

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Pb–Sn  
ПРИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ВОЗГОНКЕ**А.А. Королёв<sup>1</sup>

A.Korolev@elem.ru

С.А. Краюхин<sup>2</sup>

S.Krauhin@tu-ugmk.com

Г.И. Мальцев<sup>1</sup>

mgi@elem.ru

<sup>1</sup>АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.,  
Российская Федерация<sup>2</sup>Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.,  
Российская Федерация**Аннотация**

Одним из возможных способов рекуперации компонентов из состава сплава Pb–Sn, образующегося при переработке черного свинца, является вакуумная перегонка. Для предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов при вакуумной перегонке использованы фазовые диаграммы. Выполнен расчет равновесных состояний газ–жидкость, включая зависимости состава фаз от температуры и давления для сплава Pb–Sn при вакуумной перегонке. В интервале температур 823...1073 К рассчитаны давления насыщенного пара для свинца ( $2,63 \cdot 10^{-4} \dots 1,49 \cdot 10^{-1}$ ) и олова ( $3,32 \cdot 10^{-9} \dots 8,12 \cdot 10^{-5}$ ). Большие значения соотношения  $p_{Pb}^* / p_{Sn}^* = 7,91 \cdot 10^4 \dots 1,84 \cdot 10^3$  и коэффициента разделения  $\log \beta_{Pb} = 3,19 \dots 5,07$  создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда свинец обогащается в газовой фазе ( $\beta_{Pb} > 1$ ), а олово — в жидкой. Мольная доля свинца в газовой фазе  $y_{Pb} = 0,9955 \dots 0,9999$  увеличивается с ростом температуры 823...1073 К и мольной доли металла в сплаве  $x_{Pb} = 0,1 \dots 0,9$ . Для границы раздела фаз жидкость–газ сплава Pb–Sn определены значения избыточных энергии Гиббса  $G_m^E = 0,18 \dots 0,72$  кДж/моль, энтальпии  $H_m^E = 0,056 \dots 0,40$  кДж/моль и энтропии  $S_m^E = 0,07 \dots 0,35$  Дж / (моль · К)

**Ключевые слова**

*Равновесная фазовая диаграмма, вакуумная дистилляция, молекулярная объемная модель взаимодействия, свинец, олово*

Поступила 11.08.2017

© Автор(ы), 2019

**Введение.** Вакуумная перегонка — это один из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов. По сравнению с традиционными

методами, например пирометаллургической переработкой и электролизом, вакуумная перегонка имеет ряд преимуществ, таких как относительно низкое потребление энергии, короткий производственный цикл, высокая рентабельность, отсутствие подлежащих утилизации отходов [1–4].

Равновесные фазовые диаграммы жидкость–газ (*vapor liquid equilibrium* — *VLE*), включая зависимости состава от температуры ( $T$ – $x$ ) и давления ( $p$ – $x$ ), рассчитаны для сплава Pb–Sn при вакуумной перегонке на основе модели *VLE* и молекулярной модели объемного взаимодействия (*molecular interaction volume model* — *MIVM*). Объективные *VLE*-зависимости важны для выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения в вакуумной перегонке. Определение термодинамических характеристик из экспериментальных данных занимает много времени и требует значительных финансовых затрат. Следовательно, теоретический расчет является альтернативным и эффективным способом получения информации о термодинамических свойствах сплавов, особенно для многокомпонентных систем [5–8].

**Материалы и методы решения задач.** В равновесной системе жидкость–газ химические потенциалы (фугитивность) каждого компонента в обеих фазах равны и соответствуют зависимости [9]

$$\Phi_i p y_i = \Phi_i^* p_i^* \gamma_i x_i \exp\left(\frac{V_i^l (p - p_i^*)}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $\Phi_i$  — фугитивность компонента  $i$  в газовой фазе;  $\Phi_i^*$  — коэффициент фугитивности насыщенной жидкости чистого компонента  $i$ ;  $T$  и  $p$  — температура и давление в системе;  $p_i^*$  — давление насыщенных паров чистого компонента  $i$  при температуре  $T$ ;  $\gamma_i$  — коэффициент активности компонента  $i$  в жидкой фазе при заданных температуре, давлении и мольной доле компонента  $i$ ;  $x_i$  и  $y_i$  — мольная доля компонента  $i$  в жидкой и газовой фазах;  $V_i^l$  — мольный объем чистой жидкости  $i$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Остаточное давление в исследуемой системе достаточно низкое ( $p \leq 133$  Па), и паровая фаза ведет себя как идеальный газ, откуда

$$\Phi_i = \Phi_i^* \approx 1, \text{ а экспоненциальный член } \exp\left(\frac{V_i^l (p - p_i^*)}{RT}\right) \approx 1. \text{ Таким обра-}$$

