

ПАРОЖИДКОСТНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ОЛОВО–СВИНЕЦ В ФОРВАКУУМЕ

© 2022 г. С.А. Требухов¹, В.Н. Володин¹, О.В. Уланова², А.В. Ниценко¹, Н.М. Бурабаева¹

¹ Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО»), г. Алматы, Респ. Казахстан

² «DHZ» AG, Oberglatt, Swiss Confederation

Статья поступила в редакцию 21.12.20 г., доработана 20.04.21 г., подписана в печать 23.04.21 г.

Аннотация: Методом точек кипения (изотермический вариант) определены значения парциального давления насыщенного пара свинца над свинцово-оловянными растворами, содержание свинца в которых (остальное — олово) составило 96,43; 93,02; 89,55; 80,73; 64,18 и 43,80 мас.% (93,93; 88,42; 83,08; 70,59; 50,65 и 30,87 ат.% соответственно). Величины парциального давления олова рассчитаны численным интегрированием уравнения Дюгема–Маргулеса с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном. Показатели парциальных давлений олова и свинца над их расплавами аппроксимированы температурно-концентрационными зависимостями. Общая погрешность определений вычислена как сумма погрешностей независимых измерений: температуры, массы, давления, аппроксимации экспериментальных данных, и равна 7,78 %. На основании данных о парциальном давлении насыщенного пара свинца и олова рассчитаны и уточнены границы полей сосуществования жидкости и пара в системе олово–свинец в форвакууме 100 и 1 Па: температура кипения — как температура, при которой сумма парциальных давлений металлов равна 100 и 1 Па; состав пара — как соотношение величин парциального давления паров металлов при этой температуре кипения. Установлено, что причиной повышенного содержания олова в свинцовом конденсате при дистилляции сплавов с содержанием свинца менее 5 ат.% (8,41 мас.%) и накоплением олова в остатке от дистилляции являются сопоставимые со свинцом значения парциального давления пара олова. При дистилляционном разделении свинцово-оловянных расплавов испарением свинца в реальном процессе в неравновесных условиях накопление олова в кубовом остатке не должно превышать значение ~50 мас.%. Превышение указанной концентрации будет сопровождаться получением конденсата, для которого необходимо повторение процесса «испарение — конденсация».

Ключевые слова: олово, свинец, расплав, давление пара, кипение, испарение, парожидкостное равновесие, границы полей, состав пара.

Требухов С.А. — канд. техн. наук, зам. ген. директора Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО»), вед. науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов (050010, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133). E-mail: vohubert@mail.ru.

Володин В.Н. — докт. физ.-мат. наук, докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов Satbayev University, АО «ИМиО». E-mail: Volodinv_n@mail.ru.

Уланова О.В. — канд. техн. наук, рук-ль проектов по исследованиям и развитию «DHZ» AG (Swiss Confederation, 8154, Oberglatt, Breitlosstrasse, 10). E-mail: olga.ulanova@dhz.ch.

Ниценко А.В. — канд. техн. наук, зав. лаборатории вакуумных процессов Satbayev University, АО «ИМиО». E-mail: nitc@inbox.ru

Бурабаева Н.М. — канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов Satbayev University, АО «ИМиО». E-mail: nuri_eng@mail.ru.

Для цитирования: Требухов С.А., Володин В.Н., Уланова О.В., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М. Парожидкостное равновесие в системе олово–свинец в форвакууме. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 1. С. 52–59.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-1-52-59.

Vapor-liquid equilibrium in the tin–lead system in primary vacuum

S.A. Trebukhov¹, V.N. Volodin¹, O.V. Ulanova², A.V. Nitsenko¹, N.M. Burabaeva¹

¹ Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan

² «DHZ» AG, Oberglatt, Swiss Confederation

Received 21.12.2020, revised 20.04.2021, accepted for publication 23.04.2021

Abstract: The boiling point method (isothermal version) was used to determine the partial pressure of saturated lead vapor over lead-tin solutions with the following lead content (the rest is tin), wt.%: 96.43, 93.02, 89.55, 80.73, 64.18, and 43.80 (93.93, 88.42, 83.08, 70.59, 50.65,

