-25,537
2	$2\text{Cu}_2\text{O}_{(к)} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}_{(к)}$	$1/P_{\text{O}_2}$	23,084	12,103
3	$2(\text{Cu}) + \text{O}_2 = 2\text{CuO}_{(к)}$	$1/(a_{\text{Cu}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	-1,078	-6,719
4	$4(\text{Cu}) + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Cu}_2\text{CO}_3_{(к)}$	$1/(a_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	-82,268	-86,339
5	$2(\text{Cu}) + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{CuCO}_3_{(к)}$	$1/(a_{\text{Cu}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	-26,143	-35,269
6	$\text{Cu}_2\text{O}_{(к)} + \text{CO}_2 = \text{Cu}_2\text{CO}_3_{(к)}$	$1/P_{\text{CO}_2}$	-46,283	-48,168
7	$\text{CuO}_{(к)} + \text{CO}_2 = \text{CuCO}_3_{(к)}$	$1/P_{\text{CO}_2}$	-12,533	-14,275
8	$2\text{Cu}_2\text{O}_{(к)} + \text{O}_2 + 4\text{CO}_2 = 4\text{CuCO}_3_{(к)}$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^4)$	-27,043	-44,995
9	$4\text{Cu}_{(п)} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(к)}$	$1/(P_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{O}_2})$	295,968	223,626
10	$2\text{Cu}_{(п)} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}_{(к)}$	$1/(P_{\text{Cu}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	159,526	117,865
11	$4\text{Cu}_{(п)} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Cu}_2\text{CO}_3_{(к)}$	$1/(P_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	254,821	179,872
12	$2\text{Cu}_{(п)} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{CuCO}_3_{(к)}$	$1/(P_{\text{Cu}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	134,460	89,313

Диаграммы парциальных давлений для растворенной меди и парообразной меди при указанном содержании ее в растворе приведены на рис. 3.21.

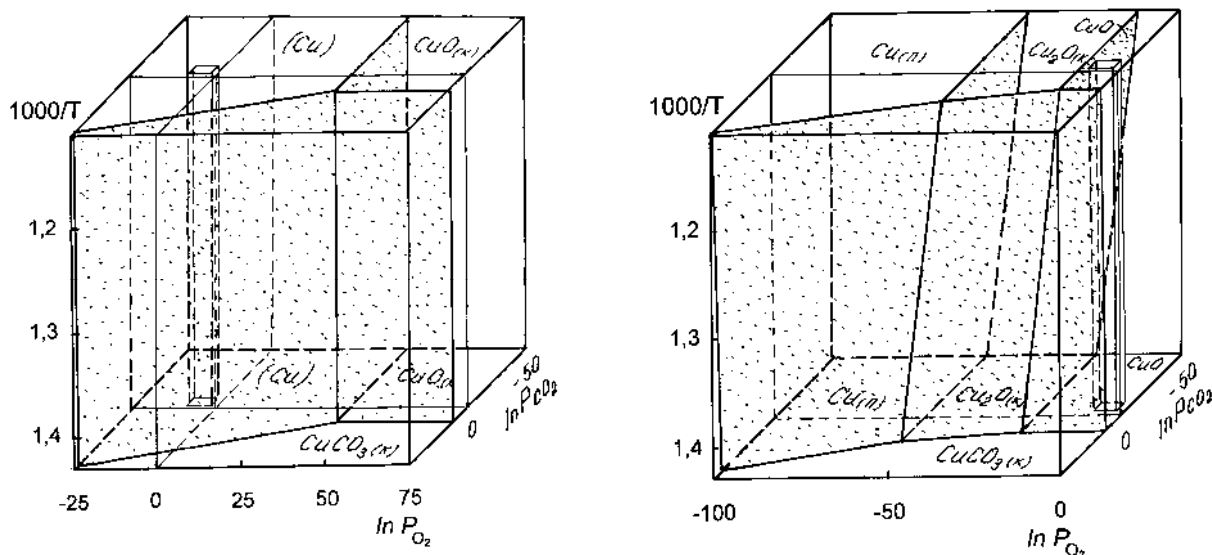


Рис. 3.21. Диаграмма парциальных давлений (Cu)-O₂-CO₂ и Cu_(п)-O₂-CO₂

Анализируя диаграммы на рис. 3.21, можно заключить, что при 700-900 К примесь меди не взаимодействует с кислородом в условиях процесса рафинирования кадмия. Медь в паровой фазе взаимодействует с кислородом по схеме $\text{Cu}_{(п)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_{(к)} \rightarrow \text{CuO}_{(к)}$, причем устойчивой фазой в условиях техноло-

гического процесса в этом случае является оксид двухвалентной меди $\text{CuO}_{(к)}$. Учитывая весьма низкое давление пара меди над жидкими растворами с кадмием $7,47 \cdot 10^{-22}$ - $2,21 \cdot 10^{-15}$ Па ($7,37 \cdot 10^{-27}$ - $2,18 \cdot 10^{-20}$ атм.), влияние оксида меди на процесс будет малозначительным.

Из изложенного вытекает следующее: в условиях дистилляционного рафинирования кадмия в вакууме медь в кадмиевой губке не взаимодействует с паром воды и диоксидом углерода газовой фазы. Термодинамически устойчивым в условиях сушки в вакууме является CuO . При дистилляционном рафинировании кадмия растворенная медь не взаимодействует с компонентами газовой фазы. Медь в паровой фазе над раствором с кадмием взаимодействует с остаточным кислородом с образованием CuO . Переход меди в виде оксида в паровую фазу маловероятен вследствие очень низкого суммарного давления пара $1,34 \cdot 10^{-32}$ Па при 400 К и $9,72 \cdot 10^{-8}$ Па при 900 К [17]. Это предполагает отсутствие затруднений при очистке от меди в процессе рафинирования кадмия дистилляцией.

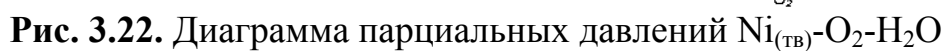
3.6 Оксидирование примеси никеля в кадмии

Оксидирование примеси никеля в губке кислородом и паром воды. Учтено равновесие между $\text{Ni}_{(тв)}$ –примесью никеля в кадмиевой губке, (Ni) - раствором никеля в кадмии, $\text{Ni}_{(п)}$ – никеля в равновесной паровой фазе над кадмием, NiO , Ni_2O_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$ и паровой фазой, состоящей из O_2 , H_2O . Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.12.

Таблица 3.12. Константы равновесия реакций оксидирования примеси никеля в кадмии

№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:		
			400	593	900
1	$4\text{Ni}_{(т)} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}_{(т)}$	$1/P_{\text{O}_2}$	121,464	74,549	41,381
2	$\text{NiO}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(п)} = \text{Ni}(\text{OH})_{2(к)}$	$1/P_{\text{H}_2\text{O}}$	-0,621	-6,185	-10,119
3	$2\text{Ni}_{(т)} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(п)} = 2\text{Ni}(\text{OH})_{2(к)}$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	120,223	62,179	21,143
4	$2(\text{Ni}) + \text{O}_2 = 2\text{NiO}_{(т)}$	$1/(a_{\text{Ni}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	-	36,434	14,535
5	$2(\text{Ni}) + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(п)} = 2\text{Ni}(\text{OH})_{2(к)}$	$1/(a_{\text{Ni}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	-	24,060	-5,703
6	$2\text{Ni}_{(п)} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}_{(т)}$	$1/(P_{\text{Ni}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	-	254,678	156,666
7	$2\text{Ni}_{(п)} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(п)} = 2\text{Ni}(\text{OH})_{2(к)}$	$1/(P_{\text{Ni}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2)$	-	242,308	136,428

Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 3.22.



Оксидирование растворенного в кадмии никеля кислородом и паром воды (рис. 3.23).



Оксидирование никеля кислородом и паром воды в паровой. Диаграмма парциальных давлений $\text{Ni}_{(\text{п})}\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, построенная для случая перехода никеля в равновесную паровую фазу, приведена на рис. 3.24.

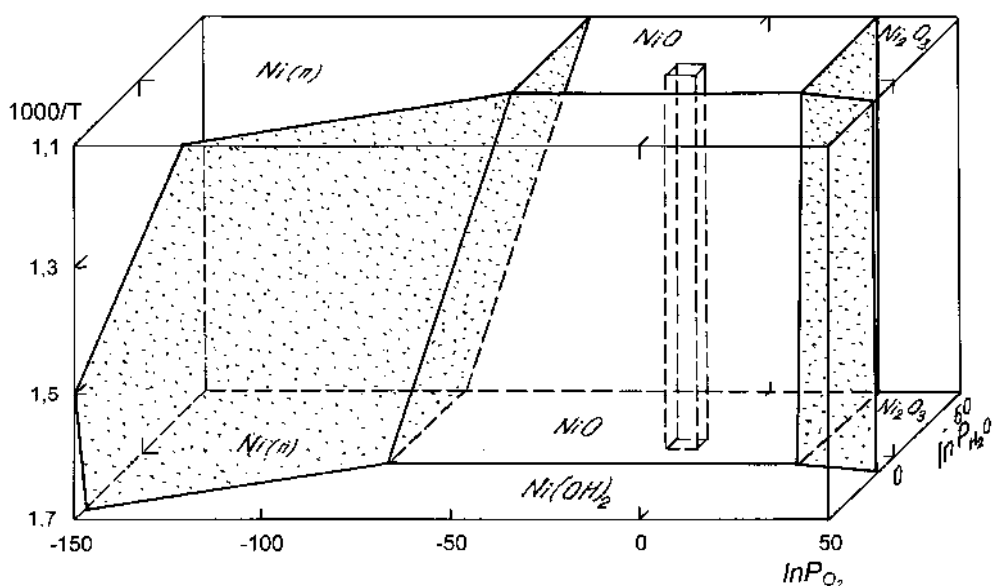


Рис. 3.24. Диаграмма парциальных давлений системы $\text{Ni}_{(\text{n})}\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$

Из диаграммы следует: при переходе никеля в равновесную паровую фазу над сплавом с кадмием термодинамически устойчивым соединением является оксид двухвалентного никеля, реакция в присутствии кислорода протекает по схеме: $\text{Ni}_{(\text{n})} \rightarrow \text{NiO}$. Пар воды в реакциях оксидирования при давлении, менее атмосферного, участия не принимает.

Оксидирование примеси никеля кислородом и диоксидом углерода. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.13.

Таблица 3.13. Константы равновесия реакций оксидирования примеси никеля в кадмии (0,5 мас. %, 0,95 ат.%)

№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре:	
			700 К	900 К
1	$2(\text{Ni}) + \text{O}_2 = 2 \text{NiO}_{(\text{к})}$	$1/(a_{\text{Ni}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})$	23,398	14,516
2	$4\text{NiO}_{(\text{к})} + \text{O}_2 = 2\text{Ni}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	$1/P_{\text{O}_2}$	-29,507	-29,906
3	$2(\text{Ni}) + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{NiCO}_{3(\text{к})}$	$1/(a_{\text{Ni}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	2,886	-10,287
4	$\text{NiO}_{(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{NiCO}_{3(\text{к})}$	$1/P_{\text{CO}_2}$	-10,258	-12,404
5	$2\text{Ni}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 4\text{CO}_2 = 4\text{NiCO}_{3(\text{к})} + \text{O}_2$	$P_{\text{O}_2} / P_{\text{CO}_2}^4$	-10,928	-19,057
6	$2\text{Ni}_{(\text{n})} + \text{O}_2 = 2 \text{NiO}_{(\text{к})}$	$1/(P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{Ni}}^2)$	190,926	133,629
7	$2\text{Ni}_{(\text{n})} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{NiCO}_{3(\text{к})}$	$1/(P_{\text{Ni}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	170,414	108,826

Диаграммы парциальных давлений для растворенного никеля и парообразного никеля при указанном содержании его в кадмии приведены на рис. 3.25 и 3.26.

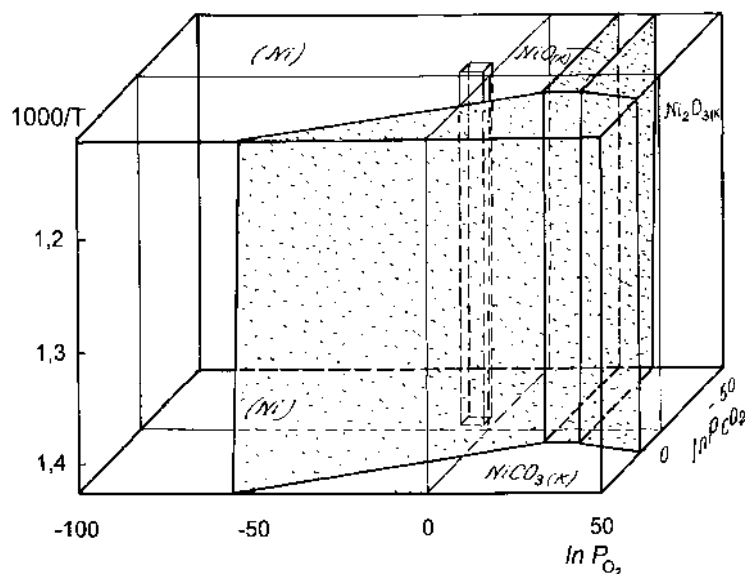


Рис. 3.25. Диаграмма парциальных давлений (Ni)-O₂-CO₂

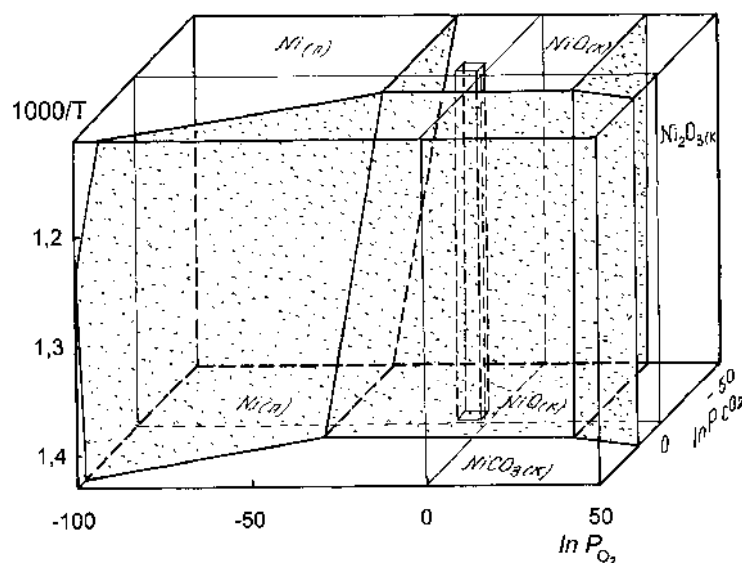


Рис. 3.26. Диаграмма парциальных давлений Ni_(n)-O₂-CO₂

При 700-900 К примесь никеля в жидком кадмии не взаимодействует с кислородом в условиях процесса рафинирования кадмия. Никель в паровой фазе взаимодействует с кислородом по схеме $\text{Ni}_{(n)} \rightarrow \text{NiO}_{(k)} \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_{3(k)}$. Термодинамически устойчивой фазой в условиях технологического процесса в этом случае является оксид двухвалентного никеля $\text{NiO}_{(k)}$. Однако, учитывая весьма низкое давление пара никеля над жидкими растворами с кадмием $1,15 \cdot 10^{-27}$ - $3,37 \cdot 10^{-19}$ Па ($1,13 \cdot 10^{-32}$ - $3,32 \cdot 10^{-24}$ атм.), влияние оксида никеля на процесс будет незначимо. Таким образом, в условиях вакуумного рафинирования кадмия дистилляцией никель не взаимодействует с паром воды и диоксидом углерода,

а растворенный никель - и с кислородом воздуха. В процессе сушки и дистилляции термодинамически устойчивой фазой является оксид двухвалентного никеля. Окисдирование протекает по схеме: $\text{Ni}_{(\text{ТВ})} \rightarrow \text{NiO}$ или $\text{Ni}_{(\text{п})} \rightarrow \text{NiO}$. Переход NiO в паровую фазу не имеет места, так как давление пара его даже при 1000 К составляет $3,12 \cdot 10^{-14}$ Па [17].

3.7 Окисдирование примеси серебра в кадмии

В расчетах констант равновесия использованы термодинамические величины, определенные в [20]. Учитывали равновесие между растворенным серебром (Ag), серебром в паровой фазе - $\text{Ag}_{(\text{п})}$, оксидом - $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{к})}$, карбонатом $\text{Ag}_2\text{CO}_{3(\text{к})}$ и газовой фазой, состоящей из O_2 и CO_2 . Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14. Константы равновесия реакций окисдирования примеси серебра в кадмии (0,5 мас. %, 0,52 ат.%)

№ пп	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре:	
			700 К	900 К
1	$4(\text{Ag}) + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{к})}$	$1/(a_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{O}_2})$	-38,539	-34,652
2	$\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{Ag}_2\text{CO}_{3(\text{к})}$	$1/P_{\text{CO}_2}$	-6,121	-9,232
3	$4(\text{Ag}) + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Ag}_2\text{CO}_{3(\text{к})}$	$1/(a_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	-50,781	-53,117
4	$4\text{Ag}_{(\text{п})} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{к})}$	$1/(P_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{O}_2})$	141,845	100,173
5	$4\text{Ag}_{(\text{п})} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Ag}_2\text{CO}_{3(\text{к})}$	$1/(P_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}^2)$	129,608	81,712

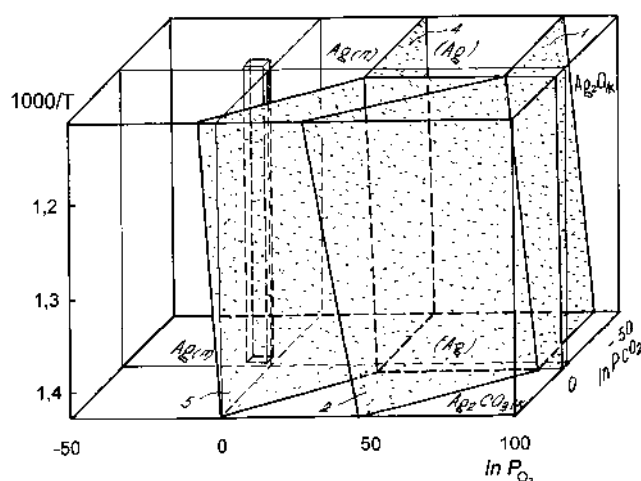


Рис. 3.27. Диаграмма парциальных давлений (Ag), $\text{Ag}_{(\text{п})}$ - O_2 - CO_2 : цифры на плоскостях соответствуют номеру реакции в табл. 3.14

Диаграмма парциальных давлений для растворенного серебра и парообразного серебра при указанном содержании его в растворе приведена на рис. 3.27.

Видно, что примесь серебра в кадмии и в паровой фазе над раствором с кадмием в условиях вакуумного рафинирования кадмия не взаимодействует как с остаточным кислородом, так и с диоксидом углерода. Окисдирование серебра в паровой фазе возможно при больших избыточных давлениях кислорода $5,42 \cdot 10^{21}$ - $1,12 \cdot 10^{20}$ Па ($5,35 \cdot 10^{16}$ - $1,10 \cdot 10^{15}$

атм.). Для протекания реакции оксидирования примеси серебра в жидком кадмии необходимо еще более высокое давление $-1,09 \cdot 10^{45} - 4,23 \cdot 10^{40}$ Па ($1,08 \cdot 10^{40} - 4,18 \cdot 10^{35}$ атм.).

Таким образом, серебро, растворенное в кадмии, в условиях дистилляционного процесса не взаимодействует с кислородом в присутствии диоксида углерода и остается в этих условиях в элементной форме.

3.8 Оксидирование примеси мышьяка

В расчетах констант равновесия использованы термодинамические величины, определенные нами. Учитывали равновесие между растворенным мышьяком (As), мышьяком в паровой фазе - $As_{(п)}$, оксидами - $As_2O_{3(к)}$, $As_2O_{5(к)}$ и газовой фазой, состоящей из O_2 и CO_2 . Поскольку триоксид мышьяка имеет большую величину давления пара учитывали равновесие $As_2O_{3(п)}$ –газовая фаза. Мышьяк не образует солей угольной кислоты. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз, выражение константы равновесия и расчетные величины логарифмов констант приведены в табл. 3.15.

Таблица 3.15. Константы равновесия реакций оксидирования примеси мышьяка в кадмии (0,5 мас. %, 0,75 ат. %)

№ п/п	Реакция	Константа равновесия	Значения $\ln K_p$ при температуре, К :	
			700	900
1.	$4(As) + 3O_2 = 2As_2O_{3(к)}$	$1/(a_{As}^4 \cdot P_{O_2}^3)$	401,564	303,390
2.	$4(As) + 3O_2 = 2As_2O_{3(п)}$	$P_{As_2O_3}^2 / (a_{As}^4 \cdot P_{O_2}^3)$	401,186	308,989
3.	$4(As) + 5O_2 = 2As_2O_{5(к)}$	$1/(a_{As}^4 \cdot P_{O_2}^5)$	180,613	113,733
4.	$As_2O_{3(к)} + O_2 = As_2O_{5(к)}$	$1/P_{O_2}$	-110,476	-94,828
5.	$As_2O_{3(п)} + O_2 = As_2O_{5(к)}$	$1/(P_{O_2} \cdot P_{As_2O_3})$	-110,287	-97,628
6.	$4As_{(п)} + 3O_2 = 2As_2O_{3(к)}$	$1/(P_{As}^4 \cdot P_{O_2}^3)$	498,228	372,465
7.	$4As_{(п)} + 3O_2 = 2As_2O_{3(п)}$	$P_{As_2O_3}^2 / (P_{As}^4 \cdot P_{O_2}^3)$	497,849	378,064
8.	$4As_{(п)} + 5O_2 = 2As_2O_{5(к)}$	$1/(P_{As}^4 \cdot P_{O_2}^5)$	277,276	182,808

Диаграмма парциальных давлений для растворенного мышьяка и парообразного мышьяка приведена на рис. 3.28.

Из диаграммы парциальных давлений видно, что оксидирование растворенного в кадмии мышьяка и мышьяка в паровой фазе над жидкими растворами протекает по схеме: $(As), As_{(п)} \rightarrow As_2O_{3(к)}$. Устойчивой фазой в условиях дистилляционного рафинирования кадмия является триоксид мышьяка. Высший оксид мышьяка не образуется. Константа скорости реакции образования парообразного триоксида мышьяка практически совпадает с образованием триоксида мышьяка в конденсированной фазе. Однако, очень высокое давление пара оксида (84 кПа при 700 К) предопределяет его переход в паровую фа-

зу и загрязнение рафинированного кадмия. В этой связи представляется целесообразным вывод примеси мышьяка из чернового кадмия перед процессом вакуумного рафинирования. Это возможно на этапе подготовки чернового кадмия к загрузке в вакуумный аппарат - при переплавке кадмиевой губки под слоем щелочи.

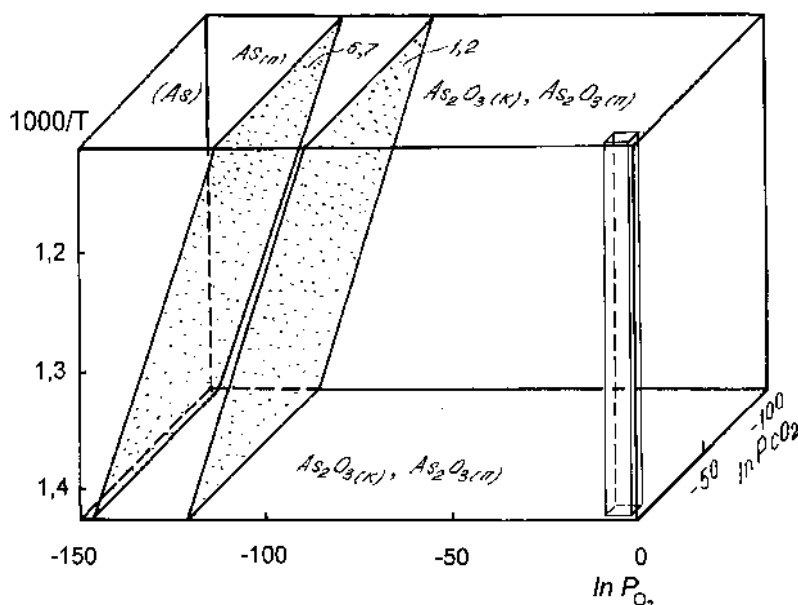


Рис. 3.28. Диаграмма парциальных давлений $(As), As_{(n)} - O_2 - CO_2$: цифры на плоскостях соответствуют номеру реакции в табл. 3.15

Из приведенных выше данных вытекает следующее. В результате исследования процессов взаимодействия кадмия и примесей таллия, цинка, свинца, меди, никеля, серебра и мышьяка, растворенных в кадмии и в паровой фазе над кадмием, а также некоторых из них в кадмиевой губке, выполненного с использованием диаграмм парциальных давлений, с паром воды, диоксидом углерода и кислородом газовой фазы в вакууме установлено, что в условиях дистилляции кадмия при 700-900 К окислирование примесей паром воды и CO_2 не имеет места. Подобное взаимодействие возможно лишь при давлениях, более атмосферного.

В условиях дистилляционного рафинирования кадмий взаимодействует с остаточным кислородом с образованием малолетучего оксида; тугоплавкие примеси никель, медь и серебро, растворенные в кадмии, в условиях дистилляционного процесса не взаимодействуют с кислородом. Никель в паровой фазе взаимодействует с остаточным кислородом с образованием низшего оксида, и медь – высшего оксида. Серебро в этих условиях остается в элементной форме.