зом, уравнение (1) можно упростить подобно модифицированному закону Рауля [9]:

$$p y_i = p_i^* \gamma_i x_i. \quad (2)$$

Если жидкая смесь является идеальным раствором, то в уравнении (2)  $\gamma_i = 1$ .

Для бинарного сплава  $i$ - $j$  справедливы уравнения:

$$x_i + x_j = 1; \quad y_i + y_j = 1; \quad (3)$$

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

Объединяя уравнения (2) и (4), получаем выражения:

$$x_i = \frac{p - p_j^* \gamma_j}{p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j}; \quad (5)$$

$$y_i = \frac{p_i^* \gamma_i x_i}{p}. \quad (6)$$

Коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе имеют решающее значение для расчета фазовой диаграммы VLE. Модель MIVM [10] считается наиболее удобной и надежной [11–13]. Согласно MIVM, молярная избыточная энергия Гиббса  $G_m^E$  для границы раздела фаз жидкость–газ смеси  $i$ - $j$  может быть выражена как

$$\begin{aligned} \frac{G_m^E}{RT} = & x_i \ln \left( \frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) + x_j \ln \left( \frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) - \\ & - \frac{x_i x_j}{2} \left( \frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $Z_i$  и  $Z_j$  — координационные числа;  $V_{mi}$  и  $V_{mj}$  — молярные объемы компонентов  $i$  и  $j$ ;

$$B_{ij} = \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{kT} \right) \right]; \quad B_{ji} = \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{kT} \right) \right] \quad (8)$$

— потенциальные энергии парного взаимодействия ( $k$  — константа Больцмана;  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ii}$ ,  $\varepsilon_{jj}$  — потенциальные энергии парного взаимодействия систем  $i$ - $j$ ,  $i$ - $i$ ,  $j$ - $j$ ;  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ).

Для бинарной смеси  $i$ - $j$  с помощью термодинамического соотношения  $(\partial G_m^E / \partial x_i) T$ ,  $p$ ,  $x_i$  коэффициенты активности компонентов  $i$  и  $j$  могут быть получены из уравнения (7):

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) + x_j \left( \frac{V_{mj} B_{ji}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} - \frac{V_{mi} B_{ij}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) - \frac{x_j^2}{2} \left[ \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ij})^2} + \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right]; \quad (9)$$

$$\ln \gamma_j = \ln \left( \frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) + x_i \left( \frac{V_{mi} B_{ij}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} - \frac{V_{mj} B_{ji}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) - \frac{x_i^2}{2} \left[ \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ij})^2} \right]. \quad (10)$$

Когда  $x_i$  или  $x_j$  приближаются к нулю, коэффициенты активности бесконечно разбавленных растворов  $y_i^\infty$  и  $y_j^\infty$  являются производными из уравнений (9) и (10):

$$\ln y_i^\infty = 1 - \ln \left( \frac{V_{mj} B_{ji}}{V_{mi}} \right) - \frac{V_{mi} B_{ij}}{V_{mj}} - \frac{1}{2} (Z_i \ln B_{ji} + Z_j B_{ij} \ln B_{ij}); \quad (11)$$

$$\ln y_j^\infty = 1 - \ln \left( \frac{V_{mi} B_{ij}}{V_{mj}} \right) - \frac{V_{mj} B_{ji}}{V_{mi}} - \frac{1}{2} (Z_j \ln B_{ij} + Z_i B_{ji} \ln B_{ji}). \quad (12)$$

Необходимые двоичные параметры  $B_{ij}$  и  $B_{ji}$  можно рассчитать из уравнений (11) и (12) по формуле *Newton* [10], если известны коэффициенты активности для бесконечно разбавленных растворов, т. е.  $y_i^\infty$  и  $y_j^\infty$  бинарных жидких сплавов и соответствующие параметры их компонентов [14, 15].