and 30.87 at.%, respectively). The partial pressures of tin were calculated by the numerical integration of the Duhem–Margules equation using the auxiliary function proposed by Darken. The tin and lead partial pressure values over their melts were approximated by temperature-concentration dependences. The total determination error was calculated as a sum of independent measurement errors: temperature, mass, pressure, approximation of experimental data, equal to 7.78 %. Based on the values of saturated lead and tin vapor partial pressures, the boundaries of liquid and vapor coexistence fields in the tin-lead system in a primary vacuum of 100 and 1 Pa were calculated and specified: boiling temperature — as a temperature at which the sum of metal partial pressures is equal to 100 and 1 Pa, vapor composition — as the ratio of metal vapor partial pressures at this temperature. It was found that the reason for the increased content of tin in lead condensate during the distillation of alloys with a lead content of less than 5 at.% (8.41 wt.%) and tin accumulation in the distillation residue is partial pressure values of tin vapor comparable to that of lead. Tin accumulation in the distillation residue should not exceed a concentration of ~ 50 wt.% during the distillation separation of lead-tin melts by lead evaporation in a real process under non-equilibrium conditions. If the specified concentration is exceeded, the condensate obtained will require repeating the evaporation-condensation process.

Keywords: tin, lead, melt, vapor pressure, boiling, evaporation, vapor-liquid equilibrium, field boundaries, vapor composition.

Trebukhov S.A. — Cand. Sci. (Eng.), deputy general director of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, leading researcher of the Laboratory of vacuum processes (050010, Republic of Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133). E-mail: vohubert@mail.ru.

Volodin V.N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Eng.), prof., chief scientific of the Laboratory of vacuum processes of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC. E-mail: Volodinv_n@mail.ru.

Ulanova O.V. — Cand. Sci. (Eng.), project manager for research and development «DHZ» AG (Swiss Confederation, 8154, Oberglatt, Breitlosstrasse, 10). E-mail: olga.ulanova@dhz.ch.

Nitsenko A.V. — Cand. Sci. (Eng.), head of the Laboratory of vacuum processes of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC. E-mail: nitc@inbox.ru.

Burabaeva N.M. — Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Laboratory of vacuum processes of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC. E-mail: nuri_eng@mail.ru.

For citation: Trebukhov S.A., Volodin V.N., Ulanova O.V., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. Vapor-liquid equilibrium in the tin–lead system in primary vacuum. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 1. P. 52–59 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-1-52-59.

Введение

Разработка вакуум-термической технологии рафинирования олова от примеси свинца с последующим промышленным освоением [1] обусловила появление значительного количества исследований в области физической химии свинцово-оловянных расплавов. Большая часть из них посвящена изучению термодинамики и физических свойств конденсированной фазы. Авторами [2–9] различными методами определены термодинамические функции образования расплавов, в работах [10–12, 13] рассмотрены структура расплавов, связанные с ней эффекты гомогенности и поверхностное натяжение расплавленных смесей.

Термодинамическим исследованиям системы Pb–Sn методами, включающими процесс испарения летучих составляющих, уделено значительное внимание. Авторами [2] изучены термодинамические свойства системы Pb–Sn во всем интервале составов сплавов при $t = 730\div 790$ °C на основании величины давления пара свинца, определенной видеоизмененным методом Кнудсена с непрерывным взвешиванием эффузионной ячейки. При этом определены показатели активности свинца и на их основании — термодинамические функции компонентов и раство-

ра, сделано заключение о молекулярной неоднородности жидких сплавов.

Физико-химическое исследование процесса испарения эквимольного сплава Pb–Sn при $t = 1100$ °C выполнено в работе [14]. Авторы [14] изучали зависимость состава конденсата от времени испарения и установили, что состав пара над раствором и, следовательно, состав конденсата определяются составом поверхностного слоя расплава, который, в свою очередь, зависит от скорости движения атомов легколетучего компонента в жидком сплаве.

Результаты термодинамического исследования на основании показателей давления пара свинца, определенных при температурах 873–1073 K методом испарения с открытой поверхности, опубликованы в [15]. Обнаружено положительное отклонение системы от закона идеальных растворов, уменьшающееся до незначительного с повышением температуры.

Величины избыточных функций системы Pb–Sn при температуре 1050 K, на основании которых можно рассчитать давление насыщенного пара компонентов расплава при допущении независимости указанных констант от температуры, приведены в изданиях [16, 17].

Более поздние работы [18–22] посвящены термодинамическому описанию системы с использованием объемной модели молекулярного взаимодействия и совершенствованию последней. Причем в исследовании [18] предложена хорошо согласующаяся с экспериментом модель, учитывающая размер частиц, применительно к кристаллической системе Pb—Sn.