Легкоплавкие малолетучие примеси свинца и таллия в кадмии образуют в вакууме с остаточным кислородом оксиды, в том числе, и высшие. Причем если оксиды свинца малолетучи и не оказывают влияния на качество рафини-

рованного кадмия, то оксид одновалентного таллия имеет давление пара сопоставимое с кадмием, то есть, возможен переход его в паровую фазу и рафинированный металл, что может вызвать ухудшение его качества.

Легколетучие примеси – цинк и мышьяк образуют оксиды, в первом случае не летучий и не оказывающий влияние на процесс рафинирования, во втором – весьма летучий, переходящий в паровую фазу.

Сопоставление термодинамических величин образующихся соединений металлов-примесей с условиями переработки черного кадмия вакуумной дистилляцией показало, что перевод оксидов в паровую фазу и понижение качества рафинированного кадмия термодинамически маловероятно вследствие низкого их давления пара. Исключение составляют оксиды одно- и трехвалентного таллия, обладающие давлением, сопоставимым с давлением пара кадмия, и переходящие в паровую фазу, что требует технологических решений при получении марочного металла, и триоксид мышьяка, требующий предварительного удаления перед загрузкой черного кадмия в вакуумный аппарат.

Список использованных источников:

1. Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Абрамов А.С., Володин В.Н. Переработка ртутьсодержащего природного и техногенного сырья при пониженном давлении.- Алматы: Комплекс, 2004. 320 с.
2. Володин В.Н., Исакова Р.А., Нестеров В.Н. О скорости окисления киновари паром воды при пониженном давлении// Изв. АН Каз ССР, сер. хим. 1977. №5. С.14-18.
3. Пашилкин А.С., Спивак М.М., Малкова А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии.- М.: Металлургия, 1984. 160 с.
4. Рузахунова Г.С., Володин В.Н., Акчулакова С.Т. Оксидирование кадмия кислородом и диоксидом углерода в вакууме// Компл. исп. мин. сырья. 2009. №6. С.112-116.
5. Под ред. Зефирова А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ.- М.: Атомиздат, 1965. 460с.
6. Под ред. Глушко В.П. Термодинамические константы веществ. Справочник.- М.: ВИНТИ, 1971. Т.5. 530с.
7. Под ред. Глушко В.П. Термодинамические константы веществ. Справочник.- М.: ВИНТИ, 1970. Т.4, ч.1. 509с.
8. Под ред. Глушко В.П. Термодинамические константы веществ. Справочник.- М.: ВИНТИ, 1972. Т.6, ч.1. 369с.
9. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.- М.: Химия, 1975. 536 с.
10. Воронин И.С., Неверов Л.П., Марчук А.П. и др. Промышленное освоение вакуумного рафинирования кадмия // Процессы цветной металлургии при низких давлениях. - М., Наука. 1983. С. 111-113.
11. Чижииков Д.М. Кадмий. - М.: Наука, 1967. 242с.
12. Френц Г.С. Окисление сульфидов металлов.- М., Наука, 1964. 190 с.
13. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Баянжанова Ш.Т. Термодинамические свойства жидкой и паровой фаз в системе кадмий-таллий // Металлургия XXI века - состояние и стратегия развития. Тр. межд. конф. Алматы, 2006, С.447-450.
14. Бибикина В.И., Василевская И.И. Изучение давления пара окислов рассеянных элементов // Технология. Сб. тр. ГИРедмета.-М. 1959. т.1. 185-201.
15. Баянжанова Ш.Т., Володин В.Н., Храпунов В.Е. Взаимодействие примеси цинка в черном кадмии с кислородом и паром воды при низких давлениях // Металлургия XXI века – состояние и перспективы развития. Тр. межд. конф.,- Алматы, 2006. С.487-491.

16. *Володин В.Н.* Термодинамические свойства жидких растворов и паровой фазы системы кадмий-цинк // Компл. исп. мин. сырья. 2007. № 3. С.75-81.
17. *Куликов И.С.* Термодинамика оксидов.-М.: Металлургия, 1986. 344с.
18. *Володин В.Н., Баянжанова Ш.Т., Храпунов В.Е.* Оксидирование примеси свинца в черновом кадмии кислородом и паром воды в вакууме // Металлургия XXI века – состояние и перспективы развития. Тр. межд. конф.- Алматы, 2006. С.483-487.
19. *Баянжанова Ш.Т., Володин В.Н., Храпунов В.Е.* О взаимодействии примесей меди и никеля в черновом кадмии с составляющими газовой фазы при дистилляции в вакууме // Жидкость на границе раздела фаз - теория и практика. Тр. межд. конф. Караганда, 2006, С.514-519.
20. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др.* Термодинамическое исследование системы серебро-кадмий с определением верхней границы существования жидких сплавов.// Известия ВУЗов, Цветн. металлургия. 2005. №3. С.22-28.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ РАФИНИРОВАНИЯ КАДМИЯ

4.1 Современное состояние процессов рафинирования кадмия и исследований по их совершенствованию

Процесс вакуумного рафинирования кадмия дистилляцией является в настоящее время одним из основных процессов получения марочного металла.

Впервые дистилляционное разделение цинка и кадмия было осуществлено при ректификации цинка на заводе New Jersey zinc Co N.J. (США) в карборундовых колоннах, обогреваемых извне генераторным газом. Процесс проводили в две стадии: на первой цинк отделяли от примесей, имеющих более высокую температур кипения (свинца, железа, меди, олова и др.), с получением конденсата, в котором концентрировался кадмий, на второй - из этого конденсата выделяли фракцию, в которой содержалось 40-45 мас.% кадмия. Последнюю подвергали переработке для извлечения кадмия.

На территории постсоветского пространства проблемами дистилляционного разделения кадмия и цинка занимался Д. М. Чижиков с сотрудниками в начале сороковых годов прошлого столетия [1]. В результате исследований была установлена возможность ректификации сплавов в пределах от 100 % кадмия до 100 % цинка с получением цинка, содержащего не более $2 \cdot 10^{-3}$ мас.% кадмия и пуссьеры с содержанием до 56 мас. % Cd.

Исследования по разработке вакуумной технологии дистилляции кадмия выполнены Котовым Е.И. в начале пятидесятых годов [2,3] прошлого столетия. Автором разработан укрупненный аппарат периодического действия (с загрузкой до 75 кг исходного сплава) и проведены технологические испытания. Установлено, что понижение давления значительно улучшает условия разделения компонентов. При отсутствии в сплаве примеси мышьяка и малом содержании цинка в результате одной операции испарение-конденсация возможно получение кадмиевого конденсата с содержанием 99,996-99,999 мас.% основного металла. При повторной дистилляции получен кадмий 99,9999 мас.%.

Аналогичные результаты по качеству получаемого кадмия, очищенного кристаллизацией и последующей вакуумной дистилляцией, получены авторами исследования [4], контролировавшими степень очистки исходного кадмия, в качестве которого использован электролитически полученный металл, по сопротивлению образцов.

Позднее Волкович А.В. и Комлев Г.А. с сотрудниками [5-7] разработали периодическую и на основании ее испытаний полупромышленную непрерывно действующую установку двухкамерного типа для рафинирования кадмия с выдачей (в последнем случае) жидкого конденсата. В качестве исходных материалов использовали черновой кадмий и кадмиевую губку следующего состава, мас. %: 60-62 кадмия; 8-10 цинка; $(3-4) \cdot 10^{-3}$ никеля; $1 \cdot 10^{-2}$ таллия. Губку предварительно брикетировали при удельном давлении 3 т/см^2 . Процесс вели при температуре в испарителе 440-460°C, в конденсаторе 340-350°C, давлении 13,3 Па. В результате однократной дистилляции получен металл, содержащий, мас. %: $(10-2) \cdot 10^{-4}$ никеля; $1 \cdot 10^{-3}$ меди; менее $1 \cdot 10^{-2}$ свинца; менее $1 \cdot 10^{-3}$ таллия;

$2 \cdot 10^{-3}$ цинка. Основную очистку от цинка проводили гидроксидом натрия при плавке исходного материала в питающем котле. Содержание кадмия в марочном металле, полученном в полупромышленных условиях на установке непрерывного действия, колебалось в пределах 99,97-99,99 мас.%. При дистилляции кадмия из брикетов также получен металл марки Кд0. В итоге авторами показана техническая возможность получения металла марки Кд0 и более чистого из кадмиевой губки дистилляцией при 450-470 °С, давлении 4-16 Па и удельной производительности 2,9-10,6 т/(м²·сут).

Одновременно с этими работами появились исследования, имеющие целью использование процесса ректификации кадмия в вакууме в колоннах с тарелками барботажного типа, подтвердившие возможность реализации подобного процесса [8].

В середине шестидесятых годов в Институте металлургии и обогащения АН Каз ССР (ИМиО) начались интенсивные исследования по созданию непрерывного процесса рафинирования кадмия вакуумной дистилляцией в колоннах тарельчатого типа [9-13]. Лабораторные исследования непрерывного процесса в разработанном тарельчатом вакуумном аппарате [10,11], проведенные с черновым кадмием, имеющим в своем составе, мас. %: 0,11 свинца; $8 \cdot 10^{-3}$ меди; $6 \cdot 10^{-3}$ таллия; остальные примеси по $1 \cdot 10^{-3}$ каждая, дали положительные результаты.

Ведение процесса дистилляции кадмия при 400-450 °С и давлении 7-20 Па (0,05-0,15 мм рт.ст.) позволило получить металл с содержанием 99,999 мас.% основного элемента при извлечении в него 85-90 % Cd. Остаток от дистилляции, выход которого колебался в пределах 10-15% от исходного черного кадмия, мог быть переработан повторной дистилляцией с получением металла чистотой 99,9 мас.% Cd.

Изучением распределения примесей [12] между жидкими сплавами и паровой фазой было установлено, что разделение сплавов кадмий-свинец с концентрацией до 40 мас.% Pb возможно с получением конденсата, имеющего в своем составе 99,9 мас.% Cd, в то время как разделение сплавов кадмий-цинк возможно лишь многократной дистилляцией.

Последующие технологические исследования по вакуумдистилляционной переработке остатка непрерывного процесса рафинирования кадмия [13] показали возможность получения из него кадмия чистотой 99,99 мас.% при извлечении в него до 74 % Cd. Вакуумная дистилляция кадмия из вторичных остатков позволила получить металл марки Кд1 при извлечении 77 мас.%. Суммарное извлечение кадмия из черного металла с учетом переработки первичного и вторичного остатков от дистилляции составило 98,0-98,5 %.

В то же время проведен ряд исследований, направленных на получение кадмия более высокой чистоты дистилляционными способами.

Авторами [14] с использованием изотопов ⁷⁶As и ²⁰⁴Tl изучено распределение примесей мышьяка и таллия при фракционной дистилляции кадмия (ректификации) и установлено, что указанные примеси концентрируются в кубовом остатке и не оказывают влияния на качество получаемого металла.

Александровым Б.Н. и Удовиковым В.И. выполнено исследование [15] по получению кадмия высокой чистоты вакуумной дистилляцией из металла марки Кд0 (99,95 %). С использованием обогащения (дистилляцией) в кадмии обнаружены примеси Pb, Cu, Tl, Ag, Ni, Zn, а также Sn ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$ мас.%), Bi ($\sim 5 \cdot 10^{-6}$ мас.%) и следы Mg. Авторами однократной дистилляцией при 450 °С в вакууме $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ Па ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст) из технического кадмия получен металл чистотой $\sim 99,9999$ %. Путем дистилляции искусственно- и слаболегированного кадмия изучено поведение 26 примесей, из которых 23 концентрируются в остатке от дистилляции, при этом Bi, Ba, Sb, Ag, Tl, Pb частично испаряются из сплава, а Zn и As отнесены к трудноудаляемым или неудаляемым примесям.

Более детальным изучением поведения примесей Sn, Cu, Ag, Bi, Pb, Sb, Tl, Zn и As в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ мас.% при вакуумной дистилляции с подогреваемым конденсатором [16] установлено, что наиболее легко удаляемыми являются первые семь примесей, очистки от мышьяка и цинка практически не происходит. Коэффициенты разделения примесей прямо пропорциональны исходной концентрации, а понижение давления с 8 Па ($6 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.) до $2,7 \cdot 10^{-3}$ Па ($2 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.) увеличивает скорость испарения с 16,5 до 20 г/(см²·час) и степень удаления примесей.

При использовании вакуумной ректификации [17] в барботажных колоннах с внутренним перетоком флегмы, состоящих из набора тарелок со щелевой перфорацией и площадью отверстий 9-17 % от площади сечения колонны диаметром 35-40 мм, температуре конденсатора 350-370 °С из кадмия марки Кд0 получен металл, суммарное содержание 28 примесей в котором составило $6,77 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

На повышение чистоты кадмия направлены исследования по очистке кадмия термохимическим методом [18,19], в основу которого положены дистилляция исходного металла и его конденсация при нагреве паров в паропроводе от дистиллятора к конденсатору до высокой температуры, в несколько раз превышающей температуру дистиллятора. Причем паропровод может иметь форму змеевика, что предполагает кратное прохождение паром зоны высоких температур. При использовании исходного кадмия марки Кд0 и проведении очистки при температуре испарения 400 °С, температуре отжига (паропровода) 1000 °С и конденсации 30-50 °С в вакууме $(13,3-1,3) \cdot 10^{-4}$ Па [$(10-1) \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст], соотношении исходной навески и остатка $\sim 15:1$ получен металл, примесей в котором при чувствительности анализа $(10-1) \cdot 10^{-5}$ мас. % не обнаружено.

Одновременно с исследованиями, направленными на получение кадмия особой чистоты, продолжались технологические разработки по созданию аппаратов и технологии переработки вторичного сырья, содержащего кадмий, и чернового металла.

Мешковым Е.И. и Погорелым А.Д. [20,21] выполнены исследования и проведены опытно-промышленные испытания способа извлечения кадмия из аккумуляторного лома дистилляцией в вакууме. В качестве аппаратного оформления использована установка вакуумной сепарации титановой губки

Запорожского титано-магниевого комбината с ретортой диаметром 0,8 м. Масса загрузки составляла 0,8 т, восстановление оксидированного кадмия, имеющего низкое давление пара, производили железом. Процесс дистилляции кадмия вели при давлении 0,67-1,07 кПа, повышении температуры электропечи до 900-950 °С со средней скоростью 50-100 °С в час. Продолжительность процесса достигала 30 часов. В результате двух операций было получено 510 кг конденсата кадмия, содержание примесей в котором составило, мас. %: свинца $1 \cdot 10^{-2}$; меди $-5 \cdot 10^{-3}$; таллия $-1,4 \cdot 10^{-3}$; никеля $-1,3 \cdot 10^{-3}$; цинка $-1 \cdot 10^{-3}$; железа $-1 \cdot 10^{-3}$, что удовлетворяло требованиям к металлу марки Кд0. Извлечение кадмия в конденсат превысило 99 %.

Есютиным В.С. и Тазиевым Ж.Ш (Институт металлургии и обогащения АН Каз ССР) продолжены технологические исследования по созданию непрерывно действующей аппаратуры [22], результатом которых стала разработка опытно-промышленного вакуумного тарельчатого аппарата производительностью 0,24-0,34 т/час в зависимости от температуры процесса, которую поддерживали в пределах 400-440°С. Загрузку чернового кадмия и выпуск продуктов дистилляции (рафинированного кадмия и остатка от дистилляции) осуществляли по электрообогреваемым металлопроводам, выполненным из стали. Последнее в совокупности позволяло создать барометрические затворы из расплавленного металла, разъединяющие и уравнивающие перепад давления от атмосферного до давления в аппарате (26-40 Па). Удельная производительность аппарата по рафинированному кадмию колебалась в пределах 5,27-7,05 т/(м²·сут). Прямое извлечение кадмия в металл марки Кд0 (по ГОСТ 1467-67 Кд0, содержание примесей не более, мас. %: свинца - 0,02; никеля - 0,002; таллия – 0,008; меди – 0,01) составило 90-92 %.

Ограничением использования технологии служило содержание никеля в исходном черновом кадмии, равное 0,2 мас. %. Превышение концентрации никеля сверх указанного приводило к образованию кадмий-никелевого осадка, выпадающего на тарелях при дистилляции из расплава кадмия, и остановке аппарата для чистки.

Совершенствование технологии стало возможным с изменением конструкции аппарата (на рис. 4.1), установленного на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате (г. Усть-Каменогорск) [23].

Аппарат представлял собой цилиндрический корпус с основанием и крышкой. Внутри корпуса расположены конденсатор, перфорированные цилиндрические экраны, испарительная колонна, сборники конденсата и избыточного кадмия. Стальные экраны с взаимно перекрывающимися отверстиями служили для уменьшения теплопередачи на стенки конденсатора и создания теплового поля с понижающейся температурой для разделения металлов с различной температурой конденсации пара. Испарительная колонна была выполнена из глубоких стальных тарелей, снабженных сливными парубками с перепускными насадками. Нагрев испарительной колонны осуществляли посредством нагревателя соединенного с токоподводами посредством переходных графитовых стержней. Температуру измеряли термopарами. Черновой кадмий подавали по металлопроводу с поршневым дозатором из загрузочного котла. Рафинирован-

ный кадмий выпускали из аппарата по металлопроводу в котел сборник, откуда направляли на розлив. Избыточный кадмий при заполнении тарелей выводился через металлопровод в котел-сборник. Последнее служило контролем заполнения тарелей.

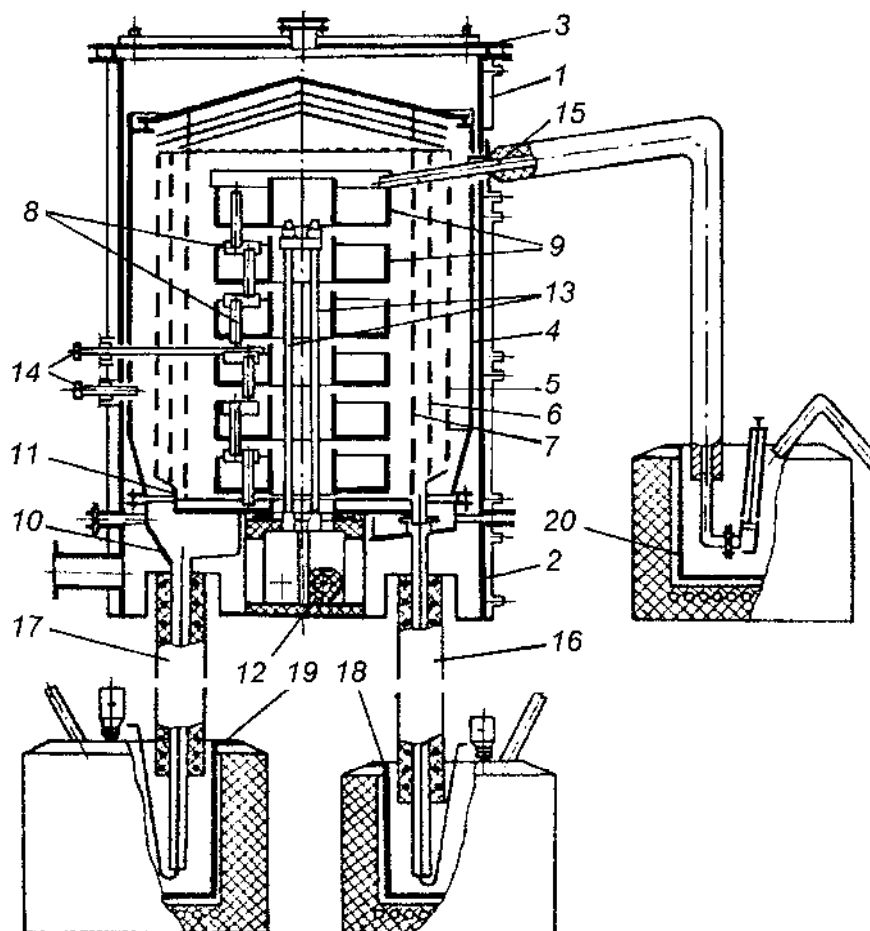


Рис. 4.1. Схема вакуумного аппарата полунепрерывного действия [23]:
1-корпус; 2-основание; 3- крышка; 4-конденсатор; 5-7 экраны перфорированные; 8-перепускные насадки; 9 – колонна испарительная; 10-сборник конденсата; 11-сборник избыточного кадмия; 12-стержень переходной; 13 – нагреватель; 14 – термопары; 15 - металлопровод подающий; 16 – металлопровод избыточного кадмия; 17 - металлопровод рафинированного кадмия; 18 – котел-сборник избыточного кадмия; 19 – котел рафинированного кадмия; 20- котел загрузочный;

Рафинирование черного кадмия осуществляли следующим образом. При достижении в аппарате давления 40-70 Па в охлаждаемые узлы подавали воду и нагревали аппарат до заданной температуры. Далее посредством поршневого дозатора подавали черновой кадмий на тарели. При заполнении нижней тарели и появлении избыточного металла в котле-сборнике подачу исходного прекращали и начинали дистилляцию кадмия.

Основная масса пара конденсировалась в жидкую фазу, стекала в сборник и по металлопроводу непрерывно выводилась в котел для рафинированного кадмия, откуда по мере заполнения насосом перекачивалась в котел разливочной машины. Часть пара, обогащенная примесями меди, никеля, свинца, таллия конденсировалась на перфорированных экранах, выводилась в котел-сборник и возвращалась в оборот. Первоначально на испарительную колонну загружали около 1,2 т черного кадмия, в процессе дистилляции циклично проводили дозагрузку исходного металла примерно через каждые 2 часа.

Рафинированию подвергали черновой кадмий с содержанием примесей, мас. %: никеля – $(1,2-8,2)10^{-1}$; свинца – $(1,2-11,0)10^{-2}$; таллия – $(8,3-24,0)10^{-2}$; меди – $(1,3-6,0)10^{-3}$. Дистилляцию вели при 415-450°C давлении 40-70 Па. Скорость испарения кадмия составила 0,21-0,23 т/час. Условия и результаты испытаний приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Условия и результаты испытаний полунепрерывного процесса рафинирования черного кадмия

№ п/п	Тем- пера- тура, °С	Время рабо- ты, ч	Выход продуктов:			Извле- чение кадмия, %	Произво- дительн., т/сут.
			рафиниро- ванного кадмия, т	остатка			
				масса, т	%		
1	415	110	23,100	0,134	0,57	99,50	5,04
2	420	39	8,315	0,128	1,51	98,65	5,12
3	430	20	4,365	0,063	1,41	98,85	5,24
4	430	39	8,415	0,059	0,69	99,04	5,18
5	430	106	23,140	0,066	0,28	99,09	5,24
6	440	28	6,290	0,045	0,70	99,36	5,39
7	440	32	7,065	0,133	1,84	98,57	5,30
8	440	54	12,005	0,088	0,72	98,96	5,33
9	440	89	19,750	0,100	0,55	99,0	5,32
10	450	53	12,21	0,051	0,46	99,12	5,53

Остаток от дистилляции, обогащенный труднолетучими примесями никеля, меди, свинца и таллия, высаживался и накапливался на дне тарелей в виде осадка. Прямое извлечение кадмия в конденсат составило 98,5-99 %. При этом стала возможной переработка кадмия с содержанием никеля до 0,8 мас. % при производительности оборудования 5,04-5,53 т/сут.

Потери кадмия при расплавлении, перекачке, розливе и испарении с открытых поверхностей котлов составили 0,5-1,5 %, выход конечного остатка, обогащенного никелем, свинцом, таллием и медью, - 0,3-1,8 %. Средняя проба остатков содержала, мас. %: кадмия - $8 \div 40$; никеля - $35 \div 50$; таллия - $13 \div 36$; свинца - $1,5 \div 15$; меди - $0,1 \div 2$.

В этот же период развиваются процессы ректификационного рафинирования кадмия. На заводе Overpelt (Бельгия) [24] при рафинировании цинка рек-

тификацией в третьей колонне при получении цинка высокой чистоты образовывался сплав, содержащий 15-20 % кадмия, для разделения которого разработан способ и ректификационная колонна с 70 тарелками размером 40×60 см, изготовленными из карбида кремния, из которых 20 нижних обогреваются мазутной топкой. Режим отопления регулировали таким образом, чтобы из сплава цинк-кадмий в нижней части получить цинк, практически не содержащий кадмий, а в конденсаторе жидкий кадмий, содержащий 0,5-1,0 мас.% цинка. Полученный кадмий рафинировали под слоем гидроксида натрия (NaOH) в котлах емкостью 0,3 т в течение 6 часов. В итоге получали кадмий, содержащий 99,995 мас.% основного элемента.

На заводе Harz (ФРГ) разработан и освоен способ получения кадмия высокой чистоты путем дистилляции его в вакууме [25,26] и разработано оборудование для его осуществления производительностью 100 кг/час. Аппарат представляет собой испарительную и конденсационную камеру. В верхней части испарительной камеры размещено устройство для конденсации металлов с высокой температурой кипения и накоплением их в отдельном сборнике. Из середины этой камеры пары чистого кадмия выводятся в конденсатор, и далее в отдельную емкость. Температуру в испарительной камере поддерживали 420-450 °С, в камере сбора паров 485 °С, температуру жидкого чистого кадмия 380-400 °С, давление 0,67-2,67 кПа. За 163 дня переработано 449 т черного кадмия и получено 427 т чистого металла. Рафинированию подвергали черновой кадмий с содержанием, мас. % : свинца и таллия до 3; меди до 1. Получали кадмий с содержанием в нем, мас. % : свинца и таллия менее $5 \cdot 10^{-4}$; меди, никеля и серебра менее $1 \cdot 10^{-4}$; прочих примесей в сумме менее $2 \cdot 10^{-4}$.