Координационное число  $Z_i$  жидких металлов рассчитывают как [10]

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left( \frac{r_{mi}^3 - r_{oi}^3}{r_{mi} - r_{oi}} \right) \rho_i r_{mi} \exp \left( \frac{\Delta H_{mi}(T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right), \quad (13)$$

где  $\rho_i = N_i / V_i$  — молекулярная плотность;  $V_i$  — мольный объем;  $N_i$  — число молекул;  $\Delta H_{mi}$  — энтальпия плавления;  $T_{mi}$  — температура плавления;  $Z_c = 12$  — координационное число плотной упаковки;  $r_{oi} = 0,918 d_{covi}$  — доля атомного ковалентного диаметра ( $d_{covi}$ ), который подразумевает, что длина ковалентной связи образуется путем обмена внешних валентных электронов с другими атомами элемента при подходе на наименьшее расстояние между соседними атомами;  $r_{mi}$  равняется примерно атомному диаметру  $\sigma_i$  ( $r_{mi} = \sigma_i$ ).

Значения  $B_{ij}$  и  $B_{ji}$  при требуемой температуре  $T_2$  можно получить из уравнения (8) при температуре  $T_1$ , принимая независимой от температуры потенциальную энергию парного взаимодействия компонентов  $-\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{k}$  и  $-\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{k}$ . Например, в бинарной системе Pb–Sn при  $T_1 = 1050$  К  $B_{ij}/B_{ji} = 1,1131 / 0,8052$ ; тогда для  $T_2 = 1273$  К имеем

$$-\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{k} = T \ln B_{ij} = 1050 \ln (1,1131) = 112,506 \text{ К};$$

$$B_{ij} = \exp (112,506 / 1273) = 1,0924; -(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) = 0,0097 \text{ эВ};$$

$$-\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{k} = T \ln B_{ji} = 1050 \ln (0,8052) = -227,498 \text{ К};$$

$$B_{ji} = \exp (-227,498 / 1273) = 0,8363; -(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) = -0,0196 \text{ эВ}.$$

Давление насыщенных паров чистых компонентов рассчитывают [16] так:

$$\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D, \quad (14)$$

где  $p^*$  — давление насыщенных паров чистого компонента;  $A, B, C, D$  — константы испарения для компонентов жидких сплавов;  $T$  — абсолютная температура.

Необходимые для расчета параметры сплава Pb–Sn приведены в табл. 1.

Таблица 1

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

Сплав $i-j$	$T, \text{ К}$	$\gamma_{\text{Pb}}^\infty / \gamma_{\text{Sn}}^\infty$		$B$		$Z$	
				$B_{\text{Pb-Sn}}$	$B_{\text{Sn-Pb}}$	Pb	Sn
Pb / Sn	1050	1,1 / 0,411		1,1131	0,8052	8,91	8,81
Металл	$-A$	$-B$	$C$	$D$	$V_m = f(T) [\text{см}^3 / \text{моль}]$		
Pb	10 130	0,985	–	11,6	19,4 [1 + 1,24 · 10 <sup>-4</sup> (T – 600)]		
Sn	15 500	–	–	10,355	17,0 [1 + 0,87 · 10 <sup>-4</sup> (T – 505)]		

Для выполнения опытных исследований на лабораторной установке вакуумной возгонки были приготовлены сплавы Pb–Sn с переменным содержанием компонентов в диапазоне 0,1...0,9 мольных долей ( $x_{ij}$ ).

Степень разрежения в вакуумной камере составляла 1,3...133 Па, температура 800...1200 К, продолжительность (до момента установления рав-

новесия в системе) 2...10 ч. Образцы возгонов и жидкой фазы были получены из конденсата и огарка. Анализ на содержание свинца и олова в продуктах дистилляции выполнен из предварительно полученных растворов атомно-абсорбционным методом на установке «GBC 933AB Plus».