На основании результатов всех вышеприведенных исследований и термодинамического моделирования рассматриваемой системы, а также величин давления насыщенного пара элементарных олова и свинца [23], отличающихся при одинаковой температуре более чем на 3 порядка, можно сделать заключение об отсутствии технологических затруднений при дистилляционном разделении сплавов на отдельные металлы. Однако при разработке технологии разделения многокомпонентных сплавов, например металлических концентратов мусороперерабатывающих заводов, при дистилляционном выделении летучих металлов (цинка, кадмия, свинца) и наличии нелетучих металлов (меди, олова алюминия) в кубовом остатке было установлено заметное количество олова в конденсате свинца. При рафинировании олова от примеси свинца (1,3–1,5 мас.%) при $t = 1300 \div 1350$ °C и соотношении в конденсате Pb : Sn $\sim 1 : 66$ последнее менялось на $\sim 0,6 : 1,0$ [1]. В случае со сплавами мусороперерабатывающего завода исходное соотношение Pb : Sn составило около 10 : 1, но снизить концентрацию олова в паровой фазе в пропорции, аналогичной или несколько меньшей, чем в процессе рафинирования, не представилось возможным.

Авторами [24] были проведены испытания, в том числе промышленные, по вакуумной дистилляции свинцово-оловянных сплавов, содержание свинца в которых колебалось в пределах 10–90 %. В результате получали рафинированное олово с концентрацией свинца менее 0,01 % и черновой свинец с содержанием 99,5 % и более основного элемента. Последнее согласуется с результатами наших исследований.

При разделении двойной системы на металлы дистилляцией происходит удаление летучего компонента из сплава и накопление малолетучего в кубовом остатке, т.е. имеет место изменение состава сплава во всем интервале концентраций. Для оценки качества паровой фазы по содержанию малолетучего компонента необходимо знание положения границ полей сосуществования рас-

плава и пара на диаграмме состояния, особенно для растворов, обогащенных нелетучим металлом. В работе [25] на основании результатов исследования [15] при $t = 600 \div 800$ °C (873–1073 K) выполнен расчет и приведена фазовая диаграмма системы Pb—Sn с полями парожидкостного равновесия при атмосферном давлении, 100 и 10 Па, не отвечающая, однако, на вопрос о причине повышенного содержания олова в конденсате. Процессы дистилляционного разделения сплавов и рафинирования металлов указанной системы протекают при $t = 1000 \div 1350$ °C (1273–1623 K), и экстраполяция температурной зависимости давления пара свинца (установленного при $T = 873 \div 1073$ K) на указанный интервал температур могла привести к неточностям в расчетах из-за погрешностей при определении давления насыщенного пара компонентов.

В этой связи выполнено исследование, имеющее целью уточнение границ полей сосуществования жидкости и пара на диаграмме состояния при температурах 1150–1300 °C (1423–1573 K) и низком давлении — в форвакууме (1–100 Па), позволяющих судить о количестве олова в паровой фазе над кубовым остатком при дистилляции в равновесных условиях.

Методика эксперимента

Для достижения декларируемой цели использованы экспериментально определенные значения давления насыщенного пара элементов, на основании которых рассчитаны границы парожидкостного равновесия. Суммарная величина давления пара компонентов над раствором, равная атмосферному давлению, или в нашем случае 1–100 Па, при некоторой температуре, соответствует температуре кипения этого раствора, а доля давления пара элемента в суммарном давлении, исходя из уравнения Клапейрона—Менделеева, соответствует мольной доле этого элемента в паре.

Объектами исследования служили сплавы, содержание свинца в которых (остальное — олово) составило, мас. %: 96,43; 93,02; 89,55; 80,73; 64,18 и 43,80 (93,93; 88,42; 83,08; 70,59; 50,65 и 30,87 ат. % соответственно).

Сплавы готовили нагревом следующим образом. Соответствующие составу сплава количества свинца (чистотой 99,99 мас. %) и олова (99,99 мас. %) загружали частицами размером менее 5 мм через отросток для отпаивания в кварцевые ампулы

диаметром ~30 мм. Из последних посредством вакуумного насоса эвакуировали воздух до давления ~10 Па и запаивали. Ампулы с навесками нагревали до температуры, превышающей на 50 °С (50 К) температуру ликвидуса этого сплава в соответствии с диаграммой состояния, и выдерживали в течение 3 ч с кратковременным периодическим перемешиванием ручным встряхиванием (вне печи) и последующей закалкой в воду.