В этот же период опубликован ряд работ, направленных на изучение распределения металлов в системах, имеющих в своем составе кадмий [27,28], влияния инертных газов на скорость испарения цинка и кадмия [29], оценку чистоты кадмия, получаемого физическими методами [30], оптимизацию процесса дистилляции кадмия в потоке водорода [31] и др.

В 1983 году одновременно опубликованы сведения об освоении вакуумного процесса рафинирования кадмия на заводе Nordenham [32] и Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате [33].

Установка для вакуумной дистилляции кадмия на заводе Nordenham по конструкции аналогична таковой на заводе Harz. Кадмиевую губку, полученную цементацией цинковой пылью, брикетировали и после переплавки направляли в процесс вакуумной дистилляции. Состав брикетированного кадмия, был следующим, мас. %: кадмия-98; цинка-0,5; свинца- $3 \cdot 10^{-2}$; никеля – $1 \cdot 10^{-2}$; меди - $4 \cdot 10^{-3}$. Чистый кадмий содержал, мас. %: кадмия - 99,995; цинка и свинца - $1 \cdot 10^{-4}$ и менее; никеля и меди - $2 \cdot 10^{-4}$. Количество таллия в составе не приведено.

Многолетние технологические исследования по переводу технологии рафинирования кадмия с реагентной схемы на вакуумдистилляционную завершились промышленным освоением последней [33] на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате с получением кадмия марки Кд0. Отличием

схемы от технологии на заводе Harz явилось прямая дистилляция кадмия из брикетов (без переплавки) в аппарате периодического действия с ручной загрузкой и выгрузкой остатков от дистилляции. Схема освоенного процесса рафинирования приведена на рис. 4.2.



Рис. 4.2. Существующая схема рафинирования кадмия

Печь для дистилляции кадмия представляла собой тарельчатую колонну, размещенную на нижней крышке герметичного корпуса, на которую укладывали брикеты черного кадмия. Колонну сверху закрывали герметичным корпусом, который вместе с крышкой образовывал пространство, из которого эвакуировали воздух. В этом случае, вначале при температуре 150-250 °С и давлении 13-20 кПа вели процесс сушки. Затем при 600 °С осуществляли процесс дистилляции кадмия. Далее, в случае превышения в рафинированном кадмии концентрации таллия, сверх, установленной стандартом ($3 \cdot 10^{-3}$ мас. %), проводили доочистку хлоридом аммония с последующим розливом и обработкой слитков. Обязательным условием получения металла марки Кд0 являлось ограничение концентрации цинка в брикетированном кадмии 3,0 мас.%, таллия – 0,1 мас. %. Иногда кадмиевый конденсат подвергали рафинированию в тарельчатом аппарате с глубокими тарелями, разработанном авторами [23]. Далее процесс повторяли.

Позднее в связи с ужесточившимися требованиями к охране окружающей среды и спадом потребления кадмия [34-37] количество исследований и разработок резко сократилось. С конца восьмидесятых годов до настоящего времени в доступных источниках информации новых сведений о вариантах

промышленной реализации процессов вакуумной дистилляции чернового кадмия (до появления публикаций с участием автора) не появилось.

4.2 Тенденции развития исследований и завершенных разработок по вакуумной дистилляции чернового кадмия

Анализируя изложенное выше, можно выделить некоторые общие тенденции развития исследований и завершенных технических решений.

При рафинировании кадмия физическими методами, в частности дистилляцией, основанной на различии в величинах давления пара очищаемого металла и металлов-примесей, параллельно получили свое развитие ректификационные процессы (в том числе при низком давлении) и дистилляционные процессы в вакууме. Причем преобладающее применение ректификационные процессы нашли при разделении и выделении кадмия из сплавов с цинком, вакуумдистилляционные - для рафинирования кадмия. Технологические исследования по дистилляционному выделению кадмия из вторичного сырья единичны [20,21].

В результате исследований сформировались несопоставимые по объемам производства два направления развития рафинирования кадмия дистилляцией в вакууме: получение кадмия высокой степени чистоты и кадмия рядовых марок (в основном 99,96 мас. % Cd) ,.

Практически все технологические исследования по получению металла рядовых марок направлены на создание непрерывных процессов рафинирования кадмия при низком давлении для больших объемов производства металла – несколько тысяч тонн в год. В промышленно освоенных схемах переработки чернового губчатого кадмия предусмотрена операция брикетирования порошка, вне зависимости от того, подвергают ли его предварительной плавке перед дистилляцией или дистилляции кадмия из брикетов. Остаток от дистилляции, представляющий собой черновой кадмий с высоким содержанием примесей перерабатывают отдельно также дистилляцией.

Дистилляционный процесс перевода кадмия в паровую фазу сопровождается очисткой (как правило, конструктивными решениями) последней от примесей, имеющих более высокую по сравнению с кадмием температуру кипения, и возврат их в испаритель в виде жидкой фазы. Производительность оборудования определяется суммарной площадью испарения.

Общим является ограничение примесей цинка и таллия в исходном черновом кадмие 3,0 и 0,1 мас. % соответственно. Это обусловлено тем, что давление пара цинка сопоставимо с давлением пара кадмия. Ограничение содержания таллия указанной величиной введено вследствие констатации повышенного перехода его в паровую фазу без объяснения причин явления.

Многолетнее использование вакуумной технологии рафинирования кадмия на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате (ныне ОАО «Казцинк»), разработанной при участии Института металлургии и обогащения АН Каз ССР, включающей брикетирование кадмиевой губки, дистилляцию кадмия из брикетов в аппарате периодического действия и вторичную дистилляцию в

аппарате непрерывного действия, показали ее экономическую целесообразность [38]. Однако, применение указанной технологии и оборудования для переработки черного кадмия с высоким содержанием примесей и меньших объемов производства затруднительно вследствие большого количества оборудования и связанных с ним затрат на содержание и эксплуатацию. Одним из условий получения марочного кадмия (Кд0) является ограничение концентрации цинка в кадмиевом порошке 3 % и таллия – 0,1 % (здесь и далее массовые проценты), что требует дополнительных операций очистки на стадии получения и подготовки черного металла. Кроме того, для получения всего ассортимента марок металла (особенно марок Кд00-Кд0000) используют комбинированные схемы очистки, включающие химические и физические способы очистки.

Вместе с тем физико-химическими исследованиями жидких растворов кадмия с примесными элементами, изложенными выше, не обнаружено причин для технологических затруднений при разделении металлов (за исключением цинка) дистилляцией. Термодинамическими исследованиями процессов взаимодействия примесей кадмия с активными по отношению к металлам компонентами газовой фазы в вакууме установлена возможность образования оксидов таллия, давление пара которых сопоставимо с давлением пара кадмия в этих условиях. Устранение или уменьшение влияния причин оксидирования делает возможным реализацию процесса рафинирования кадмия физическими способами без использования реагентов.

В связи с изложенным для технологии переработки черного кадмия с высоким содержанием примесей выполнено исследование по прямой термической обработке исходной влажной кадмиевой губки с совмещением процессов сушки и дистилляции кадмия.

4.3 Лабораторные исследования по переработке кадмиевой губки дистилляцией в вакууме без брикетирования

При существующей в настоящее время технологии рафинирования кадмия губку, представляющую собой порошок предварительно брикетируют перед загрузкой в вакуумную печь [32,33] или расплавляют под слоем щелочи (NaOH) при очистке реагентами. В этой связи с учетом разработки аппаратного оформления обработки порошковых материалов представляет интерес процесс дистилляции кадмия непосредственно из порошковой губки в вакууме, минуя подготовительные операции. В экспериментах использовали губку, полученную на Шимкентском свинцовом заводе, содержащую в своем составе, мас. %: таллия - 1,2; цинка – 3,0-3,2; свинца – менее 0,01; меди – менее 0,005; никеля – 0,045.

Исследования [39] выполнены на установке, схема которой приведена на рис. 4.3. Установка, представляла собой помещенные в вакуумную реторту испаритель и примыкающий к нему конденсатор, разделенный на несколько конденсационных зон. Температуру измеряли при помощи термопары, чехол которой размещен по оси реторты.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. В испаритель помещали навеску влажной губки, устанавливали конденсатор и помещали в герметичную реторту, которую в свою очередь, размещали в электрообогреваемой печи. Вначале губку подвергали сушке в течение 15 мин при температуре 150-250 °С и разрежении 2,6-6,6 кПа, создаваемом водоструйным насосом. Затем откачную систему переключали на форвакуумный насос, температуру поднимали до соответствующей таковой в технологической операции и осуществляли дистилляцию кадмия из губки. Давление в этом случае поддерживали равным 25-50 Па. При завершении процесса герметичную емкость заполняли инертным газом, вынимали из печи и после охлаждения вскрывали. Продукты дистилляции взвешивали и анализировали. Конденсаты из каждого конденсатора обозначали в соответствии с зоной конденсации как К-1, К-2, К-3..., начиная от испарителя.

Результаты исследований, проведенных в интервале температур 500-900 °С и продолжительности отгонки 30 мин, приведены в табл. 4.2.

Извлечение кадмия из губки зависело от температуры дистилляции и изменялось с 71,5% при 500 °С до 85,6-86,5 % при 850-900 °С. Повышение температуры сопровождалось по данным рентгенофазового анализа загрязнением конденсата оксидами цинка и кадмия. Увеличение времени дистилляции также влияло на степень отгонки кадмия (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Степень отгонки кадмия из губки во времени (температура 650 °С, давление 50 Па)

Время дистилляции, мин	15	40	60	120	150	180
Степень отгонки, %	71,3	83,2	91,2	92,4	95,4	96,5

Конденсация основного количества паров кадмия происходила при 340-450 °С. Основная масса кадмиевого конденсата, полученного при ведении дистилляционного процесса при 850-900 °С, содержала примеси в следующих количествах, масс. %: цинка – $(2-4) \cdot 10^{-2}$; никеля – $(1-10) \cdot 10^{-3}$; свинца – $(1-10) \cdot 10^{-3}$; меди – менее $5 \cdot 10^{-3}$. Содержание примесей выше указанного найдено в высокотемпературной фракции из конденсатора, примыкающего к испарителю.

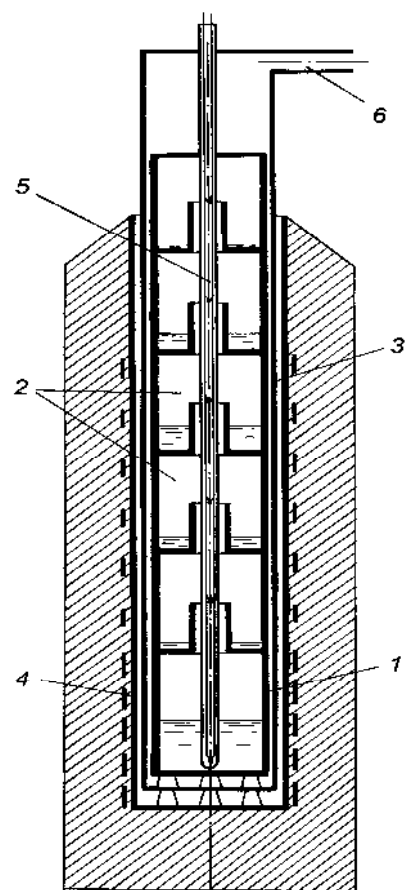


Рис. 4.3. Схема установки для дистилляции кадмия из губки: 1- испаритель; 2-секционный конденсатор; 3-реторта; 4-электропечь; 5-термопара; 6-вакуумпровод.

Таблица 4.2. Условия и результаты прямой дистилляции кадмия из влажной губки

№ пп	Мас- са на- вес- ки, г	Темпе- ратура в испари- теле, °С	Конденсат			Содержание примесей в конденсате, мас.% :				Выход конденса- та, мас. %
			Номер конден- сатора	Температура конденсации, °С	Выход, мас.%	таллий	никель	свинец	цинк	
1.	8,35	500±5	К-1	500-470	47,90	-	-	-	-	71,50
			К-2	470-350	0,36	1,00	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	
			К-3	350-240	22,87	1,20	Не обн.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	
			К-4	< 240	0,36	1,31	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	
2.	8,76	670±5	К-1	500-400	9,22	-	-	-	-	71,80
			К-2 (I)	400	62,90	$6,1 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	
			К-2(II)	350		2,60	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	
3.	8,89	700±5	К-1	520-450	2,70	$4,1 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	79,53
			К-2	450-400	19,12	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	
			К-3	400-300	46,46	1,33	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	
4.	8,10	850±5	К-2 (I)	400-300	86,54	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	86,54
			К-2(II)			1,00	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
5.	8,50	900±5	К-1	590-500	0,35	-	-	-	-	85,65
			К-2	500-410	1,53	-	-	-	-	
			К-3(I)	410-290	5,76	1,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	
			К-3(II)		1,26	1,2	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
			К-4	290-180	0,1	-	-	-	-	

Продолжение табл. 4.2

№ пп	Масса навески, г	Темпера- тура в испари- теле, °С	Остаток							Невязка баланса, %
			Масса, г	Выход, мас. %	Состав остатка, мас. %					
					кадмий	таллий	никель	свинец	цинк	
1.	8,35	500±5	1,98	23,71	70,00	2,5·10 ⁻²	0,18	4,2·10 ⁻²	17,0	- 4,79
2.	8,76	670±5	2,04	23,29	67,50	5,0·10 ⁻²	0,11-0,16	5,0·10 ⁻²	14,0	- 4,91
3.	8,89	700±5	1,58	17,78	70,40	4,0·10 ⁻¹	1,00	1,0·10 ⁻¹	-	- 2,69
4.	8,10	850±5	0,64	7,90	27,11	2,0·10 ⁻¹	2,9·10 ⁻¹	1,0·10 ⁻¹	44,0	- 5,56
5.	8,50	900±5	0,56	6,59	17,10	4,0·10 ⁻²	7,2·10 ⁻¹	1,6·10 ⁻¹	51,3	-7,76

Таллий присутствовал в конденсате в значительном количестве, причем концентрация его повышалась с понижением температуры конденсации. Так, в некоторых опытах в дальнем от испарителя конденсаторе получен кадмий, содержащий до 3 % таллия. Причиной такого распределения таллия, имеющего значительно меньшее по сравнению с кадмием давление пара, может быть объяснено наличием или образованием в процессе сушки оксидов одно- и трехвалентного таллия, имеющих достаточно высокое давление пара.

Большая невязка баланса в опытах по прямой дистилляции кадмия из черного порошка обусловлена влажностью исходного материала. На основании проведенных технологических экспериментов сделан вывод о том, что получение марочного кадмия прямой возгонкой из не брикетированной губки затруднено получением нескольких промпродуктов, требующих самостоятельной переработки, в частности, очистки кадмиевого конденсата от примеси таллия. Дистилляция позволила получить черновой по таллию и цинку кадмий с достаточно высоким извлечением (около 96 %), исключая стадию брикетирования и плавки. Кроме того, малая концентрация примеси никеля в кадмиевом конденсате должна положительно сказаться на продолжительности работы аппаратного оформления процесса вследствие значительно меньшего выпадения тугоплавкой примеси в процесс дистилляции.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что прямая дистилляция кадмия из порошкообразной губки не эффективна. Для технологии вакуумного рафинирования таллия целесообразна предварительная плавка под слоем щелочи с получением черного кадмия, позволяющая с одной стороны перевести примеси в раствор с кадмием, что понижает их активность и степень взаимодействия с остаточными активными газами и сопровождается переводом цинка в щелочной плав. Последнее устраняет последующие проблемы дистилляционного разделения кадмия и цинка, обусловленные близкими величинами давления пара.

Кроме того, использование гидроксида натрия является необходимым условием для защиты поверхности расплавленного исходного и рафинированного кадмия при загрузке и выводе жидкого металла из вакуумного аппарата.

4.4 Рафинирование кадмия с накоплением примесей в остатке от дистилляции

В связи с затруднениями прямого получения марочного кадмия из губки дистилляцией в вакууме без предварительного ее брикетирования [39] наиболее приемлемым способом ее подготовки к загрузке в вакуумный аппарат является предварительное плавление. Перевод металлов примесей в раствор понижает их термодинамическую активность. Вследствие этого возможность накопления примесей в остатке от дистилляции без ухудшения качества конденсата – рафинированного металла и предельная их концентрация являются важными для технологического процесса, так как определяют количество загрузок без проведения операции удаления остатка и, в конечном счете, производительность оборудования.

После переплавки кадмиевой губки и одновременного с этим удаления цинка основными примесями остаются свинец, таллий и никель, концентрация которых достигает соответственно 2,6 масс. % Pb (Preussag AG Metall, ФРГ), 0,2÷2,5 масс. % Tl и до 0,5 масс. % Ni (на отечественных предприятиях). В Институте металлургии и обогащения ЦХТИ МОН РК предложен способ рафинирования черного кадмия [40] из сплавов его со свинцом, в котором последний вводится в расплав до концентрации в пределах 10-50 масс. %. Целью такого технологического приема являлось понижение термодинамической активности примесей кадмия, в частности таллия, в многокомпонентных жидких металлических растворах и, следовательно, понижения перехода их в паровую фазу.

В этой связи представляет интерес формирование сплава, аккумулирующего примеси, непосредственно в процессе дистилляции кадмия с накоплением последних в остатке. Предварительно проведены исследования применительно к искусственно приготовленным бинарным системам кадмия со свинцом (2,0 мас. %) и таллием (2 мас. %).

Установка для проведения экспериментов аналогична, приведенной на рис. 4.3. Отличием методики являлась повторяющаяся загрузка в тигель с остатком от предыдущего опыта исходного кадмия с определенным постоянным содержанием примесей. Конденсаты из каждого конденсатора обозначали в соответствии с зоной конденсации как К-1, К-2, К-3..., начиная от испарителя.

Результаты исследований, проведенных с кадмиево-свинцовым сплавом, приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4. Дистилляция кадмия из сплава со свинцом (2,0 мас. %) с накоплением остатка

№ опыта	Загружено:		Продолжительность, мин	Получено:		
	Наименование	Масса, г		Наименование	Выход, масс. %	Содержание свинца, мас. %
1	2	3	4	5	6	7
1	Кадмий исходный	300,0	240	Конденсат К-1	10,28	$9,3 \cdot 10^{-3}$
				Конденсат К-2-5	37,56	$4,0 \cdot 10^{-3}$
				Остаток опыта 1	52,17	3,83
2.	Кадмий исходный	155,60	300	Конденсат К-1	14,36	$8,8 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 1	156,50		Конденсат К-2-5	43,44	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	312,10		Остаток опыта 2	42,14	6,91
3.	Кадмий исходный	175,30	300	Конденсат К-1	14,10	$7,3 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 2	131,51		Конденсат К-2-5	44,25	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	306,81		Остаток опыта 3	41,59	9,86
4.	Кадмий исходный	180,5	300	Конденсат К-1	14,55	$6,0 \cdot 10^{-3}$

Продолжение табл. 4.4						
1	2	3	4	5	6	7
	Остаток опыта 3	127,61		Конденсат К-2-5	43,64	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	308,11		Остаток опыта 4	41,74	12,58
5.	Кадмий исходный	180,1	300	Конденсат К-1	14,69	$7,1 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 4	128,61		Конденсат К-2-5	43,30	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	308,71		Остаток опыта 5	42,01	15,25
6.	Кадмий исходный	180,5	300	Конденсат К-1	14,70	$8,1 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 5	129,60		Конденсат К-2-5	43,04	$4,1 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	310,19		Остаток опыта 6	42,23	17,84
7.	Кадмий исходный	170,40	300	Конденсат К-1	15,10	$9,0 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 6	131,0		Конденсат К-2-5	44,66	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	301,4		Остаток опыта 7	40,21	22,08
8.	Остаток опыта 7	121,2	200	Конденсат К-1	17,67	$1,3 \cdot 10^{-2}$
				Конденсат К-2-5	52,87	$7,0 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	121,2		Остаток опыта 8	29,38	90,98

Температуру дистилляции кадмия в каждом процессе поддерживали равной $450 \pm 5^\circ\text{C}$, давление 25 Па. Конденсированный кадмий второго-пятого конденсаторов объединяли. Следует отметить присутствие кадмия в жидкой фазе при температуре на $40-50^\circ\text{C}$ ниже температуры плавления. Об этом свидетельствуют частицы конденсата сферической формы. Последнее обусловлено, по-видимому, термофлуктуационным плавлением при образовании зародышей из паровой фазы, размеры которых менее критических [41], и должно положительно сказаться при технической реализации процесса. Концентрацию свинца в остатке за исключением последнего опыта определяли расчетным путем на основании данных о составе конденсатов и невязки баланса.

В сумме переработано 1342,4 г исходного кадмия с выходом конечного остатка 35,60 г (2,65 % к загруженному). Из приведенных данных видно, что конденсат включая высокотемпературную его фракцию (К-1) по содержанию свинца соответствует марке кадмия Кд0 (по ГОСТ 1467-93 до $2,0 \cdot 10^{-2}$ % Pb). При этом возможно накопление примеси свинца в остатке от дистилляции до 90 %. Конденсированный кадмий из второго-пятого конденсаторов отвечал требованиям стандарта к марке Кд0А (до $8,0 \cdot 10^{-3}$ % Pb). Следовательно, ведение процесса дистилляции кадмия с накоплением примеси свинца в остатке от дистилляции практически не влияет на качество конденсата. При этом средняя скорость испарения из сплава, определенная при 480°C , изменялась с $5,50 \cdot 10^{-2}$ для чистого кадмия до $2,83 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ из сплава кадмий-свинец (70%), что вполне приемлемо для организации технологического процесса.

Исследование по испарению кадмия из сплава с таллием выполнено по методике, приведенной выше. Температуру дистилляции поддерживали равной $430 \pm 5^\circ\text{C}$, в первом опыте $410 \pm 5^\circ\text{C}$. Результаты приведены в табл. 4.5.

В сумме загружено 1574,6 г исходного кадмия с 2,0 % таллия, получено 87,11 г остатка, содержащего 35,93 % Тl, выход которого составляет 5,53 % к переработанному. Из приведенных данных видно, что накопление таллия в остатке вначале способствует повышению качества конденсата - рафинированного кадмия и делает возможным получение металла марки Кд0 (не более $3,0 \cdot 10^{-3}$ % Тl). Высокотемпературная фракция конденсата также соответствовала указанному требованию, что позволяет отказаться от фракционной конденсации пара.

Таблица 4.5. Дистилляция кадмия из сплава с таллием (2,0 мас. %) с накоплением остатка

№ опыта	Загружено:		Продолжительность, мин	Получено:		
	Наименование	Масса, г		Наименование	Выход, масс. %	Содержание таллия, мас. %
1	2	3	4	5	6	7
1	Кадмий исходный	300,0	120	Конденсат К-1	4,80	$2,4 \cdot 10^{-2}$
				Конденсат К-2-5	15,05	$8,0 \cdot 10^{-3}$
				Остаток опыта 1	79,77	2,49
2.	Кадмий исходный	98,50	240	Конденсат К-1	13,04	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 1	239,30		Конденсат К-2-5	23,22	$3,7 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	337,80		Остаток опыта 2	63,71	3,69
3.	Кадмий исходный	101,30	240	Конденсат К-1	13,51	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 2	215,21		Конденсат К-2-5	24,12	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	316,51		Остаток опыта 3	62,26	5,05
4.	Кадмий исходный	105,40	240	Конденсат К-1	13,71	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 3	197,05		Конденсат К-2-5	24,20	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	302,45		Остаток опыта 4	62,03	6,42
5.	Кадмий исходный	110,30	300	Конденсат К-1	16,87	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 4	187,60		Конденсат К-2-5	31,25	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	297,90		Остаток опыта 5	51,85	9,22
6.	Кадмий исходный	150,90	300	Конденсат К-1	16,68	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 5	154,45		Конденсат К-2-5	29,53	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	305,35		Остаток опыта 6	53,75	10,51
7.	Кадмий исходный	140,10	300	Конденсат К-1	16,84	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 6	164,14		Конденсат К-2-5	29,52	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	304,24		Остаток опыта 7	53,58	12,29
8.	Кадмий исходный	140,20	300	Конденсат К-1	16,88	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 7	163,01		Конденсат К-2-5	29,79	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	303,21		Остаток опыта 8	53,26	14,03

Продолжение табл. 4.5						
1	2	3	4	5	6	7
9.	Кадмий исходный	142,40	300	Конденсат К-1	17,24	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 8	161,50		Конденсат К-2-5	29,06	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	303,90		Остаток опыта 9	53,67	15,73
10	Кадмий исходный	145,20	300	Конденсат К-1	17,13	$3,5 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 9	163,10		Конденсат К-2-5	28,35	$3,1 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	308,30		Остаток опыта 10	54,49	16,99
11	Кадмий исходный	140,40	300	Конденсат К-1	17,33	$5,8 \cdot 10^{-3}$
	Остаток опыта 10	168,0		Конденсат К-2-5	28,09	$4,5 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	308,40		Остаток опыта 11	54,52	18,63
12	Остаток опыта 11	168,13	180	Конденсат К-1	18,30	$1,1 \cdot 10^{-2}$
				Конденсат К-2-5	29,83	$8,5 \cdot 10^{-3}$
	Итого:	168,13		Остаток опыта 12	51,81	35,93

Однако, превышение в остатке концентрации примеси более 15 мас. % сопровождалось повышением содержания ее в паровой фазе – конденсате сверх установленного стандартом при сохраняющейся высокой степени разделения кадмия и таллия. Вместе с тем, снижение количества таллия с 2,0 % в исходном до $5,8 \cdot 10^{-3}$ % в конденсате значительно упрощает доочистку от таллия хлоридом аммония при переплавке и розливе. Средняя скорость испарения кадмия из сплава с таллием при 420-440 °С колебалась в пределах (2,17-4,57) $\cdot 10^{-2}$ кг \cdot м $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$, что приемлемо для технологии дистилляционного рафинирования.

В исследовании по дистилляционному рафинированию с накоплением примесей в остатке использовали переплавленный черновой кадмий, содержащий, масс. %: свинца – $2,1 \cdot 10^{-2}$; таллия – 2,12; никеля – 0,24; меди – $3,0 \cdot 10^{-3}$. Температуру процесса поддерживали в пределах 420-430 °С, давление - около 13 Па. При малом количестве конденсаты объединяли без определения состава. Предел обнаружения примесей составлял, мас. %: таллия - $2 \cdot 10^{-4}$; свинца – 10^{-4} ; никеля и меди - $5 \cdot 10^{-5}$. Состав остатка от дистилляции определен по окончании всего эксперимента.

Условия и результаты переработки чернового кадмия приведены в табл. 4.6. Видно, что при увеличении содержания таллия в сплаве более 3 % (получено расчетным путем) заметно уменьшилось количество последнего в конденсате [$(1,7-2,5) \cdot 10^{-3}$ мас. %], это удовлетворяет требованиям стандарта для металла марки Кд0. При увеличении содержания таллия в сплаве до 6 % количество его в первом от испарителя конденсаторе К-1 оставалось практически одинаковым, в то время как во втором снизилось до концентрации менее предела обнаружения.

Весьма эффективно происходила очистка кадмия от свинца. Во всех пробах конденсата концентрация его не превышала предела обнаружения.

Таблица 4.6. Условия и результаты процесса дистилляции кадмия из черного с дозагрузкой и накоплением остатка.

№ п/ п	Загружено:		Темпе- ратура дистил- ляции, °C	Про- дол- жит., мин	Получено:						
	Наименование	Масса, г			Наименование	Темпе- ратура кон- денс., °C	Вы- ход, мас.%	Содержание примесей, мас. %:			
								сви- нец	таллий	никель	медь
1.	Кадмий черно- вой	360,8	420±5	120	Конденсат К-1	400	4,79	Не обн.	1,4·10 ⁻²	5,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
					Конденсат К-2	380	10,78	Не обн.	2,3·10 ⁻²	3,8·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
					Конденсат К -3-5	320-180	3,43	-	-	-	-
	Итого:	360,8			Остаток опыта 1		80,17				
2.	Кадмий чернов.	71,52	430÷440 ±5	300	Конденсат К-1	430-415	23,32	Не обн.	2,4·10 ⁻³	3,1·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
	Остаток опыта 1	289,24			Конденсат К-2	400-375	39,87	Не обн.	3,0·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
					Конденсат К -3-5	340-170	12,73	Не обн.	2,5·10 ⁻³	3,9·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
	Итого:	360, 76			Остаток опыта 2		19,88				
3.	Кадмий чернов.	394,88	430±5	300	Конденсат К-1	420	15,30	Не обн.	1,7·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
	Остаток опыта 2	71,73			Конденсат К-2	380	30,05	Не обн.	1,8·10 ⁻³	2,1·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
					Конденсат К -3-5	325-165	7,98	Не обн.	1,7·10 ⁻³	3,1·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
	Итого:	466,61			Остаток опыта 3		42,93				
4.	Кадмий чернов.	145,64	430±5	150	Конденсат К-1	410	15,08	Не обн.	2,3·10 ⁻³	3,1·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
	Остаток опыта 3	200,29			Конденсат К-2	380	15,25	Не обн.	9,7·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
					Конденсат К -3-5	330-115	6,06	-	-	-	-
	Итого:	345,93			Остаток опыта 4		62,89				
5.	Кадмий чернов.	229,10	420÷430 ±5	270	Конденсат К-1	400-425	14,14	Не обн.	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
	Остаток опыта 4	217,55			Конденсат К-2	380-400	24,05	Не обн.	Не обн.	2,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
					Конденсат К -3-5	320-170	8,91	-	-	-	-
	Итого:	446,65			Остаток опыта 5		50,47	0,11	10,97	1,25	1,6·10 ⁻²

Повышение качества конденсата по примеси свинца, по-нашему мнению, происходит вследствие образования интерметаллических соединений Tl_7Pb , Tl_5Pb_3 , сохраняющих связи в жидкой фазе. Очистка от никеля и меди как и в случае обычного дистилляционного процесса не вызывала затруднений. Содержание никеля в конденсате значительно ниже, чем в металле марки Кд0, меди – соответствовало стандарту для Кд00.

Итоговый остаток от дистилляции (при выходе от суммарного загруженного 18,75%) содержал, мас. %: свинца – 0,11; таллия – 10,97; никеля – 1,25; меди – $1,6 \cdot 10^{-2}$; кадмия (по разности) – 87,65. Остаток представляет собой полиметаллический сплав с никельсодержащими включениями и служит исходным промпродуктом для извлечения из него таллия. Процесс переработки сплава подобного состава может быть осуществлен дробным испарением – вначале дистилляцией остаточного кадмия с возвратом конденсата на дистилляцию с накоплением остатка, затем испарением при 800-900 °С с получением чернового таллия.

Таким образом, технологические испытания [42] показали, что дистилляция кадмия из чернового с повышенным содержанием примесей и накоплением их в остатке от дистилляции позволяет в одну стадию получить металл марки Кд0. Условием получения марочного металла является ограничение концентрация таллия в полиметаллическом сплаве 15%. Совместное присутствие свинца и таллия в перерабатываемом черновом кадмии улучшает качество рафинированного металла по содержанию примесей. Удельная производительность оборудования при реализации процесса дистилляции с накоплением остатка уменьшается в пределах, приемлемых для промышленного производства.

4.5 Заводские испытания процесса рафинирования чернового кадмия с накоплением примесей

В связи с положительными результатами лабораторных исследований по вакуумному рафинированию кадмия с высоким содержанием примесей и запросом Шимкентского свинцового завода о разработке технологии рафинирования чернового металла применительно к существующим производственным условиям были проведены опытно-конструкторские разработки аппарата для очистки кадмия, изготовление и испытание оборудования и технологии.

4.5.1 Разработка аппарата для вакуумного рафинирования

При разработке конструктивного оформления процесса рафинирования кадмия с высоким содержанием примесей и накоплением остатка от дистилляции нами рассмотрены разработанные конструкции вакуумных аппаратов с вращающимся испарителем для перемешивания расплава, накапливающегося при отгонке летучего компонента, конструкции, предусматривающие очистку паровой фазы от менее летучих, чем дистиллируемый металл, примесей [43-

45] и аппараты, с непосредственной загрузкой перерабатываемого продукта в вакуумный дистиллятор [46-49]. В результате, при разработке конструкции аппарата для вакуумного рафинирования кадмия нами принят за основу однокамерный вариант установки с тарельчатым дистиллятором и расположенным над ним конденсатором с перфорированными экранами [45].

Схема разработанного аппарата для вакуумной дистилляции кадмия приведена на рис. 4.4.

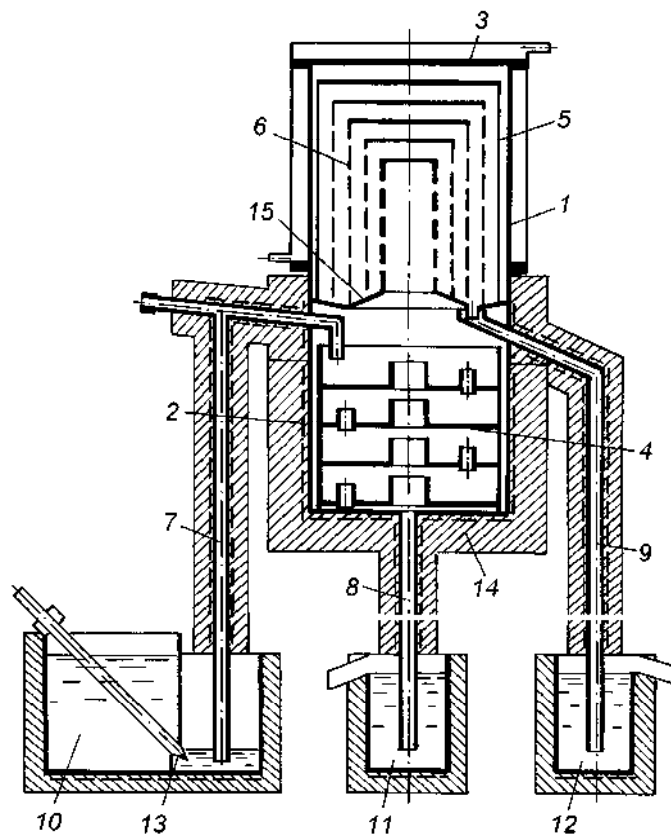


Рис. 4.4. Вакуумный аппарат для рафинирования черного кадмия:

1-конденсатор; 2-дистиллятор; 3-крышка; 4-испарительные тарели; 5-сплошной экран; 6-перфорированные экраны; 7-металлопровод черного кадмия; 8-металлопровод избытка загруженного; 9-металлопровод рафинированного кадмия; 10-котел черного кадмия; 11-котел избытка загруженного; 12-котел рафинированного кадмия; 13-клапан; 14-электropечь; 15-тарель сбора конденсата.

Аппарат представляет собой герметичный корпус выполненный из двух частей: нижней – дистиллятора и верхней - конденсатора с фланцевым герметичным соединением. В дистилляторе размещены четыре испарительные тарели сварной конструкции, имеющие центральное отверстие для выхода пара суммарной площадью около $0,4 \text{ м}^2$. Тарели установлены одна на другую и дно дистиллятора. К корпусу дистиллятора присоединены электрообогреваемые металлопроводы для подачи черного металла, выпуска конденсата - рафинированного кадмия и металлопровод, позволяющий слить излишки загруженно-

го сплава. Над испарительными установлена сборная тарель конденсатора, отделяющая дистиллятор от конденсатора, на которой в свою очередь размещены коаксиально перфорированные и сплошной экраны конденсатора. Размещение сборной тарели конденсатора в верхней части дистиллятора исключили затруднения при сливе конденсата, которые могли быть вызваны недостатком тепла для поддержания последнего в жидком состоянии. Сборная тарель снабжена патрубком для слива конденсата, который опускается в воронку металлопровода для слива конденсата - рафинированного кадмия.

Котел черного кадмия разделен перегородкой на больший и меньший объемы. В меньший объем опущен металлопровод черного металла. В перегородке выполнен игольчатый клапан для перепуска исходного кадмия из большего объема, предназначенного для наплавления, в меньшую - загрузочную часть объема.

Пуск установки и технологический процесс осуществляли следующим образом. Предварительно производили наплавление продуктов или заливку ими (под слой NaOH) соответствующих котлов, в которые опускали нижние концы металлопроводов. Температуру котлов и металлопроводов поддерживали в пределах 330-370 °С. Температуру в дистилляторе доводили до 550-600 °С. При создании разрежения металлопроводы заполняли расплавом на высоту, уравнивающую атмосферное давление. Открытием клапана в котле черновой кадмий перепускали в меньший объем. В связи с тем, что высота металлопровода лишь на 30-40 мм превышала высоту барометрического столба, уравнивающего атмосферное давление, то практически весь кадмий, поступивший в малый объем, вследствие разницы давлений засасывался в дистиллятор на верхнюю тарель и через переливные патрубки заполнял нижерасположенные тарели. Вместимость тарелей по кадмию составляла 120 кг. После загрузки клапан перекрывали и производили наполнение большего объема котла кадмием, подлежащим рафинированию, для следующей загрузки.

При нагреве черного металла на тарелях до 440°С кадмий испарялся и через центральное отверстие сборной тарели выводился в конденсатор на конденсацию на перфорированных экранах в жидкую фазу. Жидкий конденсат с экранов собирался на сборной тарели и через металлопровод выводился в котел рафинированного кадмия, из которого его разливали в изложницы или накапливали (при достаточной емкости) для одновременного розлива.

После завершения процесса дистилляции загруженного кадмия, о чем судили по выходу рафинированного металла или повышению температуры в дистилляторе, процесс загрузки повторяли. По завершении переработки определенного количества исходного черного кадмия, аппарат заполняли инертным по отношению к расплаву газом (азотом, аргоном) и охлаждали. Остаток с тарелей извлекали после охлаждения и демонтажа крышки, конденсатора и сборной тарели. Длительность процесса эксплуатации аппарата в режиме дистилляции без его разборки определялся содержанием малолетучих примесей, концентрирующихся в остатке на тарелях.

В процессе технологических испытаний отмечена стабильность работы разработанной аппаратуры и отсутствие остановок из-за неисправностей оборудования.

4.5.2 Технологические испытания процесса рафинирования кадмия с накоплением примесей

При проведении испытаний [50-52] использовали черновой кадмий после переплавки губки под слоем щелочи, содержащий, %: свинца-0,020÷0,023; таллия – 1,4÷1,7; никеля – 0,14÷0,50; меди – 0,007÷0,030. Содержание цинка в исходном металле не превышало определенное ГОСТ 1467-93 (0,004 %) вследствие перехода его в щелочной плав. Исходя из состава концентрация всех примесей в черновом кадмий превышала установленную стандартом, а по содержанию таллия не могла быть переработана по существующей схеме дистилляционного рафинирования без дополнительной операции удаления таллия из конденсата реагентами. Условия и результаты испытаний приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7. Условия и результаты заводских технологических испытаний по вакуумному рафинированию черного кадмия

№ п.п.	Температура, °С	Количество загруженного, т	Получено рафиниров. кадмия, т	Извлечение кадмия, мас. %	Содержание таллия в раф. кадмий, мас. %	Производительность, аппарата, т/(м ² ·сут.)
1	420±10	0,270	0,220	83,4	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,611
2	430±10	0,190	0,183	98,5	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,694
3	440±10	0,210	0,203	98,7	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,725
4	440±10	0,410	0,395	98,6	$5,9 \cdot 10^{-3}$	0,718

В табл. 4.7 приведено лишь содержание таллия в рафинированном кадмий, так как концентрации свинца, никеля и меди во всех случаях соответствовали требованиям стандарта. Из данных табл. 4.7 видно, что при высоком (более 98,5 %) извлечении кадмия в рафинированный металл содержание таллия незначительно превышает установленное ГОСТом (0,003 мас. %). При неполном переводе (83,4 %) кадмия в паровую фазу кадмий рафинированный соответствует марке Кд0. При этом производительность аппарата значительно ниже, чем в непрерывном процессе, и составляет 0,6-0,7 т/(м²·сут.).

Изменение технологических параметров в балансовом испытании технологии рафинирования кадмия с накоплением примесей в остатке от дистилляции приведены на рис. 4.5.

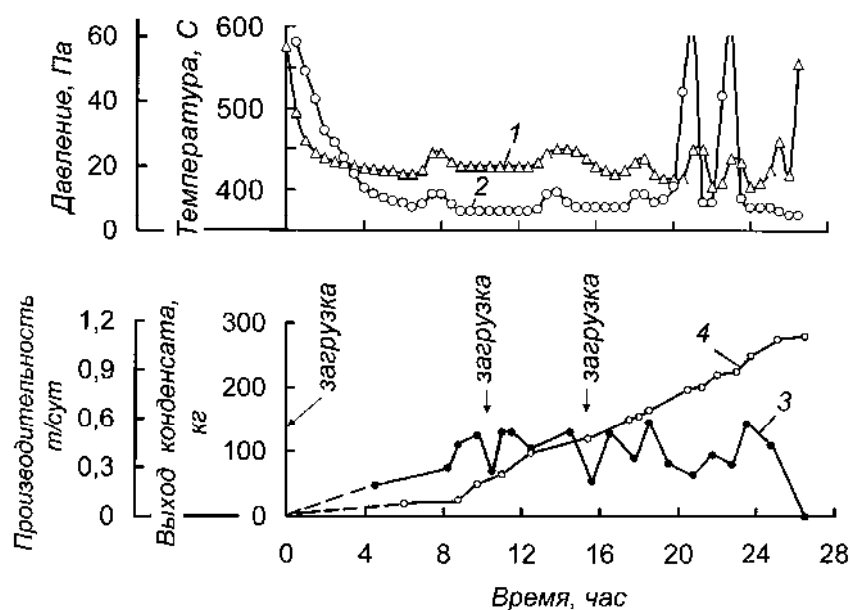


Рис. 4.5. Технологические параметры в течение балансового испытания технологии рафинирования кадмия с накоплением примесей: 1- температура; 2 - давление; 3 – производительность по конденсату; 4 – выход рафинированного кадмия.

Процесс испарения вели при температуре 440 ± 10 °C и давлении в установившемся режиме около 25 Па. Производительность аппарата по рафинированному кадмию колебалась от 220 до 590 кг/сутки. Понижение производительности наблюдали во время загрузки черного металла, имевшего более низкую температуру, чем находившийся в аппарате. Средняя производительность с начала выхода конденсата составила 340 кг/сутки. Изменение концентрации примесей во время переработки партии черного металла приведено в табл. 4.8.

Следует отметить, что в соответствии с ГОСТ 1467-67 в марке Кд0 ограничивалась концентрация никеля 0,002 мас. %.

Изменение содержания таллия и свинца в суточный период переработки (рис. 4.6) показывает снижение содержания примесей в рафинированном кадмии в течение всего периода дистилляции и трехкратной периодической загрузки (примерно по 100 кг через 7,5-8 часов). Превышение установленной стандартом концентрации таллия в конденсате проявляется при испарении кадмия в конечном периоде.

Материальный баланс технологического испытания, в котором переработано около 300 кг черного кадмия, приведен в табл. 4.9. Из данных в табл. 4.8 и 4.9 видно, что по всем примесям, за исключением концентрации таллия в конце технологического процесса, рафинированный кадмий соответствует металлу марки Кд0. Примеси на 87-99% концентрируются в полиметаллическом сплаве – остатке от дистилляции. Изменение концентрации таллия во времени проходит через минимум с накоплением полиметаллического сплава на тарелках, что подтверждает аккумулярующие свойства формируемого слоя, выводы термодинамических исследований, данные лабораторных и укрупненных испытаний.

Таблица 4.8. Содержание примесей в рафинированном кадмии в зависимости от времени технологического процесса

Наименование	Содержание примесей, мас. %:					Время от начала процесса, час
	Свинец	Медь	Таллий	Цинк	Никель	
Кадмий черновой	$\overline{0,021}$	$\overline{0,03}$	$\overline{1,50}$	не обн. ²	$\overline{0,14}$	
Кадмий рафинированный	$\frac{0,0100^1}{0,0090}$	$\frac{0,0056}{0,0035}$	$\frac{0,0030}{0,0300}$	$\frac{0,004}{\text{не обн.}}$	$\frac{0,002}{0,00035}$	4,00
Кадмий рафинированный	$\frac{0,0061}{0,0055}$	$\frac{0,0032}{0,0021}$	$\frac{0,0012}{0,0021}$	$\frac{0,004}{\text{не обн.}}$	$\frac{0,002}{0,00026}$	8,50
Кадмий рафинированный	$\frac{0,0060}{0,0028}$	$\frac{0,0020}{0,0007}$	$\frac{0,0012}{0,0013}$	$\frac{0,004}{\text{не обн.}}$	$\frac{0,002}{0,00016}$	14,25
Кадмий рафинированный	$\frac{0,0100}{0,0015}$	$\frac{0,0020}{0,0003}$	$\frac{0,0023}{0,0011}$	$\frac{0,004}{\text{не обн.}}$	$\frac{0,002}{0,00021}$	18,17
Кадмий рафинированный	$\frac{\quad}{0,0010}$	$\frac{\quad}{0,0001}$	$\frac{\quad}{0,0054}$	$\frac{0,004}{\text{не обн.}}$	$\frac{\quad}{0,00010}$	21,75
Кадмий рафинированный	$\frac{0,0051}{0,0013}$	$\frac{0,0020}{0,0001}$	$\frac{0,0056}{0,0065}$	$\frac{0,004}{\text{не обн.}}$	$\frac{0,002}{0,00052}$	24,50
ГОСТ 1467-93 Кадмий Кд0	0,02	0,01	0,003	0,004	-	
Примечания: Числитель – результаты анализов заводской лаборатории, знаменатель – в лаборатории физических методов анализа ИмиО.						

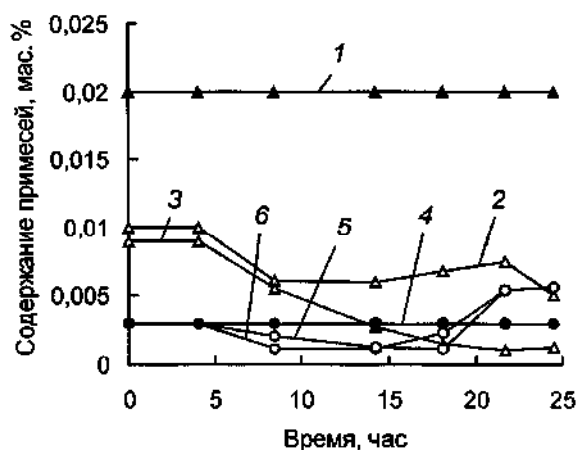


Рис. 4.6. Изменение содержания свинца и таллия в рафинированном кадмии во время дистилляции: 1-3 – свинца; 4-6 таллия; 1,4 – ГОСТ 1467-93; 2,5 – данные заводской лаборатории; 3,6 – данные ИМиО.

Таблица 4.9. Материальный баланс рафинирования кадмия дистилляцией с накоплением остатка от дистилляции.

Статьи баланса	Масса		Кадмий		Свинец		Медь		Таллий		Никель	
	кг	%	содержание, %	распределение, %	содержание, %	распределение, %	содержание, %	распределение, %	содержание, %	распределение, %	содержание, %	распределение, %
Загружено: 1.Кадмий черновой	299,2	100	98,23	100	0,021	100	0,030	100	1,50	100	0,14	100
Получено: 1.Кадмий рафинированный	290,1	96,96	99,99	98,7	0,0022	10,19	0,0054	1,78	0,0034	0,22	0,00026	0,17
2. Остаток от дистилляции	8,6	2,87	41,39	1,21	0,640	87,58	1,04	99,60	52,10	99,83	4,79	98,33
Итого:	298,7	99,83		99,91		97,77		101,38		100,05		98,50
Невязка баланса	-0,5	-0,17		-0,09		-2,23		+1,38		+0,05		-1,50
Примечание- содержание элементов в рафинированном кадмии определено расчетным путем по массе каждой опробованной партии и концентрации компонентов в ней.												

Превышение содержания таллия в конденсате сверх установленного может быть объяснено с одной стороны накоплением его в остатке от дистилляции (52,1 %) и возможностью механического уноса паром кадмия, с другой - повышением температуры в конце технологического процесса.

Вместе с тем снижение содержание таллия в рафинированном кадмии на три порядка (с 1,50 % до 0,0054-0,0065 %) требует лишь доочистки его хлоридом аммония на стадии розлива в чушки.

Нетрудно видеть также, что ограничивая извлечение кадмия примерно 80 % возможно прямое получение металла марки Кд0 с возвратом некондиционного по содержанию таллия конденсата на редистилляцию. Последнее незначительно повысит циркуляционную нагрузку, однако, обеспечивает возможность безреагентного рафинировочного процесса.

Остаток от дистилляции, представляющий собой в основном сплав кадмия с таллием (41,39 % Cd, 52,10 % Tl), является сырьем для извлечения таллия.

Проведенные, таким образом, заводские испытания технологии вакуумного дистилляционного рафинирования кадмия с большим содержанием примесей показали возможность эффективной очистки черного металла с получением марочного Кд0 в одну стадию, простоту и надежность разработанного аппаратного оформления.

4.6 Разработка технологии рафинирования кадмия вакуумной дистилляцией с получением черного таллия

Заводские испытания по дистилляции кадмия, обогащенного таллием, показали возможность получения марочного кадмия, концентрации таллия в отдельном промпродукте и стабильность работы аппарата и узлов в целом.

Получение промпродукта на основе таллия, в котором сосредоточено 87-99 % примесей из черного кадмия в металлической форме, послужило основанием для изыскания рациональной схемы его переработки.

Существующая технология извлечения таллия основана на использовании процессов получения хлоридного плава, его гидрометаллургической переработки, получения черного таллия и его рафинирования, что сопровождается получением и последующей переработкой дополнительных промпродуктов.

В этой связи проведены исследования, имеющие целью разработку безреагентной схемы переработки черного кадмия с разделением и получением марочных кадмия и таллия способом вакуумной дистилляции [53,54].

Предложена и реализована схема, приведенная на рис. 4.7, включающая три стадии: первая - процесс испарения кадмия до содержания примеси таллия в остатке дистилляции не более 15 %; вторая – дистилляция остаточного кадмия с получением обратного конденсата, который объединяют с черновым кадмием; третья – дистилляция таллия из остатка второй стадии с получением черного таллия. Увеличение концентрации таллия более 15 % сопровожда-

ется переходом таллия в паровую фазу, что не позволяет получить марочный металл с содержанием 99,96 % основного элемента (Кд0).