Для определения величины давления насыщенного пара использован метод точек кипения (изотермический вариант), подробно изложенный нами ранее [26], в основу которого положено значительное увеличение скорости испарения при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара исследуемого вещества при понижении давления над расплавом при заданной температуре.

В связи с тем, что давление пара элементарного свинца при температурах 1200—1300 °С (1473—1573 К), по данным [15], в $(3,5 \div 6,5) \cdot 10^4$ раз превышает давление пара олова, считали, что суммарное давление пара, определенное методом точек кипения, соответствует давлению насыщенного пара свинца. В качестве газа — заполнителя объема — в методе точек кипения использован аргон.

Температурную зависимость парциального давления пара свинца (p_{Pb}) для каждого из составов описывали уравнением аррениусова типа. Далее, аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнении от концентрации свинца (x_{Pb}) в сплаве, получали температурно-концентрационную зависимость давления пара: $\ln p_{Pb} [\text{Па}] = f(x_{Pb}, T)$. Аналогично уравнение зависимости давления пара олова (p_{Sn}) от состава и температуры: $\ln p_{Sn} [\text{Па}] = f(x_{Sn}, T)$. Здесь $p_{Sn} = p_{Sn}^0 \gamma_{Sn} x_{Sn}$, где γ_{Sn} найдено численным интегрированием уравнения Гиббса—Дюгема с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном [27], связывающей $\ln \gamma_{Pb}$ и $\ln \gamma_{Sn}$; p_{Sn}^0 — давление насыщенного пара над элементарным оловом, Па; γ_{Pb} — коэффициент активности свинца; γ_{Sn} — коэффициент активности олова; x_{Sn} — содержание олова в сплаве, мол. доля.

Состав паровой фазы, т.е. концентрации [мол. доли] свинца (y_{Pb}) и олова (y_{Sn}), при температуре кипения определяли на основании уравнения Клапейрона—Менделеева как

$$y_{Pb}(y_{Sn}) = \frac{n_{Pb}(n_{Sn})}{n_{Pb} + n_{Sn}} = \frac{p_{Pb}(p_{Sn})}{p_{Pb} + p_{Sn}},$$

где n_{Pb} и n_{Sn} — число молей свинца и олова в паровой фазе; p_{Pb} и p_{Sn} — парциальные давления насыщенного пара свинца и олова, Па.

Вследствие того, что изменение температуры фазовых переходов при понижении давления от атмосферного (101325 Па) с переходом в высокий вакуум 0,01 Па составляет, по нашим расчетам на основании исследования [28], $5,6 \cdot 10^{-3}$ °С, последнее при построении диаграммы не учитывали. Границы фазовых переходов жидкость—пар в вакууме нанесены на диаграмму [29], границы существования конденсированных фаз на которой определены при атмосферном давлении.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены величины парциального давления насыщенного пара свинца (p_{Pb}), определенные экспериментально и рассчитанные по аппроксимирующему уравнению

$$\ln p_{Pb} [\text{Па}] = (-708 x_{Pb}^3 - 2368 x_{Pb}^2 + 7436 x_{Pb} - 26525) T^{-1} + 0,197 x_{Pb}^3 + 1,884 x_{Pb}^2 - 4,737 x_{Pb} + 25,177 + \ln x_{Pb}, \quad (1)$$

где x_{Pb} — мольная доля свинца в сплаве; T — температура, К.

Величины давления насыщенного пара олова (p_{Sn}) отвечают зависимости

$$\ln p_{Sn} [\text{Па}] = (708 x_{Sn}^3 - 5554 x_{Sn}^2 + 8408 x_{Sn} - 39759 + 576 \ln x_{Sn}) T^{-1} - 0,197 x_{Sn}^3 + 2,77 x_{Sn}^2 - 4,572 x_{Sn} + 26,085 + 0,622 \ln x_{Sn}, \quad (2)$$

где x_{Sn} — мольная доля олова в сплаве.

Погрешность аппроксимации определена как средняя доля отклонения экспериментальных данных от расчетной величины по описываемому этим показателем уравнению.

Общая погрешность определений, вычисленная как сумма погрешностей независимых измерений, %: температуры — 1; взвешивания — 0,1; давления — 0,5; аппроксимации экспериментальных данных — 6,18, равна 7,78 %.

Анализируя данные табл. 1, видно, что наше допущение о преобладающем количестве свинца в паровой фазе верно и при понижении концентрации свинца в расплаве до 30,87 ат.% давление пара,

Таблица 1. Парциальные давления насыщенного пара свинца и олова над сплавами системы Sn–Pb

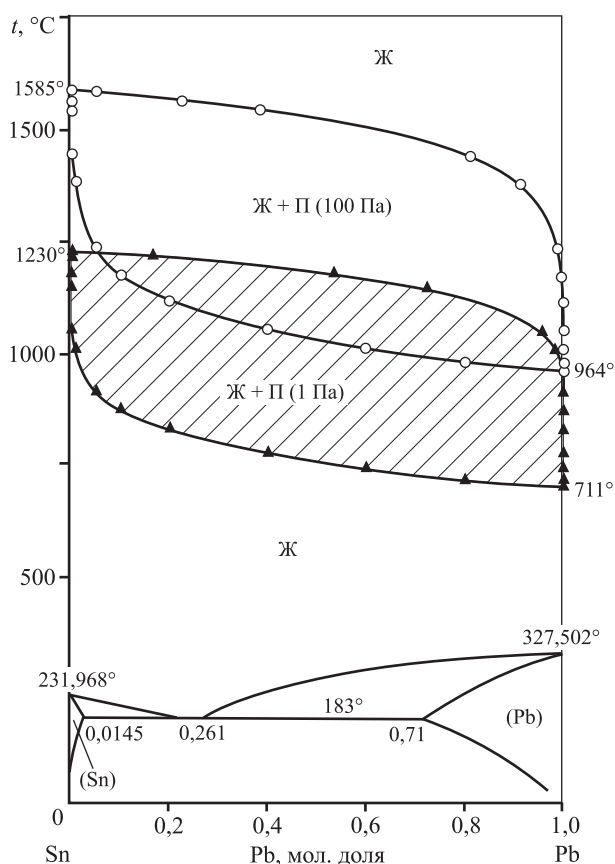
Table 1. Partial pressures of saturated lead and tin vapor over Sn–Pb system alloys

Содержание в сплаве, мол. доля		T, K (°C)	p _{Pb} , кПа		p _{Sn} , кПа	Погрешность аппроксимации, отн. %
Pb	Sn		Эксперимент	Расчет		
1,0	—	1423 (1150)	0,93	1,03	—	–9,71
			1,13			+9,71
			1,06			+2,91
		1573 (1300)	4,53	4,58	—	–1,09
			4,38			–4,37
			4,83			+5,46
0,9393	0,0607	1423 (1150)	0,93	0,970	9,51·10 ^{–6}	–4,12
			1,07			+10,31
			1,07			+10,31
		1573 (1300)	4,13	4,302	1,47·10 ^{–4}	–4,00
			4,67			+8,55
			4,00			–7,02
0,8842	0,1158	1423 (1150)	0,93	0,907	1,97·10 ^{–5}	+2,54
			0,80			–11,80
			0,93			+2,54
		1573 (1300)	4,13	4,039	2,89·10 ^{–4}	+2,25
			4,53			+12,16
			4,00			–0,97
0,8308	0,1692	1423 (1150)	0,80	0,843	3,07·10 ^{–5}	–5,10
			0,80			+5,10
			0,93			+10,32
		1573 (1300)	3,47	3,778	4,33·10 ^{–4}	–8,15
			4,00			+5,88
			4,13			+9,32
0,7059	0,2941	1423 (1150)	0,67	0,690	6,03·10 ^{–5}	–2,90
			0,80			+15,94
			0,67			–2,90
		1573 (1300)	2,80	3,162	7,93·10 ^{–4}	–11,45
			3,47			+9,74
			3,07			–2,91
0,5065	0,4934	1473 (1200)	0,80	0,797	2,44·10 ^{–4}	–0,38
			0,67			–15,93
			0,80			+0,38
		1573 (1300)	2,27	2,194	1,23·10 ^{–3}	+3,46
			2,27			+3,46
			2,13			–2,92
0,3087	0,6913	1473 (1200)	0,46	0,449	4,14·10 ^{–4}	+2,45
			0,46			+2,45
			0,53			+18,04
		1573 (1300)	1,33	1,293	2,01·10 ^{–3}	+2,86
			1,37			+5,96
			1,27			–1,78

|Δ_{ср}| = 6,18

а следовательно, и концентрация олова в паре на 3 порядка меньше таковых для свинца.