Рис. 4.7. Схема переработки чернового переплавленного кадмия с высоким содержанием таллия вакуумной дистилляцией

Испытания проведены в аппарате периодического действия. Температуру первой стадии дистилляции поддерживали равной 420-440°C, второй - 450-470°C, третьей - 850-870°C, давление - около 25 Па. При проведении балансовых испытаний использован черновой металл, содержащий, %: кадмия – 97,61; таллия – 2,12; свинца – 0,015; меди –; никеля – 0,24; меди – 0,003. Результаты переработки, содержание элементов, распределение по продуктам переработки и их выход приведены в табл. 4.10.

После проведения дистилляции 1 стадии получен конденсат кадмия, соответствующий по составу КД-0 и содержащий $1 \cdot 10^{-4}$ % меди и $4 \cdot 10^{-4}$ % никеля. Выход кадмия КД-0 составил 81,25 % от загруженного чернового. Извлечение кадмия из остатка первой стадии дистилляцией на второй при 450-470°C сопровождается получением оборотного конденсата кадмия, содержащего $2,3 \cdot 10^{-2}$ % таллия, $1 \cdot 10^{-4}$ % меди и $6 \cdot 10^{-4}$ % никеля, который объединяют с исходным черновым металлом.

В результате дистилляции на третьей стадии получен черновой таллий с содержанием 96,9 % основного элемента при сквозном извлечении 99,26 %. Кроме того, в составе последнего 3,06 % кадмия, 0,02 % – свинца, $1 \cdot 10^{-3}$ % меди и $1 \cdot 10^{-2}$ % никеля. Остаток дистилляции третьей стадии представляет собой спеченную массу, на 90,5 % представленную никелем, при массовом выходе 0,27 % от загруженного и утилизация его не представляет затруднений. При высоком содержании свинца в остатке третьей стадии он может быть выделен дистилляцией в вакууме при 1000-1100 °C в виде чернового металла [55].

Таблица 4.10. Материальный баланс рафинирования переплавленного чернового кадмия

Статьи баланса	Масса,		Кадмий			Таллий			Свинец		
	кг	%	Содер- жание, %	Масса, кг	Распре- деле- ние, %	Содер- жание, %	Масса, г	Распре- дел., %	Со- держ. , %	Масса, г	Распре- дел., %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 стадия											
Загружено:											
Кадмий чернов.	3,608	30,022	97,61	3,522		2,12	76,5		0,015	0,541	
Кадмий чернов.	3,048	25,362	97,61	2,975		2,12	64,6		0,015	0,457	
Кадмий чернов.	3,071	25,553	97,61	2,997		2,12	65,1		0,015	0,461	
Кадмий чернов.	1,835	15,270	97,61	1,791		2,12	38,9		0,015	0,275	
Кадмий чернов.	0,456	3,795	97,61	0,445		2,12	9,7		0,015	0,068	
Итого кадмия чернового:	12,018	100,0	97,61	11,730	100,0	2,12	254,8	100,0	0,015	1,802	100,0
Получено:											
Кадмий рафин.	0,716	5,96	99,97	0,716	6,10	0,0019	0,014	0,005	н/о	-	-
Кадмий рафин.	4,150	34,53	99,97	4,149	35,37	0,0028	0,116	0,046	н/о	-	-
Кадмий рафин.	2,687	22,36	99,99	2,686	22,90	0,0019	0,051	0,020	н/о	-	-
Кадмий рафин.	0,836	6,95	99,99	0,835	7,12	0,0017	0,014	0,006	н/о	-	-
Кадмий рафин.	1,376	11,45	99,99	1,376	11,73	0,0012	0,016	0,006	н/о	-	-
Итого кадмия рафиниров.	9,765	81,25	99,99	9,762	83,22	0,0022	0,211	0,083	-	-	-
Остаток 1 ста- дии	2,250	18,72	87,33	1,965	16,75	11,29	254,03	99,70	0,09	2,025	112,37

Продолжение табл. 4.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Итого получено											
на 1 стадии	12,015	99,97		11,727	99,97		254,241	99,783		2,025	112,37
Невязка 1 стадии	-0,003	-0,003		-0,003	-0,03		-0,559	-0,217		+0,223	+12,37
2 стадия											
Загружено:											
Остаток 1 ста- дии	2,250	18,72	87,33	1,965	16,75	11,29	254,03	99,70	0,09	2,025	112,37
Получено:											
Cd- конденсат	1,923	16,00	99,96	1,922	16,39	0,023	0,442	0,17	0,009	0,183	9,60
Остаток 2 стад.	0,296	2,46	3,72	0,011	0,09	85,67	253,58	99,52	0,61	1,806	100,22
Итого получено											
на 2 стадии	2,243	18,46		1,933	16,48		254,02	99,69		1,979	109,82
Невязка 2 стадии	-0,007	-0,26		-0,032	-0,27		-0,778	-0,31		+0,177	+9,82
3 стадия											
Загружено:											
Остаток 2 стад.	0,296	2,46	3,72	0,011	0,09	85,67	253,58	99,52	0,61	1,806	100,22
Получено:											
TI -конденсат	0,261	2,17	3,06	0,008	0,068	96,90	252,91	99,26	0,02	0,052	2,88
Остаток 3 стад.	0,032	0,27	1,96	0,0006	0,005	2,01	0,643	0,25	4,58	1,466	81,35
Итого получено											
на 3 стадии	0,293	2,44		0,0086	0,073		253,553	99,51		1,518	84,23
Невязка 3 стадии	-0,003	-0,02		-0,0024	-0,017		-0,027	-0,01		-0,288	-15,98

Продолжение табл. 4.10

Статьи баланса	Масса,		Медь			Никель		
	кг	%	Содер- жание, %	Масса, кг	Распре- деление, %	Содер- жание, %	Масса, г	Распре- деление, %
1	2	3	13	14	15	16	17	18
1 стадия								
Загружено:								
Кадмий черновой	3,608	30,022	0,003	0,108		0,24	8,659	
Кадмий черновой	3,048	25,362	0,003	0,091		0,24	7,315	
Кадмий черновой	3,071	25,553	0,003	0,092		0,24	7,371	
Кадмий черновой	1,835	15,270	0,003	0,055		0,24	4,404	
Кадмий черновой	0,456	3,795	0,003	0,014		0,24	1,094	
Итого кадмия черно- вого:	12,018	100,0	0,003	0,360	100,0	0,24	28,843	100,0
Получено:								
Кадмий рафинирован.	0,716	5,96	0,0001	0,0007	0,19	0,0004	0,0029	0,01
Кадмий рафинирован.	4,150	34,53	0,0001	0,0041	1,14	0,0003	0,0124	0,04
Кадмий рафинирован.	2,687	22,36	0,0001	0,0027	0,75	0,0005	0,0134	0,05
Кадмий рафинирован.	0,836	6,95	0,0001	0,0008	0,22	0,0009	0,0075	0,03
Кадмий рафинирован.	1,376	11,45	0,0001	0,0014	0,39	0,0002	0,0028	0,01
Итого кадмия рафи- нированного	9,765	81,25	0,0001	0,0097	2,69	0,0004	0,0390	0,14
Остаток 1 стадии	2,250	18,72	0,015	0,3375	93,75	1,29	29,025	100,63

Продолжение табл. 4.10								
1	2	3	13	14	15	16	17	18
Итого получено на 1								
стадии	12,015	99,97		0,3472	96,44		29,064	100,77
Невязка 1 стадии	-0,003	-0,003		0.0128	-3,56		+0,221	+0,77
2 стадия								
Загружено:								
Остаток 1 стадии	2,250	18,72	0,015	0,3375	93,75	1,29	29,025	100,63
Получено:								
Cd- конденсат	1,923	16,00	0,0001	0,0019	0,53	0,0006	0,0115	0,04
Остаток 2 стадии	0,296	2,46	0,11	0,3256	90,44	9,79	28,978	100,47
Итого получено на 2								
стадии	2,243	18,46		0,3275	90,97		28,9905	100,51
Невязка 2 стадии	-0,007	-0,26		-0,0325	-9,03		+0,1475	+0,51
3 стадия								
Загружено:								
Остаток 2 стадии	0,296	2,46	0,11	0,3256	90,44	9,79	28,978	100,47
Получено:								
Tl -конденсат	0,261	2,17	0,001	0,0026	0,72	0,01	0,026	0,09
Остаток 3 стад.	0,032	0,27	1,01	0,3230	89,72	90,48	28,954	100,38
Итого получено на 3								
стадии	0,293	2,44		0,3256	90,44		28,98	100,47
Невязка 3 стадии	-0,003	-0,02		-	-		-0,002	-0,007

Проведенные таким образом технологические исследования подтвердили данные теоретических, лабораторных и укрупненных исследований и позволили предложить экологически безопасную технологическую схему переработки чернового переплавленного под слоем щелочи кадмия с высоким содержанием примесей с получением марочного кадмия (Кд0) и чернового таллия.

4.7 Рафинирование кадмия с получением металла высокой чистоты

Межгосударственным стандартом ГОСТ 1467-93 предусмотрены три марки кадмия высокой чистоты: Кд00 (99,998 мас. % Cd), Кд000 (99,9998 мас. % Cd) и Кд0000 (99,9999 мас. % Cd). К настоящему времени получение указанных марок осуществляли по комбинированной схеме, включающей физические и химические процессы, с кратным повторением тех или иных операций очистки от трудноудаляемых примесей.

Уровень разработок, выполненных в лаборатории рафинирования цветных металлов и вакуумных процессов ИМиО АН Каз ССР, позволил отказаться от использования химических реагентов и реализовать технологии рафинирования с использованием процессов очистки, основанных на различии физических свойств кадмия и металлов-примесей.

Нами предложена схема рафинирования переплавленного чернового кадмия, представленная на рис. 4.8. Схема включает трехстадийную дистилляцию кадмия с получением металла марки Кд0, оборотного конденсата кадмия, возвращаемого на первую стадию испарения, и переработка остатка дистилляции с получением чернового таллия.

Черновой таллий подвергали дистилляционной очистке при температуре 550-600 °С от легколетучих примесей (если концентрация менее летучих, чем

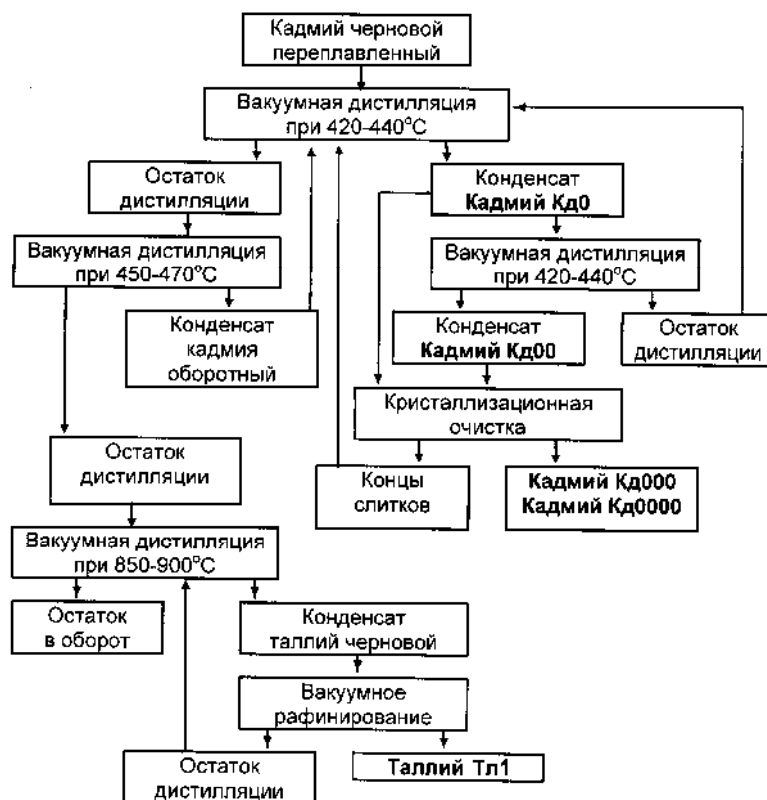


Рис. 4.8. Схема рафинирования кадмия физическими методами с попутным извлечением таллия

таллий, элементов не превышала установленную стандартом) и дистилляцией собственно таллия (при высокой концентрации последних) с фракционной конденсацией пара.

Для получения высокочистого металла Кд00 использован процесс повторной вакуумной дистилляции. Производство высших марок предполагает использование кристаллизационного метода очистки. По существующим в настоящее время технологиям получение каждой последующей марки металла предполагает использование в качестве исходного металл, чистотой ей предшествующий. Нами разработан процесс получения марок Кд000 и Кд0000 кристаллизационной очисткой дистиллированного кадмия Кд0. Результаты технологических исследований и аппаратурных разработок по получению высокочистого кадмия изложены ниже.

4.7.1 Получение высокочистого кадмия марок Кд000 и Кд0000

Существующие схемы получения высокочистого кадмия (99,999-99,9999 мас. % Cd) включают реагентные, физические и кристаллофизические способы очистки. При этом в качестве исходного используют высокомарочный металл, как правило, предшествующий по качеству получаемому [53-55].

При разработке схемы рафинирования с получением металла высоких марок без использования реагентов представляет интерес технологическая возможность кристаллизационной очистки кадмия марки Кд0, полученного дистилляцией из черногого [56,57].

Испытания проведены на установке (рис. 4.9.) с горизонтальным

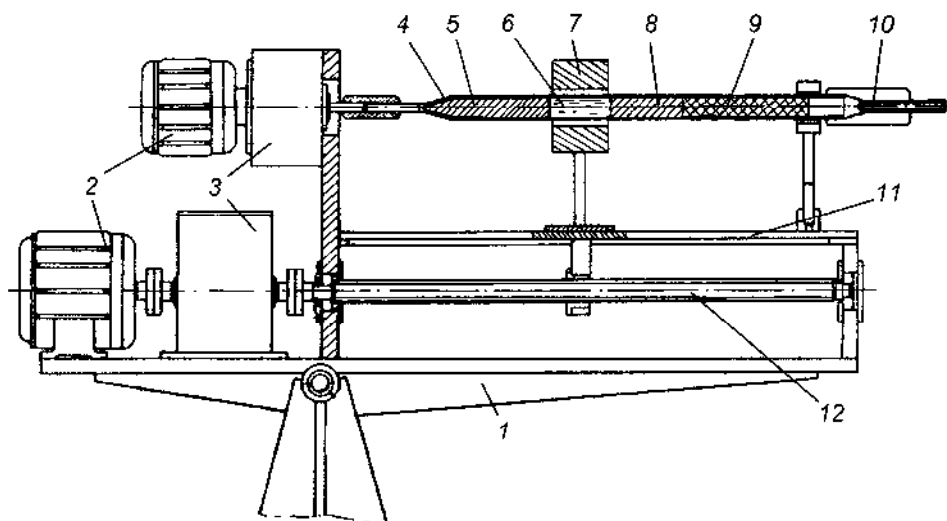


Рис. 4.9. Установка кристаллизационной очистки кадмия с вращающимся контейнером: 1-станина; 2-электродвигатели; 3-коробка передач; 4-очищенное вещество; 5-контейнер; 6-расплавленная зона; 7-нагреватель; 8-неочищенный материал; 9-вставка графитовая; 10-заглушка вакуумная; 11-направляющие; 12-винт ходовой.

расположением контейнера, печью сопротивления и шести ступенчатой коробкой передач устройства для ее перемещения, установленными на столе с возможностью изменения наклона в пределах $\pm 45^\circ$. Перемешивание расплава в процессе кристаллизации осуществляли вращением контейнера, скорость которого могла быть изменена в интервале 1,7-23,3 с⁻¹.

На предварительном этапе выполнено определение коэффициентов распределения трудноудаляемых примесей натрия, кальция, магния и других в зависимости от технологических параметров применительно к исходному кадмию.

Для расчета эффективных и равновесных коэффициентов распределения использован интегральный метод, заключающийся в следующем. В условиях интенсивного перемешивания расплава и выбранной скорости вытягивания осуществляют процесс направленной кристаллизации расплавленного металла с введенными в него исследуемыми примесями. Затем определяют концентрацию примесного элемента по длине слитка и строят кривую распределения. Расчет коэффициента распределения осуществляли по формуле [58]:

$$K = y \frac{(1 - g)}{1 - \int_0^g y dg}, \quad (4.1)$$

в которой $y = c/c_0$ - относительная концентрация, где c - концентрация примеси в определенном участке слитка; c_0 - начальная концентрация; $g = l/l_0$ - относительная длина слитка, то есть исходная концентрация примеси и длина слитка приняты за единицу. Уравнение (4.1), выведенное с учетом материального баланса, содержит одно ограничение - предполагает отсутствие диффузии примеси в твердой фазе. Интегрирование кривой распределения позволяет судить о зависимости коэффициента распределения от концентрации примеси.

Кристаллизацию кадмия проводили в цилиндрических кварцевых контейнерах, глухой конец которых выполнен в виде конуса, что улучшает зарождение в начальный период процесса и уменьшает отрицательное воздействие эффекта перераспределения расплава. Такое осуществление процесса относят к неконсервативной направленной кристаллизации, характеризующейся наличием в системе только одной фазовой границы - фронта и прогрессивным убыванием объема расплава. Распределение примеси между жидкой и твердой фазами зависит также от условий затвердевания. Важными являются скорость кристаллизации - скорость перемещения фронта кристаллизации и степень перемешивания расплава. При интенсивном перемешивании и определенной скорости кристаллизации, когда вследствие диффузии градиенты концентрации стремятся к нулю, процесс протекает в равновесной области и концентрация примеси в твердой фазе равна произведению концентрации примеси в жидкой фазе и коэффициента распределения.

Для определения коэффициентов распределения последовательным разбавлением готовили сплавы, содержащие различные количества и комбина-

ции примесей. В качестве основы использован дистиллированный кадмий, содержащий, мас. %: меди – $4,8 \cdot 10^{-3}$; никеля – $4,7 \cdot 10^{-4}$; таллия – $2,8 \cdot 10^{-3}$; свинца – $8,8 \cdot 10^{-3}$. Сплавы готовили в кварцевых ретортах при 400°C и отливали в слитки диаметром 16 мм и массой около 0,3 кг. Для предотвращения окисирования загруженные контейнеры после эвакуации воздуха отпаивали или герметизировали с помощью резиновых уплотнений. При проведении испытаний принято, что скорость кристаллизации равна скорости перемещения печи. Для уменьшения их реального несовпадения поддерживалась оптимальная температура расплава, равная $350 \pm 3^\circ\text{C}$. Заполнение контейнера металлом составило 75-80%, угол наклона к горизонту 2° , время предварительного прогрева при $350 \pm 3^\circ\text{C}$ один час, скорость вращения контейнера 5 и $10,8 \text{ с}^{-1}$. Слитки по завершении кристаллизации делили на 10 частей – зон (с соответствующей нумерацией от начала к концу), каждую из которых взвешивали и анализировали.

4.7.2 Распределение примесей при направленной кристаллизации кадмия

Определяли распределение примесей натрия, таллия, магния и индия по зонам (начальная концентрация каждой примеси $2 \cdot 10^{-2}$ мас. %), которые могут присутствовать в металле, полученном при переработке пылей свинцового производства, в зависимости от скорости кристаллизации. По результатам анализа строили зависимости распределения примесей вдоль слитка (на рис. 4.10).

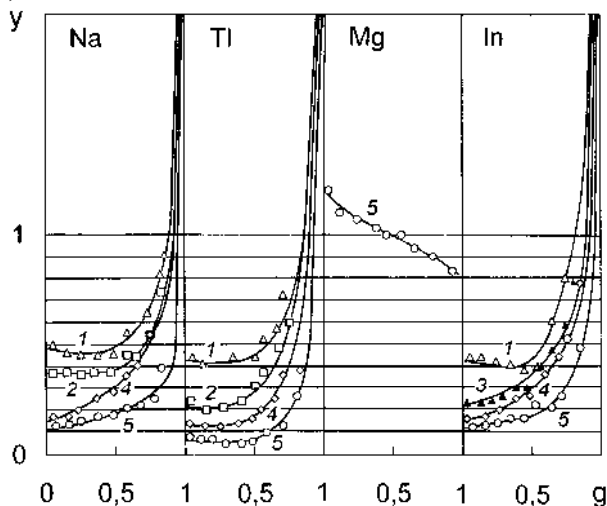


Рис. 4.10. Зависимость распределения примесей вдоль слитка: 1-при скорости кристаллизации $2,10 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; 2- $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; 3- $3,33 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; 4- $2,50 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; 5- $1,30 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; 6- $6,38 \cdot 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Видно, что величина скорости вытягивания оказывает значительное влияние на положение кривых распределения примесей. Для примесей натрия, таллия, индия по мере уменьшения скорости кристаллизации возрастает глубина очистки, но при скорости $1,30 \cdot 10^{-6}$ и $6,38 \cdot 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (и скорости вращения контейнера 5 с^{-1}) она остается постоянной, то есть процесс протекает в равновесных условиях. Кривая распределения примеси магния построена для скорости вытягивания $1,30 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Видно, что магний незначительно перемещается к начальной части слитка. При более высокой

скорости кристаллизации перераспределения примеси практически не происходит.

Направленную кристаллизацию другого сплава, содержащего примеси цинка, никеля, кальция и свинца в количествах, мас. %: $4 \cdot 10^{-2}$; $1,5 \cdot 10^{-2}$; $2,3 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-2}$, проводили в равновесных условиях (скорость кристаллизации $6,38 \cdot 10^{-7}$ м·с⁻¹, скорость вращения контейнера 5 с⁻¹) Кривые распределения по зонам приведены на рис. 4.11, из которого видно, что все примеси перемещаются к торцу слитка, кристаллизующимся последним, причем глубина очистки увеличивается от цинка к свинцу.

По кривым распределения с использованием интегрального уравнения рассчитаны коэффициенты распределения примесей с изменением скорости кристаллизации и равновесные, приведенные в табл. 4.11 и 4.12 соответственно.

Откуда видно, что с уменьшением скорости кристаллизации для примесей таллия и индия уменьшаются коэффициенты распределения и принимают (в пределах ошибки анализа) постоянное значение при скорости, равной $1,30 \cdot 10^{-6}$ и $6,38 \cdot 10^{-7}$ м·с⁻¹.

Коэффициенты распределения цинка и магния, как следует из табл. 4.12, полученные экспериментально хорошо согласуются с расчетными на основании диаграмм состояния. Несколько отличаются коэффициенты для примесей таллия и свинца.

Таблица 4.11. Коэффициенты распределения примесей при изменении скорости кристаллизации слитка кадмия

Скорость кристаллизации, м·с ⁻¹	Коэффициент распределения:			
	таллия	натрия	индия	магния
$2,10 \cdot 10^{-5}$	0,42	0,40	0,36	1,0
$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,29	-	-	1,0
$3,33 \cdot 10^{-6}$	-	0,26	0,20	1,0
$2,50 \cdot 10^{-6}$	0,12	-	0,16	1,1
$1,30 \cdot 10^{-6}$	0,024	0,16	0,11	1,2
$6,38 \cdot 10^{-7}$	0,022	0,15	0,10	1,2

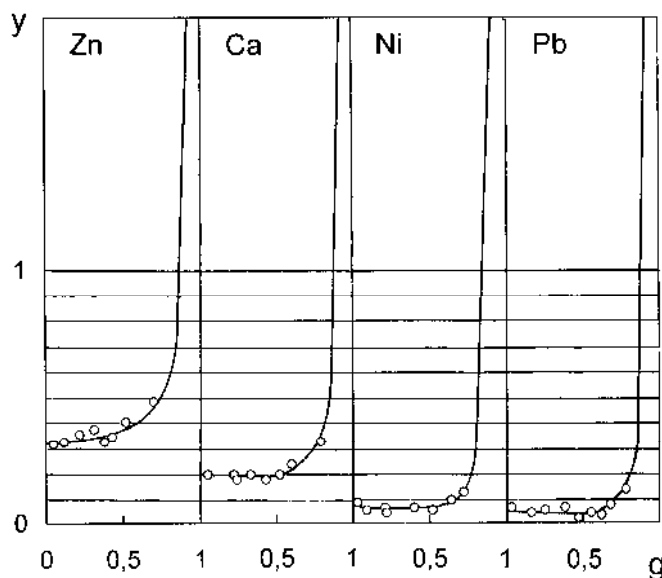


Рис. 4.11. Зависимость распределения примесей вдоль слитка

Таблица 4.12. Равновесные коэффициенты распределения примесей

Метод определения коэффициента	Примеси:							
	Na	Mg	Ca	Ni	Zn	In	Tl	Pb
Экспериментальный	0,15	1,2	0,09	0,025	0,23	0,10	0,023	0,012
Из диаграмм сост.	1,0	1,1	1,0	1,0	0,17	1,0	0,05	0,006

В связи с возможностью повышенной концентрации цинка и свинца в кадмии исследовано влияние их на собственный и коэффициенты распределения других примесей.

Эксперименты проведены для двух исходных концентраций (C_0) цинка: $4 \cdot 10^{-2}$ и $8,5 \cdot 10^{-2}$ мас. %. Установлено, что при начальной концентрации $4 \cdot 10^{-2}$ мас.% распределение примеси подчиняется нормальному, то есть выполняется зависимость коэффициента от скорости кристаллизации. При увеличении исходной концентрации до $8,5 \cdot 10^{-2}$ мас.% (при скорости перемешивания $n=5 \text{ с}^{-1}$) наблюдается резкое понижение качества очистки (табл. 4.13).