На основании температурно-концентрационных зависимостей парциального давления насыщенного пара свинца и олова (1), (2) рассчитаны



Фазовая диаграмма системы Sn–Pb

Phase diagram of the Sn–Pb system

границы полей сосуществования жидкости и пара (Ж + П) при давлениях 100 и 1 Па (в последнем случае заштриховано), нанесенные на диаграмму состояния (см. рисунок).

Равновесные фазовые переходы жидкость—пар в форвакууме свидетельствуют об отсутствии технологических затруднений при разделении жидких растворов на исходные металлы. Нет ограничений по степени разрежения при испарении свинца — поле существования жидких растворов относительно велико по температуре, что исключает кристаллизацию какого-либо компонента при понижении технологического давления над расплавом.

Паровая фаза весьма значительно обогащена свинцом, причем уменьшение давления существенно снижает концентрацию олова в паровой фазе (табл. 2).

Результаты нашего исследования по элементному составу пара близки к таковым, рассчитанным на основании данных работы [14], однако отличаются в меньшую сторону для расплавов, обогащенных оловом, особенно для тех, концентрация свинца в которых меньше 5 ат.% (8,41 мас.%). Так, по данным нашего исследования, при давлении 100 Па в паре над сплавом, содержащим 5 ат.% (8,41 мас.%) свинца, в равновесной с ним паровой фазе содержится олово в количестве 1,02 ат.% (0,59 мас.%), по результатам [14] — 2,44 ат.% (1,41 мас.%). Над сплавами с 0,05 ат.% (0,09 мас.%) Pb в паре будет присутствовать 77,49 ат.% (66,36 мас.%) и 99,40 ат.% (98,96 мас.%) олова соответственно.

В реальном дистилляционном процессе в неравновесных условиях содержание олова в паре и далее в конденсате будет выше вследствие его ув-

Таблица 2. Содержание олова в паре над свинцово-оловянными расплавами

Table 2. Tin content in vapor over lead-tin melts

Состав расплава			Содержание Sn в паре при давлении			
Pb		Sn	100 Па		1 Па	
ат.%	мас.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%
10,00	16,24	83,76	0,36	0,21	0,06	0,03
5,00	8,41	91,59	1,02	0,59	0,18	0,10
1,00	1,73	98,27	8,72	5,19	1,77	1,02
0,50	0,87	99,13	19,12	11,93	4,44	2,59
0,10	0,17	99,83	61,81	48,11	27,64	17,96
0,05	0,09	99,91	77,49	66,36	46,78	33,49
0,01	0,02	99,98	94,78	91,23	83,71	74,65

лечения из расплава интенсивным потоком пара свинца.

Таким образом, причиной повышенного содержания олова в паре является накопление его в кубовом остатке. Для получения свинцового конденсата, не подлежащего рафинированию, при дистилляционном разделении свинцово-оловянных расплавов накопление олова в кубовом остатке не должно превышать ~50 мас.%. Для конденсата, полученного испарением свинца из более богатого по олову сплава, будет необходимо повторение процесса.

Заключение

На основании экспериментально определенных методом точек кипения (изотермический вариант) величин парциального давления насыщенного пара свинца над свинцово-оловянными растворами, преимущественно обогащенных оловом, и давления пара олова, найденного по уравнению Дюгема—Маргулеса, рассчитаны и уточнены границы полей сосуществования жидкости и пара в системе Sn—Pb в форвакууме 100 и 1 Па. Величины парциальных давлений олова и свинца над их расплавами аппроксимированы температурно-концентрационными зависимостями.

Установлено, что причиной повышенного содержания олова в свинцовом конденсате при дистилляции сплавов с содержанием свинца менее 5 ат.% являются сопоставимые со свинцом значения парциального давления пара олова.