Таблица 4.13. Зависимость коэффициентов распределения цинка и индия от исходной концентрации цинка и интенсивности перемешивания

Но ме р зо ны	Коэффициенты распределения:					
	Цинк			Индий		
	$C_0-8,5 \cdot 10^{-2}$ мас. %, $n=5 \text{ с}^{-1}$	$C_0-8,5 \cdot 10^{-2}$ мас. %, $n=10,8 \text{ с}^{-1}$	$C_0-4 \cdot 10^{-2}$ мас. %, $n=5 \text{ с}^{-1}$	$C_0-2,4 \cdot 10^{-2}$ мас. %, $n=5 \text{ с}^{-1}$	$C_0-2,4 \cdot 10^{-2}$ мас. %, $n=10,8 \text{ с}^{-1}$	$C_0-3,1 \cdot 10^{-2}$ мас. %, $n=5 \text{ с}^{-1}$
1	0,68	0,64	0,30	0,19	0,16	0,16
2	0,65	0,61	0,27	0,18	0,16	0,13
3	0,62	0,60	0,26	0,18	0,18	0,12
4	0,60	0,59	0,24	0,19	0,19	0,16
5	0,59	0,59	0,22	0,20	0,18	0,16
6	0,67	0,61	0,21	0,20	0,19	0,16
7	0,67	0,63	0,22	0,21	0,19	0,16
8	0,74	0,71	0,23	0,22	0,18	0,16
9	0,80	0,76	0,24	0,18	0,17	0,17
10	0,92	0,81	0,24	0,20	0,19	0,17

Практически нет улучшения процесса при увеличении интенсивности перемешивания (до $10,8 \text{ с}^{-1}$). Повышение C_0 цинка несколько ухудшает процесс очистки от индия. Изменение коэффициентов распределения цинка и индия в зависимости от концентрации цинка по зонам слитка при скорости кристаллизации $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ приведено в табл. 4.13.

Экспериментами установлено, что увеличение концентрации цинка практически не оказывает влияния на поведение примесей таллия, кальция и магния при направленной кристаллизации кадмия.

Значительное ухудшение качества очистки кадмия направленной кристаллизацией от примесей происходит при увеличении содержания свинца в исходном металле. Данные табл. 4.14 позволяют сравнить величины эффективных и равновесных коэффициентов распределения примесей для двух слитков кадмия, полученных при одинаковой скорости вытягивания $-1,30 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и интенсивности перемешивания $- 5 \text{ с}^{-1}$, при исходной концентрации свинца $8,9 \cdot 10^{-2} \text{ мас. \%}$.

Таблица 4.14. Коэффициенты распределения примесей при направленной кристаллизации кадмия, содержащего $8,9 \cdot 10^{-2} \text{ мас. \%}$ свинца

Примесь	Исходная концентрация, мас. %	Эффективный коэффициент распределения	Равновесный коэффициент распределения
Магний	$2 \cdot 10^{-3}$	1,0	1,2
Никель	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,29	0,025
Цинк	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,46	0,23
Индий	$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,17	0,10
Таллий	$9,3 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,023
Свинец	$8,9 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,012

Из табл. 4.14 видно, что с повышением концентрации свинца в исходном металле коэффициенты распределения увеличиваются, но в разной степени. Ухудшение качества очистки связано, по-нашему мнению, со значительным накоплением примесей на границе раздела жидкость-твердое, что ухудшает условия диффузии примесей в расплав от фронта кристаллизации. Кроме того, не исключено взаимодействие примесей между собой по мере накопления их в расплаве.

Таким образом, установлены коэффициенты распределения примесей при кристаллизационной очистке кадмия. Установлена возможность очистки кадмия направленной кристаллизацией при содержании каждой примеси не более $(2-5) \cdot 10^{-2} \text{ мас. \%}$. Последнее соответствует составу кадмия марки Кд0.

4.7.3 Получение высокочистого кадмия направленной кристаллизацией из металла марки Кд0

При проведении технологических испытаний по получению высокочистого кадмия направленной кристаллизацией использован кадмиевый конденсат, полученный при дистилляционной очистке черного кадмия, содержащий, масс. %: таллия- $5,7 \cdot 10^{-3}$; свинца- $4,8 \cdot 10^{-2}$; меди- $2,3 \cdot 10^{-3}$; никеля- $5,9 \cdot 10^{-3}$. Поведение этих примесей в основном и отслеживали при проведении процесса. Концентрацию других примесей определяли лишь при контрольном опробовании полученного высокочистого кадмия.

Технологические исследования проведены на 4 слитках, которые подвергнуты кристаллизационной очистке. После завершения очистки слитки удаляли из контейнера и у каждого отделяли 9 и 10 зоны (масса каждой около 0.1 массы слитка) и подвергали спектральному анализу, для составления баланса распределения примесей. Предел обнаружения примесей спектральным анализом равен $(1-2) \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Результаты анализа исходного кадмия и проб на содержание примесей, а также их распределение приведены в табл. 4.15. Несмотря на приближенный характер баланса (из-за малой концентрации примесей и ошибки анализа), он дает представление о массовых потоках кристаллизационного процесса. Пятый слиток, подвергнутый очистке, содержал меньшее количество примесей.

Из табл. 4.15 видно, что основное количество примесей (до 97 %) удаляется в последнюю 10 зону, а в девятой зоне концентрация примесей никеля, свинца, и таллия находится на уровне исходной. Исключение составляет медь, у которой в сравнении с остальными примесями менее благоприятный коэффициент распределения, извлечение которой в последнюю зону не превышает 80 %. При очистке кадмия с меньшим количеством примесей их распределение аналогично.

При проведении кристаллизационной очистки следует отметить хорошую воспроизводимость результатов даже при проведении процесса на двух установках, имеющих различный температурный градиент.

При проведении повторного рафинирования полученного кадмия направленной кристаллизацией (табл. 4.16) чувствительность анализа оказалась недостаточной для оценки качества полученного металла. Удалось проанализировать лишь примеси, сконцентрированные в 11 зоне (слиток разделен на 11 зон).

После обрезки концов слитков и изготовления проб, отдельные образцы были подвергнуты анализу в ИНХ СО РАН на соответствие их высокочистому кадмию.

Кроме того, измерением сопротивления образцов кадмия при температуре жидкого азота было установлено соответствие их металлу марки **Кд000** (по ГОСТ 1467-93), концентрация примесей, в котором не превышает, мас. %: свинца, цинка- $3 \cdot 10^{-5}$; железа, таллия, висмута- $1 \cdot 10^{-5}$; меди, никеля- $5 \cdot 10^{-6}$; ртути- $8 \cdot 10^{-5}$; индия- $2 \cdot 10^{-6}$; серебра- $1 \cdot 10^{-6}$.

Четырехкратная кристаллизационная очистка кадмия при данных условиях позволила получить высокочистый кадмий марки **Кд0000** (по ГОСТ 1467-93), концентрация примесей, в котором не превышает, мас. %: свинца, цинка, таллия- $1 \cdot 10^{-5}$; железа- $5 \cdot 10^{-6}$; меди- $5 \cdot 10^{-6}$; никеля- $2 \cdot 10^{-6}$; ртути- $8 \cdot 10^{-5}$; индия- $2 \cdot 10^{-6}$; серебра- $5 \cdot 10^{-7}$. Содержание основного элемента при этом не ниже 99,9999 мас. %.

На основании проведенных технологических испытаний очистки кадмия Кд0 направленной кристаллизацией получен высокочистый кадмий марок Кд000 и Кд0000 при выходе 80 мас. % от загруженного в одном цикле.

Таблица 4.15. Извлечение примесей направленной кристаллизацией в 9 и 10 зоны слитков кадмия

Но мер опы та	Анализи- руемая проба	Масса, г	Примеси в кадмии:							
			Таллий		Свинец		Медь		Никель	
			Содер- жание, мас. %	Извле- чение, %	Содер- жание, мас. %	Извле- чение, %	Содер- жание, мас. %	Извле- чение, %	Содер- жание, мас. %	Извле- чение, %
1	Слиток исх.	344,07	$5,7 \cdot 10^{-3}$		$4,8 \cdot 10^{-2}$		$2,3 \cdot 10^{-3}$		$5,9 \cdot 10^{-3}$	
	9 зона	31,16	$< 4,0 \cdot 10^{-4}$	$< 0,63$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,68	$1,5 \cdot 10^{-3}$	5,91	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,46
	10 зона	49,12	$3,7 \cdot 10^{-2}$	92,67	$3,2 \cdot 10^{-1}$	95,18	$1,6 \cdot 10^{-2}$	99,47	$4,1 \cdot 10^{-2}$	99,21
Суммарное извлечение				93,33	95,86		105,38		101,67	
2	Слиток исх.	321,90	$5,7 \cdot 10^{-3}$		$4,8 \cdot 10^{-2}$		$2,3 \cdot 10^{-3}$		$5,9 \cdot 10^{-3}$	
	9 зона	35,36	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,12	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,50	$2,4 \cdot 10^{-3}$	11,46	$4,9 \cdot 10^{-3}$	9,12
	10 зона	31,60	$5,6 \cdot 10^{-2}$	96,45	$4,6 \cdot 10^{-1}$	94,08	$1,7 \cdot 10^{-2}$	72,56	$4,9 \cdot 10^{-2}$	81,53
Суммарное извлечение				98,57	94,58		84,02		90,65	
3	Слиток исх.	328,35	$5,7 \cdot 10^{-3}$		$4,8 \cdot 10^{-2}$		$2,3 \cdot 10^{-3}$		$5,9 \cdot 10^{-3}$	
	9 зона	39,15	$< 4,0 \cdot 10^{-4}$	$< 0,84$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,84	$2,8 \cdot 10^{-3}$	14,51	$2,6 \cdot 10^{-3}$	5,25
	10 зона	32,99	$5,5 \cdot 10^{-2}$	96,95	$4,4 \cdot 10^{-1}$	92,10	$1,8 \cdot 10^{-2}$	78,63	$4,8 \cdot 10^{-2}$	81,74
Суммарное извлечение				97,79	92,94		93,14		86,99	
4	Слиток исх.	289,5	$5,7 \cdot 10^{-3}$		$4,8 \cdot 10^{-2}$		$2,3 \cdot 10^{-3}$		$5,9 \cdot 10^{-3}$	
	9 зона	28,54	$< 4,0 \cdot 10^{-4}$	$< 0,69$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	1,13	$2,5 \cdot 10^{-3}$	10,72	$8,0 \cdot 10^{-4}$	1,33
	10 зона	31,32	$5,2 \cdot 10^{-2}$	98,71	$4,3 \cdot 10^{-1}$	96,92	$1,6 \cdot 10^{-2}$	75,26	$5,3 \cdot 10^{-2}$	97,19
Суммарное извлечение				99,40	98,05		85,98		98,52	
5	Слиток исх.	300,0	$2,8 \cdot 10^{-3}$		$3,3 \cdot 10^{-3}$		$1,3 \cdot 10^{-4}$		$4,7 \cdot 10^{-4}$	
	9+10 зона	59,30	$1,4 \cdot 10^{-2}$	98,83	$1,6 \cdot 10^{-2}$	95,84	$5,0 \cdot 10^{-4}$	76,02	$1,8 \cdot 10^{-3}$	76,60

Таблица 4.16. Концентрация примесей при повторной кристаллизации кадмия

Номер зоны	Концентрация примесей, мас. %:			
	Таллий	Свинец	Никель	Медь
1	Не обн.	Не обн.	$<2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
2-10	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
11	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Следует отметить, что достигнутая глубина очистки не является предельной. К достоинствам кристаллизационного способа очистки относится возможность дальнейшего снижения концентрации примесей без уменьшения кратности очистки.

4.8 Оборудование для производства кадмия высокой чистоты кристаллофизическим методом

Одним из основных моментов при реализации процесса получения высококачественного металла является конструктивное оформление технологического процесса. В лаборатории рафинирования цветных металлов (ИМиО АН Каз ССР) для реализации процесса получения металлов высокой чистоты разработан односекционный аппарат для непрерывной кристаллизационной очистки металлов [59,60] от примесей, коэффициенты распределения которых меньше единицы. Схема кристаллизатора приведена на рис. 4.12.

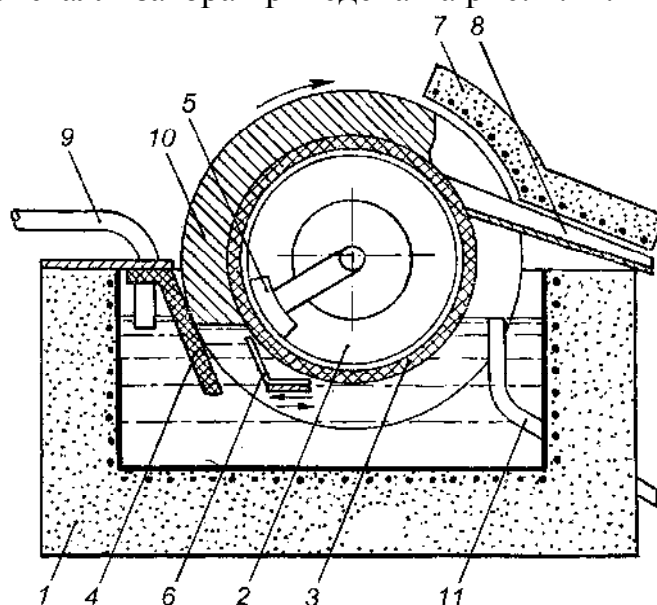


Рис. 4.12. Кристаллизатор для получения высокочистых металлов: 1 – ванна; 2 – барабан; 3 – обечайка с выступами по краям; 4 – экран; 5 – холодильник; 6 – мешалка; 7 – нагреватель; 8 – лоток для слива чистого металла; 9 – дозатор; 10 – слиток; 11 – патрубок для слива обогащенного примесями металла.

Аппарат включает электрообогреваемую ванну с расплавом очищаемого металла, вращающийся барабан со стальной или графитовой обечайкой, снабженной выступами по краям. Внутри барабана размещен секторный холодильник. Под потенциальным фронтом кристаллизации параллельно экрану помещена мешалка. Для плавления кристаллизующегося слитка предназначен нагреватель, а жидкий очищенный металл сливается по лотку в приемник.

Постоянный уровень расплава в ванне поддерживают подачей очищаемого металла через дозатор, вывод обогащенного примесями металла из ванны осуществляют через патрубок.

Аппарат работает следующим образом. Очищаемый металл загружают в ванну, в холодильник подают воду. После расплавления исходного металла включается мешалка и приводится в движение барабан. Кристаллизующийся на охлаждаемой части поверхности очищенный металл перемещается под нагреватель, плавится и по лотку сливается в приемник чистого металла.

Емкость ванны по кадмию составляет 15 кг, диаметр барабана 120 мм, глубина погружения в расплав 40 мм. Расход воды на охлаждение 25-30 дм³ в час. Скорость вытягивания слитка 80 мм в час. Производительность кристаллизатора по кадмию составляет 29-30 кг в сутки.

Эксплуатационные испытания кристаллизатора показали высокую производительность и надежность в работе, что позволяет промышленно реализовать процесс получения высокочистого кадмия.

На основании приведенных выше материалов технологических разработок и исследований можно заключить следующее. Получение марочного кадмия прямой возгонкой из не брикетированной губки неэффективно из-за получения нескольких промпродуктов, требующих самостоятельной переработки, в частности, очистки кадмиевого конденсата от примеси таллия. Дистилляция позволила получить лишь черновой по таллию и цинку кадмий с достаточно высоким (около 96 %) извлечением, исключая стадию брикетирования и плавки. Для технологии вакуумного рафинирования кадмия целесообразна предварительная плавка под слоем щелочи с получением черного кадмия, позволяющая с одной стороны перевести примеси в раствор с кадмием, что понижает их активность и степень взаимодействия с остаточным активным кислородом и сопровождается переводом цинка в щелочной плав. Последнее устраняет последующие проблемы дистилляционного разделения кадмия и цинка, обусловленные близкими величинами давления пара.

Предложенный дистилляционный способ переработки черного кадмия, переплавленного под слоем щелочи, с повышенным содержанием примесей и накоплением их в остатке от дистилляции, позволяет получить в одну стадию металла марки Кд0 (99,96 мас. % Cd). Условием получения марочного металла является ограничение концентрации таллия в полиметаллическом сплаве (15%). Совместное присутствие свинца и таллия в перерабатываемом черном кадмии улучшает качество рафинированного металла по содержанию примесей.

Заводские испытания технологии вакуумного дистилляционного рафинирования кадмия с большим содержанием примесей на специально разработанном аппарате производительностью до 0,5 т/сут. подтвердили возможность эффективной очистки чернового металла с получением марочного Кд0 в одну стадию и концентрацией таллия в остатке, служащим промпродуктом для извлечения таллия.

Разработанная схема переработки чернового кадмия с высоким содержанием примесей позволяет осуществить переработки чернового металла с получением всего ассортимента марочного кадмия (Кд0-Кд0000) с попутным извлечением таллия физическими способами.

Уровень разработанности технологии и конструктивного оформления процессов позволяет перерабатывать как черновой, так и вторичный металл с высоким содержанием примесей без использования химических реагентов, что весьма важно с точки зрения экологии и санитарных условий труда.

Список использованных источников:

1. Чижико Д.М., Севрюков Н.Н. Непрерывное рафинирование цинка дистилляцией // Изв. АН СССР. ОТН. 1941. №9. С.89-97.
2. Котов Е.И. Получение цинка и кадмия высокой чистоты путем дистилляции в вакууме // Обогащение и металлургия цветных металлов. Тр. Северо-Кавказского горно-мет. ин-та. 1951. № 9. С.107-131.
3. Котов Е.И. Вакуумный способ получения кадмия высокой чистоты // Геология, горное дело, металлургия. Тр. Каз. горно-мет. ин-та. 1955. № 10. С.325-333.
4. Александров Б.Н., Веркин Б.И. Очистка электролитически чистого кадмия методами зонной перекристаллизации и вакуумной дистилляции // ФММ.-1960. т.9.-№3. С.362-365.
5. Волкович А.В., Комлев Г.А. Рафинирование чернового кадмия вакуумной дистилляцией // Теория и практика металлургии. Науч.-иссл. и-т металлургии. Челябинск. 1963. №5. С.184-189.
6. Волкович А.В., Комлев Г.А., Васюкова А.А. и др. О рафинировании кадмия методом вакуумной дистилляции // Научно-техн. бюл. Цветная металлургия. 1963. №19. С.27-29.
7. Волкович А.В., Комлев Г.А., Васюкова А.А., Копытов С.А. Рафинирование кадмия методом вакуумной дистилляции // Цв. металлы. 1964. №5. С.86-88.
8. Черняев В.Н., Поведская Л.Г., Ковалев Ю.Т. Ректификация металлов //ЖПХ. 1963. т.36. №1. С.56-62.
9. Тазиев Ж.Ш., Есютин В.С., Цефт А.Л., Сенюта С.Ю. Определение давления пара чистого кадмия и парциальных давлений паров кадмия, цинка и свинца над двойными сплавами // Комплексные способы переработки руд цветных металлов. Тр. ИМиО АН Каз ССР.- 1964. т.9. С.20-27.
10. Тазиев Ж.Ш., Есютин В.С., Цефт А.Л. Рафинирование чернового кадмия в вакуумной установке непрерывного действия //Новые пирометаллургические способы переработки полиметаллического сырья. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1965. т.13. С.11-15.
11. Тазиев Ж.Ш. Рафинирование кадмия дистилляцией в вакуумном аппарате непрерывного действия: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.03.- Алма-Ата: ИМиО АН Каз ССР, 1966. 25с.
12. Тазиев Ж.Ш., Есютин В.С., Сенюта С.Ю. Распределение металлов между жидкой и газовой фазами при дистилляции кадмиевых сплавов в вакууме // Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1967. т.26. С.5-9.

13. Есютин В.С., Тазиев Ж.Ш., Цефт А.Л. Вакуумное рафинирование кадмия с повышенным содержанием примесей в установке непрерывного действия // Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1967. т.26. С.10-12.
14. Akerman K., Brafman M., Fik H. et. al. Radioactive-Tracer Studies of the Behaviour of Arsenic and Thallium during Fractional Distillation of Cadmium-Bearing Materials // J. Inst. Metals. 1966. v.94. № 2. P. 56-57.
15. Александров Б.Н., Удовиков В.И. Получение кадмия и цинка высокой чистоты методом вакуумной дистилляции // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. №2. С.17-25.
16. Зудов В.Г., Александров Б.Н. Поведение примесей в кадмии при вакуумной дистилляции // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. №1. С.43-47.
17. Керножицкий В.К., Макарова А.Н., Сыромятникова А.С. О получении кадмия и теллура высокой степени чистоты // Цв. металлы. 1976. №11. С.20-22.
18. Киселева Э.Н. Использование термохимического метода для очистки кадмия, йода и хлорида алюминия // ЖПХ. 1977. т.50. № 6. С.1207-1209.
19. Фомин В.П., Строителев С.А., Стоителев И.А. Получение ртути, кадмия и теллура особой чистоты методом термохимической очистки // Получение и анализ чистых веществ. 1978. №3. С.36-40.
20. Мешков Е.И. Извлечение кадмия из лома щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов методом дистилляции в вакууме: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.03.- Орджоникидзе: Сев.-Кавк. горно-мет. и.-т, 1978. 16с.
21. Мешков Е.И., Погорелый А.Д. Извлечение кадмия из аккумуляторных пластин дистилляцией в вакууме // Научно-техн. бюл. Цветная металлургия. 1977. №24. С.24-25.
22. Есютин В.С., Тазиев Ж.Ш., Нургалиев Д.Н. Рафинирование черного кадмия дистилляцией в вакуумном аппарате непрерывного действия // Комп. исп. мин.сырья. 1978. №3. С.12-16.
23. Есютин В.С., Тазиев Ж.Ш., Нургалиев Д.Н. Вакуумное рафинирование кадмия // Цв. металлы. 1978. №10. С.53-56.
24. Lemaître C.A. Cadmium Refining in the Overpelt Baby Column // Erzmetall. 1979. Bd.32. H.12. S.530-531.
25. Schenker G. Kadmium-Vakuum-Destillation im Hüttenwerk Harz // Erzmetall. 1979. Bd.32. H.12. S.524-526.
26. Pat. № 2398807 France. Procédé et eispositif de cadmium brut / Preussag AG Metall; опубл.23.02.79. 4с: ил.
27. Нургалиев Д.Н., Есютин В.С., Терликбаев М.А., Джумабаева З.Ш. Распределение металлов между жидкой и паровой фазами при вакуумной дистилляции сплавов свинец-цинк-кадмий // Комп. исп. мин. сырья. 1978. № 4. С.17-20.
28. Джумабаева З.Ш., Нургалиев Д.Н., Есютин В.С., Терликбаев М.А. Равновесие расплав-пар в тройной системе свинец-кадмий-висмут./ Инт- металлургии и обогащения АН Каз ССР.- Алма-Ата, 1979.-11с-Деп. в ВИНТИ 12.02.80, № 508-80.
29. Wu P.C.S., O Keefe T.J., Kisslinger F. The inert Gas Effect on the Rate of Evaporation of Zinc and Cadmium // Metal. Trans. 1980.- v. A 11. №1. P.123-126.
30. Горбань Е.П., Вивдюк В.Г., Елизаров А.И. и др. Оценка чистоты кадмия методом относительного остаточного сопротивления // Сплавы редких металлов. Науч. тр. ГИРЕД-МЕТа. 1980. т.96. С.109-113.
31. Калашиник О.Н., Мовишц Б.И., Петренко В.Р., Щербина И.Н. Оптимизация процесса дистилляции кадмия в потоке водорода // Изв. ВУЗов, Цв.металлургия. 1985. №1. С.68-70.
32. Menge R., Schenker G. Cadmium-Raffination durch Vakuumdestillation in der Zinkelektrolise Nordenham // Raffinationsverfahren Met. Refin. Process, Met. Int. Symp., Hamburg, Weinheim e.a. 1983. S.139-156.