При дистилляционном разделении свинцово-оловянных расплавов испарением свинца в реальном процессе в неравновесных условиях накопление олова в кубовом остатке не должно быть больше, чем ~50 мас.%. Превышение указанной концентрации будет сопровождаться получением конденсата, для которого необходимо повторение процесса — реиспарение.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки
Республики Казахстан (грант AP 08855494).*

Acknowledgments: *The research was funded
by the Ministry of Education of the Republic of Kazakhstan
(Grant AP 08855494).*

Литература/References

1. Куняев А.М., Кожяхметов С.М., Ванюков А.В., Польшанский И.Р., Зазубин А.И., Есютин В.С. Основы комплекс-

ного использования сырья цветной металлургии (Теория, технология и освоение новых металлургических процессов). Алма-Ата: Наука, 1982. С. 363—373.

2. Kunaev A.M., Kozhakhmetov S.M., Vanyukov A.V., Polyvannyi I.R., Zazubin A.I., Esyutin V.S. Fundamentals of the integrated use of raw materials from non-ferrous metallurgy (Theory, technology and development of new metallurgical processes). Alma-Ata: Nauka, 1982. P. 363—373 (In Russ.).
2. Воронин Г.Ф., Евсеев А.М. Термодинамические свойства жидких сплавов свинца и олова. *Журн. физ. химии*. 1959. Т. 33. No. 10. С. 2245—2248.
Voronin G.F., Evseev A.M. Thermodynamic properties of liquid lead and tin alloys. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1959. Vol. 33. No. 10. P. 2245—2248 (In Russ.).
3. Kendall W.B., Hultgren R. Thermodynamics of the lead-tin system. *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63. No. 7. P. 1158—1160.
4. Mishra G., Kumar Rajendra. Heat contents and heat capacities of liquid lead-tin alloys. *Trans. Indian Inst. Met.* 1967. Vol. 20. No. 3. P. 49—52.
5. Heumann T., Wöstmann H. Thermodynamische Daten der Blei-Zinn-Legierungen und der hypothetischen Umwandlung des tetragonalen Zinn in die kubisch flächenzentrierte Modifikation. *Z. Metallkd.* 1972. Bd. 63. No. 6. S. 332—341.
6. Das S.K., Ghosh A. Thermodynamic measurements in molten Pb—Sn alloys. *Metall. Mater. Trans.* 1972. Vol. 3. No. 4. P. 803—806.
7. Бушманов В.Д. Определение теплот смешения в высокотемпературном калориметре. В сб.: *Физико-химические исследования жидких металлов и сплавов*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. No. 29. С. 93—97.
Bushmanov V.D. The determination of the heats of mixing at high temperature calorimeter. In: *Physical and chemical studies of liquid metals and alloys*. Sverdlovsk: UNTs AN SSSR, 1974. No. 29. P. 93—97 (In Russ.).
8. Khanna K., Singh P. Entropy of mixing of liquid metal alloys. *Physics*. 1982. Vol. BC114. No. 2. P. 174—180 (In Russ.).
9. Sugimoto Eisuke, Kuwata Shigeki, Kozuka Zensaku. Measurement of activity in Pb—Sn and Pb—Sb alloys by EMF using $ZrO_2(Y_2O_3)$ at low temperatures. *J. Min. Metall. Inst. Jpn.* 1982. Vol. 98. No. 1131. P. 429—435.
10. Попель П.С., Преснякова Е.Л., Павлов В.А., Архангельский Е.Л. Область существования метастабильной квазиэвтектической структуры в системе Sn—Pb. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1985. No. 4. С. 198—201.
Popel' P.S., Presnyakova E.L., Pavlov V.A., Arkhangel'skii E.L. The domain of existence of a metastable quasi-eutectic structure in the Sn—Pb system. *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1985. No. 4. P. 198—201 (In Russ.).