33. Воронин И.С., Неверов Л.П., Марчук А.П. и др. Промышленное освоение вакуумного рафинирования кадмия // Процессы цветной металлургии при низких давлениях. - М., Наука. 1983. С. 111-113.
34. Hurley J.W. Cadmium // Eng. And Mining J. 1980. v.181. №3. P.135-136.
35. Stubbs R.I. Cadmium-Märkte und Entwicklungstendenzen // Metall. 1981. Bd.35. № 4. S.348-350.
36. Wilson D. Cadmium // Mining Annu. Rev. 1981. P.107-108.
37. Wilson D. Cadmium // Mining Annu. Rev. 1982. P.99-100.
38. Исакова Р.А., Храпунов В.Е., Володин В.Н. Научно-производственные достижения в области вакуумной металлургии // Компл. исп. мин. сырья. 2001. № 3. С.27-32.
39. Баянжанова Ш.Т., Володин В.Н., Храпунов В.Е. Дистилляция кадмия из губки в вакууме // Компл. исп. мин. сырья. 2005 № 6. С.17-20.
40. А.С. СССР 1499943. Способ рафинирования черного кадмия./ Есютин В.С., Большаков А.Н., Джумабаева З.Ш.; опубл. 12.05.1988, Бюл. № 19.-2с.
41. Тулеушев А.Ж., Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н. Наноразмерное легирование в металлургических пленках // Физ. мет. и металловедение. 2004. т.97. №3. С.50-53.
42. Баянжанова Ш.Т., Володин В.Н., Храпунов В.Е. Рафинирование кадмия с накоплением примесей в остатке от дистилляции // Компл. исп. мин. сырья. 2006. №1. С.22-28.
43. Пат. 921 Республики Казахстан. Вакуумный аппарат для непрерывного рафинирования металлов / Есютин В.С., Мазулевский Е.А., Володин В.Н. и др.; опубл. 15.06. 1994, Бюл. №2.-6с: ил.
44. Пат. 3531 Республики Казахстан. Аппарат для рафинирования металлов / Есютин В.С., Мазулевский Е.А., Ти В.А., Володин В.Н.; опубл. 10.06. 1996, Бюл. №2.-5с: ил.
45. Предпат. 10108 Республики Казахстан. Вакуумный дистилляционный аппарат / Володин В.Н., Храпунов В.Е.; опубл. 16.04.2001, Бюл.№4.-4с: ил.
46. Пат. 12003 Республики Казахстан. Способ и вакуумная печь для переработки промпродуктов, содержащих легкоплавкие компоненты / Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др.: опубл. 15.12.2004, Бюл № 12.-6с: ил.
47. Пат. 12098 Республики Казахстан. Способ рафинирования легколетучих химических элементов вакуумной дистилляцией и аппарат для его осуществления / Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К., Исакова Р.А., Володин В.Н. и др.: опубл. 14.10.2005, Бюл №10.-5с: ил.
48. Предпат. 12427 Республики Казахстан. Вакуумная дистилляционная печь для переработки промпродуктов на основе летучих металлов / Челохсаев Л.С., Левинтов Б.Л., Володин В.Н. и др.: опубл. 17.12.2002, Бюл №12.-4с: ил.
49. Предпат. 12428 Республики Казахстан. Способ переработки промпродуктов на основе летучих металлов / Храпунов В.Е., Левинтов Б.Л., Исакова Р.А., Володин В.Н. и др.: опубл. 17.12.2002, Бюл №12.-3с: ил.
50. Володин В.Н., Василец С.Г. Вакуумное рафинирование кадмия с высоким содержанием таллия // Цветные металлы. 2004. №1. С.55-58.
51. Володин В.Н., Баянжанова Ш.Т., Храпунов В.Е.и др. Заводские испытания вакуумдистилляционного рафинирования кадмия с высоким содержанием примесей// Компл. исп. мин. сырья. 2005 № 6. С.21-27.
52. Володин В.Н., Баянжанова Ш.Т., Храпунов В.Е. Вакуумное рафинирование переплавленного черного кадмия с попутным извлечением таллия // Прогресс в теории и технологии металлургических процессов. Тр. 2-й межд. научно-практ. конф. «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы».-Алматы. 2006. т.2. С.303-307.
53. Пат. 11414 Республики Казахстан. Способ рафинирования черного кадмия / Володин В.Н., Кенжалиев Б.К, Исакова Р.А., Храпунов В.Е; опубл. 14.04.06, Бюл.№ 4.-4 с.
54. Предпат. 18469 Республики Казахстан. Способ рафинирования черного кадмия / Володин В.Н., Храпунов В.Е., Баянжанова Ш.Т.; опубл. 15.05.07, Бюл.№5.-3с.
55. Володин В.Н. Свинец для сверхпроводников: использование, влияние примесных элементов и способ получения //Промышленность Казахстана. 2003. Вып.4. С79-80.

56. Володин В.Н., Василец С.Г. Безреагентное получение особоочистого кадмия из чер-
нового. // Тез. докл. межд. конф. “Научные основы и разработка новых технологий перера-
ботки мин. и техногенного сырья цв. металлургии”.- Алматы, 1995. 224 с.
57. Володин В.Н., Василец С.Г. Кристаллизационная очистка дистиллированного кад-
мия.// Цв. металлы, 2009. №2. С.72-75.
58. Киргинцев А.Н. О методах определения коэффициентов распределения примеси //
ФММ. 1967. № 2. С.283-288.
59. А.С. 1090741 СССР. Аппарат для непрерывной очистки расплавленных металлов
кристаллизацией/Грязнова С.Г., Есютин В.С., Близнюк В.И; опубл. 1984. Бюлл. №17. 3с.
60. Василец С.Г., Есютин В.С., Близнюк В.И. Аппарат для непрерывной кристаллиза-
ционной очистки металлов// Компл. исп. мин. сырья. 1985. № 5. С.33-37.

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Фазовые равновесия жидкость-пар в системах кадмия с металлами – примесями	5
1.1 Общие положения	5
1.2 Системы кадмия с металлами I группы	18
1.2.1 Системы кадмия со щелочными металлами	19
1.2.2 Системы кадмия с металлами IB группы	24
1.3 Системы кадмия с металлами II группы	36
1.3.1 Системы кадмия со щелочноземельными металлами	36
1.3.2 Системы кадмия с металлами IIB группы	42
1.4 Системы кадмия с металлами IIIA группы	51
1.5 Системы кадмия с редкоземельными элементами	61
1.6 Системы кадмия с металлами IVA группы	63
1.7 Системы кадмия с элементами VA группы	72
1.8 Системы кадмия с халькогенами	83
1.9 Системы кадмия с галогенами	88
1.10 Системы кадмия с металлами VIIIA группы	94
1.11 Сопоставление данных о парожидкостном равновесии рассмотренных систем	101
Глава 2. Кинетика испарения кадмия и его сплавов с металлами-примесями	108
2.1 Кинетика испарения кадмия в вакууме	108
2.2 Кинетика испарения сплавов кадмия со свинцом и цинком	112
2.2.1 Кинетика испарения сплавов кадмий-свинец	113
2.2.2 Кинетика испарения сплавов кадмий-цинк	114
2.3 Кинетика испарения сплавов кадмия с никелем, медью и серебром	116
2.3.1 Кинетика испарения сплава кадмий-никель	117
2.3.2 Кинетика испарения сплава кадмий-медь	119
2.3.3 Кинетика испарения сплава кадмий-серебро	122
2.4 Определение линии ликвидуса в процессе испарения в изотермических условиях	123
Глава 3. Взаимодействие кадмия и его примесей с компонентами газовой фазы в условиях дистилляционного процесса	129
3.1 Оксидирование кадмия	130
3.2 Оксидирование примеси таллия	138
3.3 Оксидирование примеси цинка	143
3.4 Оксидирование примеси свинца в кадмии	147
3.5 Оксидирование примеси меди в кадмии	151
3.6 Оксидирование примеси никеля в кадмии	154
3.7 Оксидирование примеси серебра в кадмии	158
3.8 Оксидирование примеси мышьяка	159
Глава 4. Технология рафинирования кадмия	163
4.1 Современное состояние процессов рафинирования кадмия и исследований по их совершенствованию	163
4.2 Тенденции развития исследований и завершенных разработок по вакуумной дистилляции черного кадмия	171

4.3	Лабораторные исследования по переработке кадмиевой губки дистилляцией в вакууме без брикетирования	172
4.4	Рафинирование кадмия с накоплением примесей в остатке от дистилляции	176
4.5	Заводские испытания процесса рафинирования черного кадмия с накоплением примесей	182
4.5.1	Разработка аппарата для вакуумного рафинирования	182
4.5.2	Технологические испытания процесса рафинирования кадмия с накоплением примесей	185
4.6	Разработка технологии рафинирования кадмия вакуумной дистилляцией с получением черного таллия	189
4.7	Рафинирование кадмия с получением металла высокой чистоты....	195
4.7.1	Получение высокочистого кадмия марок Кд000 и Кд0000	196
4.7.2	Распределение примесей при направленной кристаллизации кадмия	198
4.7.3	Получение высокочистого кадмия направленной кристаллизацией из металла марки Кд0	201
4.8	Оборудование для производства кадмия высокой чистоты кристаллофизическим методом	204
Приложение		212

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ КАДМИЯ

I. Изменение энтропии смешения двойных сплавов кадмия

Таблица 1. Система Cd-Na

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Na}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Na}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	натрий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,68	30,32	4,54
0,8	0,2	3,94	17,08	6,57
0,7	0,3	6,35	9,70	7,36
0,6	0,4	8,60	5,46	7,35
0,5	0,5	10,47	3,14	6,80
0,4	0,6	11,87	1,97	5,93
0,3	0,7	12,88	1,42	4,86
0,2	0,8	13,91	1,08	3,65
0,1	0,9	16,43	0,67	2,24
0	1	-	0	0

Таблица 2. Система Cd-K

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_K^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-K}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	калий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,16	12,85	2,33
0,8	0,2	2,51	4,29	2,86
0,7	0,3	3,52	1,43	2,90
0,6	0,4	3,52	1,00	2,51
0,5	0,5	3,52	1,00	2,26
0,4	0,6	3,52	1,00	2,01
0,3	0,7	3,52	1,00	1,76
0,2	0,8	3,79	1,00	1,56
0,1	0,9	6,35	1,00	1,53
0	1	-	0	0

Таблица 3. Система Cd-Cu

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Cu}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Cu}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	медь			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,34±0,11	18,02±1,41	3,01±0,23
0,8	0,2	2,30±0,18	12,23±0,96	4,29±0,34
0,7	0,3	3,09±0,24	9,81±0,77	5,11±0,40
0,6	0,4	3,95±0,31	8,21±0,64	5,65±0,44
0,5	0,5	5,13±0,40	6,77±0,53	5,95±0,47
0,4	0,6	6,93±0,54	5,31±0,42	5,96±0,47
0,3	0,7	9,74±0,76	3,81±0,30	5,59±0,44
0,2	0,8	14,21±1,11	2,34±0,18	4,72±0,37
0,1	0,9	21,92±1,72	1,03±0,08	3,12±0,24
0	1	-	0	0

Таблица 4. Система Cd-Ag

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ag}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	серебро			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,08±0,13	17,73±2,09	2,74±0,32
0,8	0,2	1,59±0,19	14,54±1,72	4,18±0,49
0,7	0,3	1,97±0,23	13,40±1,58	5,40±0,64
0,6	0,4	2,26±0,27	12,15±1,44	6,22±0,73
0,5	0,5	4,10±0,49	10,40±1,23	7,25±0,86
0,4	0,6	6,83±0,81	8,20±0,97	7,65±0,90
0,3	0,7	11,43±1,35	5,75±0,68	7,46±0,88
0,2	0,8	18,75±2,21	3,35±0,40	6,43±0,76
0,1	0,9	30,60±3,61	1,31±0,16	4,24±0,50
0	1	-	0	0

Таблица 5. Система Cd-Au

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Au}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	золото			
1	2	3	4	5
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-0,74	49,94	4,33
0,8	0,2	-1,30	10,30	1,02

Продолжение табл. 5				
1	2	3	4	5
0,7	0,3	-0,60	-5,50	-2,07
0,6	0,4	2,09	-7,71	-1,83
0,5	0,5	7,12	-4,12	1,50
0,4	0,6	14,52	-0,06	5,77
0,3	0,7	23,95	1,57	8,28
0,2	0,8	34,70	0,358	7,23
0,1	0,9	45,72	-1,66	3,08
0	1	-	0	0

Таблица 6. Система Cd-Mg

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Mg}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Mg}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	магний			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,89	35,18	4,32
0,8	0,2	2,41	26,63	7,26
0,7	0,3	4,61	20,25	9,30
0,6	0,4	7,49	14,95	10,47
0,5	0,5	11,04	10,55	10,80
0,4	0,6	15,26	7,03	10,32
0,3	0,7	20,22	4,34	9,10
0,2	0,8	26,18	2,38	7,14
0,1	0,9	34,34	1,02	4,35
0	1	-	0	0

Таблица 7. Система Cd-Sr

Состав сплава, атом- ная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Sr}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Sr}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	стронций			
1	0	0	-	0
0,98	0,02	0,16	18,56	0,54
0,96	0,04	0,34	12,79	0,84
0,94	0,06	0,51	9,42	1,05
0	1	-	0	0

Таблица 8. Система Cd-Ba

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ba}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ba}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	барий			
1	0	0	-	0
0,98	0,02	0,17	-6,47	0,04
0,96	0,04	0,34	-12,23	-0,16
0,94	0,06	0,51	-15,60	-0,45
0	1	-	0	0

Таблица 9. Система Cd-Zn

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Zn}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Zn}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	цинк			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	1,15±0,11	21,32±2,00	3,20±0,29
0,8	0,2	2,21±0,21	15,00±1,40	4,77±0,45
0,7	0,3	3,32±0,31	11,64±1,09	5,82±0,54
0,6	0,4	4,62±0,43	9,22±0,86	6,46±0,60
0,5	0,5	6,27±0,59	7,20±0,67	6,74±0,62
0,4	0,6	8,49±0,80	5,39±0,50	6,63±0,63
0,3	0,7	11,58±1,08	3,74±0,35	6,09±0,57
0,2	0,8	16,08±1,50	2,26±0,21	5,02±0,47
0,1	0,9	23,52±2,20	0,99±0,09	3,24±0,30
0	1	-	0	0

Таблица 10. Система Cd-Hg

Состав сплава, атомная доля		$\Delta S_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Hg}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Hg}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	ртуть			
1,0	0	0	-	0
0,9	0,1	1,11±0,06	21,46±1,17	3,14±0,17
0,8	0,2	2,63±0,14	12,54±0,68	4,62±0,25
0,7	0,3	4,36±0,24	7,29±0,40	5,24±0,29
0,6	0,4	6,06±0,33	4,10±0,22	5,27±0,29
0,5	0,5	7,51±0,41	2,29±0,12	4,90±0,27
0,4	0,6	8,55±0,46	1,42±0,08	4,27±0,23
0,3	0,7	9,09±0,49	1,12±0,06	3,51±0,19
0,2	0,8	9,38±0,51	1,03±0,05	2,70±0,15
0,1	0,9	11,00±0,60	0,78±0,04	1,80±0,10
0	1,0	-	0	0

Таблица 11. Система Cd-Ga

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ga}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ga}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	галлий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,59	6,83	1,21
0,8	0,2	1,04	4,04	1,64
0,7	0,3	1,40	2,92	1,86
0,6	0,4	1,72	2,29	1,95
0,5	0,5	2,02	1,88	1,95
0,4	0,6	2,34	1,61	1,90
0,3	0,7	2,78	1,40	1,81
0,2	0,8	3,67	1,16	1,66
0,1	0,9	6,25	0,76	1,31
0	1	-	0	0

Таблица 12. Система Cd-In

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{In}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-In}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	индий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,66	14,16	2,01
0,8	0,2	1,36	10,23	3,13
0,7	0,3	2,15	7,97	3,90
0,6	0,4	3,09	6,25	4,35
0,5	0,5	4,23	4,80	4,52
0,4	0,6	5,66	3,58	4,41
0,3	0,7	7,56	2,55	4,06
0,2	0,8	10,34	1,68	3,41
0,1	0,9	15,35	0,87	2,32
0	1	-	0	0

Таблица 13. Система Cd-Tl

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Tl}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Tl}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	таллий			
1	2	3	4	5
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,88±0,07	19,14±1,58	0,27±0,22
0,8	0,2	1,86±0,15	13,38±1,10	4,15±0,34

Продолжение табл. 13				
0,7	0,3	2,97±0,24	10,01±0,82	5,07±0,42
0,6	0,4	4,25±0,35	7,62±0,63	5,59±0,46
0,5	0,5	5,76±0,47	5,76±0,47	5,76±0,47
0,4	0,6	7,62±0,63	4,25±0,35	5,59±0,46
0,3	0,7	10,01±0,82	2,97±0,24	5,07±0,42
0,2	0,8	13,38±1,10	1,86±0,15	4,15±0,34
0,1	0,9	19,14±1,58	0,88±0,07	2,7±0,22
0	1	-	0	0

Таблица 14. Система Cd-Ce

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ce}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ce}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	церий			
1	0	0	-	0
0,984	0,016	0,13	-161,43	-2,45

Таблица 15. Система Cd-Er

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Er}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Er}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	эрбий			
1	0	0	-	0
0,988	0,012	0,13	29,60	0,49

Таблица 16. Система Cd-Sn

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Sn}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Sn}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	олово			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,75	15,02	2,18
0,8	0,2	1,57	10,31	3,32
0,7	0,3	2,44	7,77	4,04
0,6	0,4	3,39	6,03	4,44
0,5	0,5	4,46	4,69	4,57
0,4	0,6	5,77	3,59	4,46
0,3	0,7	7,56	2,61	4,09
0,2	0,8	10,31	1,72	3,44
0,1	0,9	15,51	0,86	2,33
0	1	-	0	0

Таблица 17. Система Cd-Pb

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Pb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Pb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	свинец			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,62±0,07	26,28±3,02	3,18±0,36
0,8	0,2	1,81±0,21	19,49±2,24	5,35±0,61
0,7	0,3	3,47±0,40	14,49±1,66	6,79±0,78
0,6	0,4	5,51±0,63	10,68±1,22	7,58±0,87
0,5	0,5	7,91±0,91	7,73±0,88	7,82±0,90
0,4	0,6	10,69±1,23	5,43±0,62	7,53±0,86
0,3	0,7	14,02±1,61	3,61±0,41	6,73±0,77
0,2	0,8	18,31±2,10	2,16±0,24	5,39±0,62
0,1	0,9	24,99±2,87	0,98±0,11	3,38±0,39
0	1	-	0	0

Таблица 18. Система Cd-As

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{As}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-As}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	мышьяк			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,86±0,09	21,15±2,33	2,89±0,32
0,8	0,2	1,25±0,14	18,85±2,08	4,77±0,53
0,7	0,3	2,18±0,24	16,25±1,79	6,40±0,71
0,65	0,35	2,96±0,33	14,55±1,60	7,02±0,77

Таблица 19. Система Cd-Sb

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Sb}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	сурьма			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,89±0,07	19,55±1,57	2,75±0,22
0,8	0,2	1,69±0,13	14,80±1,19	4,31±0,35
0,7	0,3	2,52±0,20	12,26±0,99	5,44±0,44
0,6	0,4	3,58±0,29	10,30±0,83	6,27±0,50
0,5	0,5	5,11±0,41	8,44±0,68	6,77±0,55
0,4	0,6	7,45±0,60	6,54±0,53	6,90±0,56
0,3	0,7	11,06±0,89	4,62±0,37	6,55±0,53
0,2	0,8	16,70±1,35	2,76±0,22	5,55±0,45
0,1	0,9	26,13±2,11	1,15±0,09	3,65±0,29
0	1	-	0	0

Таблица 20. Система Cd-Bi

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Bi}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Bi}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	висмут			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,66	21,20	2,72
0,8	0,2	1,70	15,18	4,39
0,7	0,3	3,04	11,27	5,51
0,6	0,4	4,65	8,29	6,11
0,5	0,5	6,50	5,96	6,23
0,4	0,6	8,62	4,16	5,94
0,3	0,7	11,12	2,80	5,30
0,2	0,8	14,37	1,78	4,30
0,1	0,9	19,71	0,92	2,80
0	1	-	0	0

Таблица 21. Система Cd-CdCl₂

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{CdCl_2}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdCl_2}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	CdCl ₂			
0	1	-	0	0
0,04	0,96	14,86	0,37	0,95
0,08	0,92	8,03	0,80	1,37
0,12	0,88	3,41	1,28	1,53
0,16	0,84	1,99	1,82	1,85

Таблица 22. Система Cd-CdBr₂

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{CdBr_2}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdBr_2}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	CdBr ₂			
0	1	-	0	0
0,04	0,96	14,22	0,35	0,90
0,08	0,92	8,30	0,76	1,36
0,12	0,88	4,13	1,23	1,58
0,16	0,84	0,78	1,76	1,60

Таблица 23. Система Cd-CdI₂

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{CdI_2}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdI_2}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	CdI ₂			
0	1	-	0	0
0,04	0,96	10,04	0,35	0,74
0,08	0,92	3,63	0,74	0,97
0,12	0,88	0,96	1,16	1,14

Таблица 24. Система Cd-Ni

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ni}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ni}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	никель			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,20±0,02	-7,37±0,71	-0,55±0,05
0,8	0,2	-1,38±0,13	1,62±0,16	-0,78±0,08
0,7	0,3	-3,25±0,31	7,32±0,71	-0,08±0,01
0,6	0,4	-4,28±0,41	9,40±0,90	1,19±0,11
0,5	0,5	-3,78±0,36	8,84±0,85	2,53±0,24

Таблица 25. Система Cd-Pd

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Pd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Pd}^{смеш}$, Дж/(моль·К)
кадмий	палладий			
1,0	0	0	-	0
0,98	0,02	0,19	47,31	1,13
0,965	0,035	0,33	41,94	1,78
0,94	0,06	0,33	41,94	2,82
0,90	0,10	0,33	41,94	4,49
0,86	0,14	0,33	41,94	6,15

II. Изменение энтальпии смешения двойных сплавов кадмия

Таблица 26. Система Cd-Cu

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Cu}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Cu}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	медь			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-2,53±0,20	-20,83±1,63	-4,36±0,34
0,8	0,2	-4,63±0,36	-8,23±0,65	-5,35±0,42
0,7	0,3	-6,28±0,49	-3,12±0,24	-5,33±0,42
0,6	0,4	-7,50±0,59	-0,81±0,06	-4,82±0,38
0,5	0,5	-8,28±0,65	0,17±0,01	-4,05±0,32
0,4	0,6	-8,62±0,68	0,46±0,04	-3,17±0,25
0,3	0,7	-8,51±0,67	0,42±0,03	-2,26±0,18
0,2	0,8	-7,98±0,62	0,24±0,02	-1,40±0,11
0,1	0,9	-7,00±0,55	0,07±0,01	-0,64±0,05
0	1	-	0	0

Таблица 27. Система Cd-Ag

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Ag}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ag}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	серебро			
1	2	3	4	5
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-1,06±0,13	-8,46±1,00	-1,80±0,21
0,8	0,2	-1,73±0,21	-4,32±0,51	-2,25±0,27
0,7	0,3	-2,18±0,26	-2,94±0,35	-2,41±0,28
0,6	0,4	-2,52±0,30	-2,30±0,27	-2,43±0,29
0,5	0,5	-2,90±0,34	-1,83±0,22	-2,34±0,28
0,4	0,6	-3,46±0,41	-1,38±0,16	-2,21±0,26
0,3	0,7	-4,34±0,51	-0,91±0,11	-1,94±0,23
0,2	0,8	-5,67±0,67	-0,47±0,06	-1,51±0,18
0,1	0,9	-7,60±0,90	-0,14±0,02	-0,88±0,10
0	1	-	0	0

Таблица 28. Система Cd-Au

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Au}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Au}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	золото			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-0,84	-8,14	-1,70
0,8	0,2	-4,23	-33,65	-10,12
0,7	0,3	-7,62	-37,86	-16,69
0,6	0,4	-9,87	-30,73	-18,22
0,5	0,5	-10,60	-19,78	-15,19
0,4	0,6	-10,29	-10,06	-10,15
0,3	0,7	-10,28	-4,24	-6,05
0,2	0,8	-12,80	-2,52	-4,57
0,1	0,9	-20,92	-2,66	-4,49
0	1	-	0	0

Таблица 29. Система Cd-Zn

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Zn}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Zn}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	цинк			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,47±0,04	8,02±0,75	1,06±0,10
0,8	0,2	0,87±0,08	5,65±0,53	1,76±0,16
0,7	0,3	1,28±0,12	4,40±0,41	2,20±0,21
0,6	0,4	1,79±0,17	3,46±0,32	2,44±0,23
0,5	0,5	2,48±0,23	2,61±0,24	2,52±0,24
0,4	0,6	3,44±0,32	1,83±0,17	2,46±0,23
0,3	0,7	4,75±0,44	1,13±0,10	2,25±0,21
0,2	0,8	6,51±0,61	0,55±0,05	1,82±0,17
0,1	0,9	8,78±0,82	0,15±0,01	1,10±0,10
0	1	-	0	0

Таблица 30. Система Cd-Hg

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Hg}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Hg}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	ртуть			
1	2	3	4	5
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0±0,00	-7,17±0,39	-0,72±0,04
0,8	0,2	-0,08±0,00	-6,76±0,37	-1,42±0,08

Продолжение табл. 30				
1	2	3	4	5
0,7	0,3	-0,34±0,02	-5,99±0,33	-2,04±0,11
0,6	0,4	-0,89±0,05	-4,99±0,27	-2,53±0,14
0,5	0,5	-1,83±0,10	-3,85±0,21	-2,84±0,15
0,4	0,6	-3,26±0,18	-2,69±0,15	-2,92±0,16
0,3	0,7	-5,270,29	-1,61±0,09	-2,71±0,15
0,2	0,8	-7,930,43	-0,73±0,04	-2,17±0,12
0,1	0,9	-11,19±0,61	-0,15±0,01	-1,26±0,07
0	1	-	0	0

Таблица 31. Система Cd-Tl

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Tl}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Tl}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	таллий			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,28±0,02	6,54±0,54	0,91±0,07
0,8	0,2	0,64±0,05	4,45±0,37	1,34±0,12
0,7	0,3	1,07±0,09	3,13±0,26	1,69±0,14
0,6	0,4	1,59±0,13	2,17±0,18	1,82±0,15
0,5	0,5	2,18±0,18	1,44±0,12	1,81±0,15
0,4	0,6	2,85±0,23	0,89±0,07	1,68±0,14
0,3	0,7	3,60±0,30	0,49±0,04	1,42±0,12
0,2	0,8	4,43±0,36	0,21±0,02	1,06±0,09
0,1	0,9	5,33±0,44	0,05±0,0	0,58±0,05
0	1	-	0	0

Таблица 32. Система Cd-Ce

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Ce}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ce}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	церий			
1	0	0	-	0
0,984	0,016	0	-273,13	-4,37

Таблица 33. Система Cd-Er

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Er}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Er}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	эрбий			
1	0	0	-	0
0,988	0,012	0	-8,47	-1,02

Таблица 34. Система Cd-Pb

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Pb}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Pb}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	свинец			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-0,07±0,01	10,84±1,24	1,03±0,12
0,8	0,2	0,35±0,04	8,57±0,98	1,99±0,23
0,7	0,3	1,14±0,13	6,21±0,71	2,66±0,30
0,6	0,4	2,22±0,25	4,20±0,48	3,01±0,34
0,5	0,5	3,50±0,40	2,63±0,30	3,06±0,35
0,4	0,6	4,89±0,56	1,48±0,17	2,85±0,33
0,3	0,7	6,31±0,72	0,72±0,08	2,39±0,27
0,2	0,8	7,65±0,88	0,27±0,03	1,74±0,20
0,1	0,9	8,84±1,01	0,05±0,01	0,93±0,11
0	1	-	0	0

Таблица 35. Система Cd-As

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{As}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-As}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	мышьяк			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-0,46±0,05	-14,15±1,56	-1,83±0,20
0,8	0,2	-1,27±0,14	-9,50±1,05	-2,92±0,32
0,7	0,3	-2,45±-,27	-5,96±0,66	-3,50±0,39
0,65	0,35	-3,15±0,35	-4,50±0,50	-3,62±0,40

Таблица 36. Система Cd-Sb

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Sb}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Sb}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	сурьма			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	0,04±0,00	-10,61±0,85	-0,07±0,00
0,8	0,2	-0,39±0,03	-8,25±0,66	-1,96±0,16
0,7	0,3	-1,37±0,11	-5,34±0,43	-2,56±0,21
0,6	0,4	-2,81±0,23	-2,67±0,21	-2,75±0,22
0,5	0,5	-4,47±0,36	-0,63±0,05	-2,55±0,21
0,4	0,6	-5,94±0,48	0,60±0,05	-2,02±0,16
0,3	0,7	-6,68±0,54	1,02±0,08	-1,29±0,10
0,2	0,8	-5,98±0,48	0,81±0,06	-0,55±0,04
0,1	0,9	-2,95±0,24	0,31±0,02	-0,02±0,00
0	1	-	0	0

Таблица 37. Система Cd-Ni

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Ni}^{смеш}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ni}^{смеш}$, кДж/моль
кадмий	никель			
1	0	0	-	0
0,9	0,1	-3,69±0,35	-45,02±8,80	-7,82±0,75
0,8	0,2	-8,44±0,81	-16,95±1,63	-10,14±0,97
0,7	0,3	-12,85±1,23	-3,37±0,32	-9,10±0,87
0,6	0,4	-15,91±1,53	2,49±0,24	-8,55±0,82
0,5	0,5	-17,08±1,64	4,01±0,39	-6,53±0,63

III. Изменение энтропии испарения двойных сплавов кадмия

Таблица 38. Система Cd-Na

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Na}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Na}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	натрий			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	85,58	58,16	91,40
0,8	0,2	74,27	71,40	88,55
0,7	0,3	63,29	78,78	86,93
0,6	0,4	52,90	83,02	86,11
0,5	0,5	43,15	85,34	85,82
0,4	0,6	33,96	86,51	85,87
0,3	0,7	25,17	87,06	86,11
0,2	0,8	16,57	87,40	86,49
0,1	0,9	8,03	87,81	87,07
0	1	-	88,48	88,48

Таблица 39. Система Cd-K

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_K^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-K}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	калий			
1	2	3	4	5
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,61	71,39	93,19
0,8	0,2	94,26	79,95	91,39
0,7	0,3	93,20	82,81	90,08
0,6	0,4	93,20	83,24	89,22
0,5	0,5	93,20	83,24	88,22
0,4	0,6	93,20	83,24	87,22

Продолжение табл.39				
1	2	3	4	5
0,3	0,7	93,20	83,24	86,23
0,2	0,8	93,20	83,24	85,23
0,1	0,9	90,41	83,24	83,96
0	1	-	84,24	84,96

Таблица 40. Система Cd-Cu

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Cu}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Cu}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кад- мий	медь			
1	0	96,77±7,58	-	96,77±7,58
0,9	0,1	95,43±7,47	90,14±7,06	94,90±7,43
0,8	0,2	94,47±7,40	95,93±7,51	94,76±7,42
0,7	0,3	93,68±7,34	98,35±7,70	95,08±7,44
0,6	0,4	92,82±7,27	99,95±7,83	95,67±7,49
0,5	0,5	91,64±7,18	101,39±7,94	96,52±7,56
0,4	0,6	89,84±7,03	102,85±8,05	97,65±7,64
0,3	0,7	87,02±6,81	104,35±8,17	99,15±7,76
0,2	0,8	82,56±6,46	105,82±8,29	101,17±7,92
0,1	0,9	74,84±5,86	107,13±8,39	103,90±8,14
0	1	-	108,16±8,47	108,16±8,47

Таблица 41. Система Cd-Ag

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ag}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	серебро			
1	2	3	4	5
1	0	96,77±11,43	-	96,77±11,43
0,9	0,1	95,69±11,30	86,29±10,19	94,75±11,19
0,8	0,2	95,18±11,24	89,49±10,57	94,04±11,10
0,7	0,3	94,80±11,20	90,63±10,70	93,55±11,05
0,6	0,4	94,12±11,12	91,87±10,85	93,22±11,01
0,5	0,5	92,67±10,94	93,62±11,06	93,14±11,00
0,4	0,6	89,94±10,62	95,83±11,32	93,47±11,04
0,3	0,7	85,34±10,08	98,27±11,61	94,39±11,15
0,2	0,8	78,02±9,21	100,68±11,89	96,14±11,35
0,1	0,9	66,17±7,81	102,72±12,13	99,07±11,70
0	1	-	104,03±12,28	104,03±12,28

Таблица 42. Система Cd-Au

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Au}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Au}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	золото			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	97,51	57,85	93,54
0,8	0,2	98,07	97,49	97,96
0,7	0,3	97,37	113,29	102,15
0,6	0,4	94,68	115,49	103,01
0,5	0,5	89,65	111,90	100,78
0,4	0,6	82,25	107,85	97,61
0,3	0,7	72,82	106,22	96,20
0,2	0,8	62,07	107,43	98,35
0,1	0,9	51,05	109,45	103,62
0	1	-	107,79	107,79

Таблица 43. Система Cd-Mg

Состав сплава, атом- ная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Mg}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Mg}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	магний			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	95,88	64,52	92,75
0,8	0,2	94,36	73,06	90,10
0,7	0,3	92,16	79,45	88,35
0,6	0,4	89,28	84,75	87,47
0,5	0,5	85,73	89,14	87,44
0,4	0,6	81,51	92,67	88,20
0,3	0,7	76,55	95,36	89,72
0,2	0,8	70,59	97,31	91,97
0,1	0,9	62,43	98,68	95,05
0	1	-	99,70	99,70

Таблица 44. Система Cd-Sr

Состав сплава, атом- ная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sr}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Sr}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	стронций			
1	0	96,77	-	96,77
0,98	0,02	96,60	70,65	96,08
0,96	0,04	96,43	76,41	95,63
0,94	0,06	96,26	79,78	95,27
0	1	-	103,17	103,17

Таблица 45. Система Cd-Ba

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ba}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Ba}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	барий			
1	0	96,77	-	96,77
0,98	0,02	96,60	97,76	96,63
0,96	0,04	96,43	103,52	96,71
0,94	0,06	96,26	106,89	96,89
0	1	-	130,29	130,29

Таблица 46. Система Cd-Zn

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Zn}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Zn}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	цинк			
1	0	96,77±9,07	-	96,77±9,07
0,9	0,1	95,62±8,96	78,83±7,39	93,44±8,80
0,8	0,2	94,55±8,86	85,15±7,98	92,68±8,68
0,7	0,3	93,44±8,75	88,52±8,29	91,97±8,62
0,6	0,4	92,15±8,63	90,93±8,52	91,66±8,59
0,5	0,5	90,50±8,48	92,95±8,71	91,73±8,59
0,4	0,6	88,28±8,27	94,76±8,88	92,17±8,64
0,3	0,7	85,19±7,98	96,41±9,03	93,04±8,72
0,2	0,8	80,69±7,56	97,89±9,17	94,45±8,85
0,1	0,9	73,25±6,86	99,16±9,29	96,57±9,05
0	1	-	100,15±9,38	100,15±9,38

Таблица 47. Система Cd-Hg

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Hg}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Hg}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	ртуть			
1	0	96,77±5,26	-	96,77±5,26
0,9	0,1	95,66±5,20	76,51±4,16	93,74±5,10
0,8	0,2	94,14±5,12	85,43±4,65	92,39±5,03
0,7	0,3	92,41±5,03	90,68±4,93	91,89±5,00
0,6	0,4	90,72±4,94	93,88±5,10	91,98±5,00
0,5	0,5	89,26±4,86	95,68±5,20	92,47±5,03
0,4	0,6	88,22±4,80	96,55±5,25	93,22±5,08
0,3	0,7	87,68±4,77	96,85±5,27	94,10±5,12
0,2	0,8	87,39±4,75	96,95±5,27	95,03±5,17
0,1	0,9	85,77±4,67	97,20±5,29	96,05±5,23
0	1	-	97,98±5,39	97,98±5,39

Таблица 48. Система Cd-Ga

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ga}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Ga}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	галлий			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,18	100,96	96,66
0,8	0,2	95,73	103,75	97,33
0,7	0,3	95,37	104,87	98,22
0,6	0,4	95,05	105,5	99,23
0,5	0,5	94,75	105,90	100,33
0,4	0,6	94,43	106,18	101,48
0,3	0,7	93,99	106,39	102,67
0,2	0,8	93,10	106,63	103,92
0,1	0,9	90,52	107,03	105,38
0	1	-	107,79	107,79

Таблица 49. Система Cd-In

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{In}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-In}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	индий			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,11	87,81	95,28
0,8	0,2	95,41	91,74	94,68
0,7	0,3	94,62	93,99	94,43
0,6	0,4	93,68	95,72	94,50
0,5	0,5	92,54	97,17	94,85
0,4	0,6	91,11	98,39	95,48
0,3	0,7	89,21	99,41	96,35
0,2	0,8	86,43	100,29	97,52
0,1	0,9	81,42	101,10	99,13
0	1	-	101,97	101,97

Таблица 50. Система Cd-Tl

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Tl}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Tl}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	таллий			
1	2	3	4	5
1	0	96,77±7,97	-	96,77±7,97
0,9	0,1	95,89±7,90	72,11±5,94	93,51±7,70
0,8	0,2	94,91±7,82	77,87±6,42	91,50±7,54
0,7	0,3	93,80±7,73	81,24±6,69	90,03 ±7,42

Продолжение табл. 50				
1	2	3	4	5
0,6	0,4	92,52±7,62	83,63±6,89	88,96±7,33
0,5	0,5	91,01±7,50	85,49±7,04	88,25±7,27
0,4	0,6	89,15±7,34	87,00±7,17	87,86±7,24
0,3	0,7	86,76±7,15	88,28±7,27	87,82±7,24
0,2	0,8	83,39±6,87	89,39±7,36	88,19±7,27
0,1	0,9	77,63±6,40	90,37±7,45	89,10±7,34
0	1	-	91,25±7,52	91,25±7,52

Таблица 51. Система Cd-Ce

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ce}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Ce}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	церий			
1	0	96,77	-	96,77
0,984	0,016	96,65	265,80	100,90

Таблица 52. Система Cd-Er

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Er}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Er}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	эрбий			
1	0	96,77	-	96,77
0,988	0,012	96,67	56,99	96,19

Таблица 53. Система Cd-Sn

Состав сплава, атом- ная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Sn}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Sn}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	олово			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,02	86,92	95,11
0,8	0,2	95,20	91,63	94,49
0,7	0,3	94,33	94,18	94,28
0,6	0,4	93,38	95,92	94,40
0,5	0,5	92,31	97,26	94,78
0,4	0,6	91,00	98,37	95,42
0,3	0,7	89,21	99,34	96,30
0,2	0,8	86,46	100,23	97,47
0,1	0,9	81,26	101,08	99,10
0	1	-	101,94	101,94

Таблица 54. Система Cd-Pb

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Pb}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Pb}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	свинец			
1	0	96,77±11,11	-	96,77±11,11
0,9	0,1	96,15±11,-4	65,11±7,47	93,05±10,68
0,8	0,2	94,96±10,90	71,91±8,25	90,35±10,37
0,7	0,3	93,30±10,71	76,90±8,83	88,38±10,14
0,6	0,4	91,26±10,48	80,72±9,27	87,04±9,99
0,5	0,5	88,86±10,20	83,67±9,60	86,27±9,90
0,4	0,6	86,08±9,88	85,98±9,87	86,02±9,87
0,3	0,7	82,75±9,50	87,79±10,08	86,28±9,90
0,2	0,8	78,46±9,01	89,25±10,24	87,09±10,00
0,1	0,9	71,78±8,24	90,44±10,38	88,59±10,17
0	1	-	91,42±10,49	91,42±10,49

Таблица 55. Система Cd-As

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{As}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-As}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	мышьяк			
1	0	96,77±10,67	-	96,77±10,67
0,9	0,1	95,81±10,57	129,20±14,25	99,15±10,94
0,8	0,2	95,30±10,51	131,50±14,50	102,54±11,31
0,7	0,3	94,27±10,40	134,10±14,79	106,20±11,72
0,65	0,35	93,38±10,30	135,80±14,98	108,23±11,94

Таблица 56. Система Cd-Sb

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sb}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Sb}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	сурьма			
1	0	96,77±7,80	-	96,77±7,80
0,9	0,1	96,88±7,73	45,17±3,64	90,81±7,32
0,8	0,2	95,08±7,66	49,92±4,02	86,05±6,93
0,7	0,3	94,25±7,60	52,46±4,23	81,71±6,58
0,6	0,4	93,19±7,51	54,42±4,39	77,68±6,26
0,5	0,5	91,66±7,39	56,28±4,54	73,97±5,96
0,4	0,6	89,32±7,20	58,18±4,69	70,64±5,69
0,3	0,7	85,71±6,91	60,10±4,84	67,78±5,46
0,2	0,8	80,07±6,45	61,95±4,99	65,58±5,28
0,1	0,9	70,64±5,69	63,57±5,12	64,27±5,18
0	1	-	64,72±5,22	64,72±5,22

Таблица 57. Система Cd-Bi

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Bi}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-Bi}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	висмут			
1	0	96,77	-	96,77
0,9	0,1	96,11	72,97	93,79
0,8	0,2	95,07	79,00	91,86
0,7	0,3	93,73	82,91	90,48
0,6	0,4	92,13	85,88	89,63
0,5	0,5	90,27	88,22	89,24
0,4	0,6	88,15	90,02	89,27
0,3	0,7	85,65	91,37	89,66
0,2	0,8	82,40	92,40	90,40
0,1	0,9	77,06	93,26	91,64
0	1	-	94,18	94,18

Таблица 58. Система Cd-CdCl₂

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{CdCl_2}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdCl_2}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	CdCl ₂			
0	1	-	107,80	108,80
0,04	0,96	82,14	107,43	106,42
0,08	0,92	88,97	107,01	105,56
0,12	0,88	93,59	106,53	104,97
0,16	0,84	95,01	105,99	104,23

Таблица 59. Система Cd-CdBr₂

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{S}_{Cd}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{CdBr_2}^{исп}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdBr_2}^{исп}$, Дж/(моль·К)
кадмий	CdBr ₂			
0	1	-	122,86	122,86
0,04	0,96	82,65	122,51	120,92
0,08	0,92	88,58	122,11	119,42
0,12	0,88	92,75	121,63	118,17
0,16	0,84	96,10	121,10	117,10

Таблица 60. Система Cd-CdI₂

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{CdI_2}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cd-CdI_2}^{usp}$, Дж/(моль·К)
кадмий	CdI ₂			
0	1	-	163,09	163,09
0,04	0,96	86,73	162,74	159,70
0,08	0,92	93,14	162,36	156,82
0,12	0,88	95,81	161,93	154,00

Таблица 61. Система Cd-Ni

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Ni}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Ni}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	никель			
1	0	192,60±18,49	-	192,60±18,49
0,9	0,1	192,40±18,47	225,49±21,65	195,71±19,79
0,8	0,2	193,98±18,62	216,50±20,78	198,48±19,05
0,7	0,3	195,85±18,80	210,76±20,23	200,24±19,22
0,6	0,4	196,89±18,90	208,73±20,03	201,62±19,35
0,5	0,5	196,38±18,85	209,28±20,09	202,83±19,47

Таблица 62. Система Cd-Pd

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{S}_{Cd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Pd}^{usp}$, Дж/(моль·К)	ΔS_{Cd-Pd}^{usp} , Дж/(моль·К)
кадмий	палладий			
1,0	0	96,77	-	96,77
0,98	0,02	96,58	60,98	95,87
0,965	0,035	96,44	66,68	95,40
0,94	0,06	96,44	66,68	94,66
0,90	0,10	96,44	66,68	93,47
0,86	0,14	96,44	66,68	92,28

IV. Изменение энтальпии испарения двойных сплавов кадмия

Таблица 63. Система Cd-Cu

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Cu}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Cu}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	медь			
1	0	100,57±7,87	-	100,57±7,87
0,9	0,1	103,10±8,07	203,18±15,91	113,11±8,86
0,8	0,2	105,20±8,24	229,04±17,93	129,97±10,18
0,7	0,3	106,85±8,37	246,55±19,30	148,76±11,65
0,6	0,4	108,07±8,46	260,37±20,39	168,99±13,23
0,5	0,5	108,85±8,52	271,98±21,30	190,42±14,91
0,4	0,6	109,19±8,55	282,03±22,08	212,89±16,67
0,3	0,7	109,09±8,54	290,86±22,77	236,33±18,50
0,2	0,8	108,55±8,50	298,69±23,39	260,66±20,41
0,1	0,9	107,57±8,42	305,64±23,93	285,83±22,38
0	1	-	311,81±24,41	311,81±24,41

Таблица 64. Система Cd-Ag

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Ag}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ag}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	серебро			
1	0	100,57±11,88	-	100,57±11,88
0,9	0,1	101,63±12,00	265,67±31,38	118,03±13,94
0,8	0,2	102,30±12,08	261,52±30,89	134,15±15,84
0,7	0,3	102,75±12,13	260,15±30,72	149,97±17,71
0,6	0,4	103,09±12,17	259,50±30,65	165,65±19,56
0,5	0,5	103,47±12,22	259,04±30,59	181,25±21,41
0,4	0,6	104,03±12,29	258,58±30,54	196,76±23,24
0,3	0,7	104,91±12,39	258,12±30,48	212,15±25,05
0,2	0,8	106,24±12,55	257,68±30,43	227,39±26,85
0,1	0,9	108,17±12,78	257,34±30,39	242,42±28,13
0	1	-	257,20±30,38	257,20±30,38

Таблица 65. Система Cd-Au

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Au}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Au}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	золото			
1	0	100,57	-	100,57
0,9	0,1	101,55	353,60	126,76
0,8	0,2	104,80	379,11	159,66
0,7	0,3	108,19	383,32	190,73
0,6	0,4	110,44	376,19	216,74
0,5	0,5	111,17	365,23	238,20
0,4	0,6	110,86	355,52	257,65
0,3	0,7	110,85	349,70	278,04
0,2	0,8	113,37	347,97	301,05
0,1	0,9	121,49	348,12	325,45
0	1	-	345,46	345,46

Таблица 66. Система Cd-Zn

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Zn}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Zn}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	цинк			
1	0	100,57±9,42	-	100,57±9,42
0,9	0,1	100,10±9,38	110,09±10,31	101,10±9,47
0,8	0,2	99,70±9,34	112,46±10,54	102,25±9,58
0,7	0,3	99,29±9,30	113,70±10,65	103,62±9,71
0,6	0,4	98,78±9,25	114,65±10,74	105,13±9,85
0,5	0,5	98,09±9,19	115,49±10,82	106,79±10,02
0,4	0,6	97,13±9,10	116,27±10,89	108,62±10,18
0,3	0,7	95,82±8,98	116,98±10,96	110,63±10,37
0,2	0,8	94,06±8,81	117,56±11,01	112,86±10,57
0,1	0,9	91,78±8,60	117,96±11,05	115,34±10,81
0	1	-	118,11±11,07	118,11±11,07

Таблица 67. Система Cd-Hg

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Hg}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Hg}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	ртуть			
1	2	3	4	5
1	0	100,57±5,47	-	100,57±5,47
0,9	0,1	100,57±5,47	68,90±3,75	97,40±5,30
0,8	0,2	100,65±5,48	68,48±3,73	94,21±5,12
0,7	0,3	100,91±5,49	67,72±3,68	90,95±4,95

Продолжение табл. 67				
1	2	3	4	5
0,6	0,4	101,46±5,52	66,71±3,63	87,56±4,76
0,5	0,5	102,40±5,57	65,58±3,57	83,99±4,57
0,4	0,6	103,83±5,65	64,41±3,50	80,18±4,36
0,3	0,7	105,84±5,76	63,34±3,45	76,08±4,14
0,2	0,8	108,50±5,90	62,45±3,40	71,66±3,90
0,1	0,9	111,76±6,08	61,88±3,37	66,87±3,64
0	1	-	61,73±3,36	61,73±3,36

Таблица 68. Система Cd-Tl

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Tl}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Tl}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	таллий			
1	0	100,57±8,29	-	100,57±8,29
0,9	0,1	100,29±8,26	153,41±12,64	105,60±8,70
0,8	0,2	99,93±8,23	155,87±12,84	111,12±9,15
0,7	0,3	99,50±8,20	157,41±12,97	116,87±9,63
0,6	0,4	98,98±8,15	158,52±13,06	122,80 ±10,12
0,5	0,5	98,39±8,11	159,37±13,13	128,88±10,62
0,4	0,6	97,72±8,05	161,02±13,27	135,70±11,18
0,3	0,7	96,97±7,99	161,51±13,31	142,15±11,71
0,2	0,8	96,14±7,92	160,86±13,25	147,92±12,19
0,1	0,9	95,24±7,85	161,08±13,27	154,50±12,73
0	1	-	161,19±13,28	161,19±13,28

Таблица 69. Система Cd-Ce

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Ce}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ce}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	церий			
1	0	100,57	-	100,57
0,984	0,016	100,57	661,76	109,55

Таблица 70. Система Cd-Er

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Er}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Er}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	эрбий			
1	0	100,57	-	100,57
0,988	0,012	100,57	355,56	103,63

Таблица 71. Система Cd-Pb

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Pb}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Pb}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	свинец			
1	0	100,57±11,55	-	100,57±11,55
0,9	0,1	100,63±11,55	173,45±19,91	107,91±12,39
0,8	0,2	100,22±11,50	175,72±20,17	115,32±13,24
0,7	0,3	99,43±11,41	178,08±20,44	123,02±14,12
0,6	0,4	98,35±11,29	180,09±20,67	131,05±15,04
0,5	0,5	97,07±11,14	181,66±20,85	139,37±16,00
0,4	0,6	95,68±10,98	182,80±20,98	147,95±16,98
0,3	0,7	94,27±10,82	183,57±21,07	156,58±18,00
0,2	0,8	92,92±10,66	184,02±21,12	165,80±19,03
0,1	0,9	91,74±10,53	184,23±21,15	173,95±19,97
0	1	-	184,29±21,16	184,29±21,16

Таблица 72. Система Cd-As

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{As}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-As}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	мышьяк			
1	0	100,57±11,09	-	100,57±11,09
0,9	0,1	101,33±11,18	145,68±16,07	105,76±11,66
0,8	0,2	101,84±11,23	141,04±15,56	109,68±12,10
0,7	0,3	103,02±11,36	137,49±15,16	113,36±12,50
0,65	0,35	103,72±11,44	136,03±15,00	115,03±12,69

Таблица 73. Система Cd-Sb

Состав сплава, атомная доля		$\Delta\bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Sb}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Sb}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	сурьма			
1	0	100,57±8,10	-	100,57±8,10
0,9	0,1	100,53±8,10	134,03±10,80	103,88±8,37
0,8	0,2	100,96±8,14	131,67±10,61	107,10±8,63
0,7	0,3	101,94±8,22	128,76±10,38	109,99±8,87
0,6	0,4	103,38±8,33	126,08±10,16	112,46±9,06
0,5	0,5	105,04±8,47	124,05±10,00	114,55±9,23
0,4	0,6	106,51±8,58	122,82±9,90	116,30±9,37
0,3	0,7	107,25±8,64	122,40±9,87	117,86±9,50
0,2	0,8	106,55±8,59	122,61±9,88	119,40±9,62
0,1	0,9	103,52±8,34	123,11±9,92	121,15±9,76
0	1	-	123,42±9,95	123,42±9,95

Таблица 74. Система Cd-Ni

Состав сплава, атомная доля		$\Delta \bar{H}_{Cd}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Ni}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Cd-Ni}^{исп}$, кДж/моль
кадмий	никель			
1	0	101,57±9,75	-	101,57±9,75
0,9	0,1	104,99±10,08	432,24±41,49	137,71±13,22
0,8	0,2	109,52±10,51	404,16±38,80	168,45±16,17
0,7	0,3	113,76±10,92	390,59±37,50	196,81±18,89
0,6	0,4	116,70±11,20	384,72±36,33	223,91±21,50
0,5	0,5	117,77±11,31	383,20±36,79	250,49±24,05

Володин Валерий Николаевич

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАФИНИРОВАНИЯ КАДМИЯ

Рецензент: доктор технических наук *Э.С. Айтхожин*

*Утверждено к печати Ученым советом
АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»*

Подписано в печать 06. 07.2011.

Печать офсетная.

Формат 60×84/16 Усл.п.л. – 14.85.

Тираж -500.

Отпечатано в типографии ТОО «Print-S»,
050032, г. Алматы, ул. Ибрагимова, 1