11. Попель П.С., Преснякова Е.Л., Павлов В.А., Архангельский Е.Л. О происхождении микрорасслоения эвтектических сплавов Sn—Pb в жидком состоянии. *Металлы*. 1985. No. 2. С. 53—56.
Popel' P.S., Presnyakova E.L., Pavlov V.A., Arkhangel'skii E.L. On the origin of micro-stratification of eutectic Sn—Pb alloys in the liquid state. *Metally*. 1985. No. 2. P. 53—56 (In Russ.).
12. Попель П.С., Демина Е.Л., Архангельский Е.Л. Плотность и удельное электросопротивление расплавов Sn—Pb в гомогенном и микрорасслоенном состояниях. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1987. No. 3. С. 52—58.
Popel' P.S., Demina E.L., Arkhangel'skii E.L. Density and resistivity of Sn—Pb melts in homogeneous and micro-layered states. *Izvestiya AN SSSR. Metally*. 1987. No. 3. P. 52—58 (In Russ.).
13. Shukla R.K., Dubey A.N., Awasthi P. Excess surface tension and molecular interactions of Pb—Sn molten mixture at elevated temperatures. *J. Mol. Liq.* 2007. Vol. 135. P. 1—4. DOI: 10.1016/j.molliq.2006.07.011.
14. Палатник Л.С., Федоров Г.В., Богатов Н.П. О характере испарения и конденсации сплава Pb—Sn. *Физика металлов и металловедение*. 1966. Т. 21. No. 5. С. 704—707.
Palatnik L.S., Fedorov G.V., Bogatov N.P. On the nature of evaporation and condensation of Pb—Sn alloy. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1966. Vol. 21. No. 5. P. 704—707 (In Russ.).
15. Chen Wen, Ye Daluen, Huang Zhijiao, Huang Weishen, Ling Heging, Duan Zhigie. Thermodynamic properties of the lead-tin system. *Kunming Univ. Sci. Technol.* 1991. Vol. 16. No.1. P. 34—40.
16. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. N.Y.: J. Wiley and Sons. 1963.
17. Yong Nian Dai, Bing Yang. Vacuum metallurgy of non-ferrous metals. *Beijing: Metall. Industry Press*. 2000. Vol. 3. P. 516—543.
18. Gierlotka W. Size-dependent thermodynamic description of the binary Pb—Sn system. *J. Min. Metall. Sect. B*. 2017. Vol. 53. Iss. 3. P. 233—238. DOI: 10.2298/JMMB170525019G.
19. Gao J., Xu J., Kong L., Xu B., You Y., Ren J., Li Y., Yang B. Calculation of vapor-liquid equilibria of binary lead-based alloys in vacuum distillation using simplified molecular interaction volume model. *Fluid Phase Equilibria*. 2018. DOI: 10.1016./j.fluid.2018.11.007.
20. Gao J., Xu J., Yang B., Kong L., Xu B., You Y. Isobaric (vapor + liquid) equilibria of binary Pb—Sn and Sb—Sn system at 2 Pa. *J. Min. Metall. Sect. B*. 2018. Vol. 54. Iss. 2. P. 243—249. DOI: 10.2298/JMMB180322012G.
21. Dai H., Tao D.-P. Application of the modified molecular interaction volume model (M-MIVM) to vapor-liquid phase equilibrium of binary alloys in vacuum distillation. *Vacuum*. 2019. Vol. 163. P. 342—351. DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.02.041.
22. Ren J., Xu J., Kong L., Yang B., Xu B. Model prediction of activity and vapor-liquid equilibrium of tin based alloy system. *Chin. J. Nonferr. Met.* 2020. Vol. 30. Iss. 10. P. 2399—2409. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39556.
23. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Науч. мир, 2010. С. 293—298.
Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M., Ospanov E.A., Sarkenov B. Evaporation and boiling of simple substances. Moscow: Nauchnyi mir, 2010. P. 293—298 (In Russ.).
24. Jia G., Yang B., Liu D.-C. Deeply removing lead from Pb—Sn alloy with vacuum distillation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. No. 6. P. 1822—1831. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7.
25. Володин В.Н. Фазовый переход жидкость—пар в двойных системах свинца при низком давлении. Караганда: Арко, 2012. С. 153—158.
Volodin V.N. Liquid-vapor phase transition in lead binary systems at low pressure. Karaganda: Arko, 2012. P. 153—158 (In Russ.).
26. Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh. The liquid-vapor phase transition in a copper-calcium system. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. Vol. 94. No. 7. P. 1300—1305. DOI: 10.1134/S0036024420070304.
27. Darken L.S., Gurry R.W. Physical chemistry of metals. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Company, INC. 19/53.
28. Clark J.B., Richter P.W. The determination of composition temperature-pressure phase diagrams of binary alloy systems. In: *High pressure sci. and technol.*: Proc. 7th Intern. AIRAPT Conf. (Le Creusot, 1979). Vol. 1. Oxford. 1980. P. 363—371.
29. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лекишева. М.: Машиностроение. 2001. Т. 3. Кн. 1. С. 794—795.
Diagrams of the state of double metal systems. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001. Vol. 3. B. 1. P. 794—795 (In Russ.).