Чтобы проверить адекватность расчетных значений содержания компонентов сплава Pb–Sn в жидкой и газовой фазах их сравнили с экспериментальными данными. Для этого вычисляли средние относительные ( $S_i$ ) и средние квадратические ( $S_i^*$ ) отклонения:

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x(y)_{i\text{exp}} - x(y)_{i\text{cal}}}{x(y)_{i\text{exp}}} \right| \cdot 100 \%; \quad (15)$$

$$S_i^* = \pm \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [x(y)_{i\text{exp}} - x(y)_{i\text{cal}}]^2 \right\}^{0,5}, \quad (16)$$

где  $x(y)_{i\text{exp}}$  и  $x(y)_{i\text{cal}}$  — экспериментальные и расчетные значения содержания компонента  $i$  в жидкой и газовой фазах;  $n$  — число экспериментальных данных.

**Результаты и их обсуждение.** Свинец имеет высокое давление насыщенных паров и легко испаряется в газовую фазу, олово при низком давлении насыщенных паров остается в жидкой фазе, что создает предпосылки для разделения этих металлов вакуумной дистилляцией (табл. 2).

Таблица 2

Расчитанные давление и соотношение давления паров свинца и олова

$T, K$	$p_{Pb}^*, Pa$	$p_{Sn}^*, Pa$	$p_{Pb}^*/p_{Sn}^*$
823	$2,628 \cdot 10^{-4}$	$3,322 \cdot 10^{-9}$	$7,911 \cdot 10^4$
873	$1,257 \cdot 10^{-3}$	$3,982 \cdot 10^{-8}$	$3,157 \cdot 10^4$
923	$5,061 \cdot 10^{-3}$	$3,647 \cdot 10^{-7}$	$1,388 \cdot 10^4$
973	$17,604 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$6,618 \cdot 10^3$
1023	$54,078 \cdot 10^{-3}$	$1,598 \cdot 10^{-5}$	$3,384 \cdot 10^3$
1073	$149,293 \cdot 10^{-3}$	$8,119 \cdot 10^{-5}$	$1,839 \cdot 10^3$

Для определения возможности отделения элемента  $i$  от элемента  $j$  бинарного сплава  $i-j$  путем вакуумной дистилляции можно использовать коэффициент разделения  $\beta$ :

$$\beta_{Pb} = \frac{p_{Pb}^* \gamma_{Pb}}{p_{Sn}^* \gamma_{Sn}}. \quad (17)$$

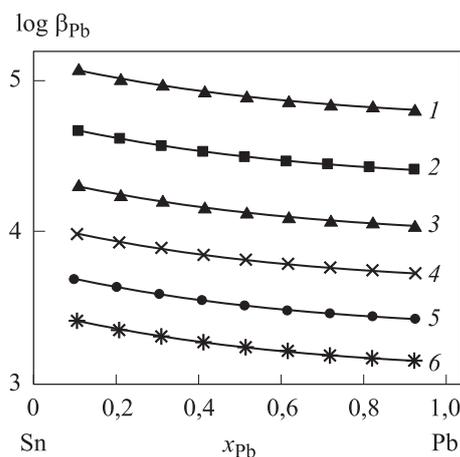
Рассчитанные по уравнениям (9) и (10) значения коэффициентов активности Pb и Sn приведены в табл. 3. Значения  $\beta_{Pb} > 1$  (рис. 1, табл. 4), поскольку содержание свинца в газовой фазе больше, чем в жидкой ( $y_{Pb} \gg x_{Pb}$ ). Свинец обогащает газовую фазу, а олово накапливается в жидкой фазе ( $x_{Sn} \gg y_{Sn}$ ), таким образом, бинарный сплав разделяется на свинец и олово.

Таблица 3

Рассчитанные коэффициенты активности (Pb–Sn)-сплава

T, K	$\gamma$	$x_{Pb}$								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	$\gamma_{Pb}$	1,474	1,312	1,202	1,127	1,076	1,042	1,021	1,008	1,002
		1,005	1,019	1,038	1,061	1,085	1,109	1,133	1,155	1,174
873	$\gamma_{Pb}$	1,458	1,306	1,200	1,127	1,077	1,043	1,021	1,008	1,002
		1,005	1,018	1,037	1,060	1,085	1,111	1,137	1,161	1,184
923	$\gamma_{Pb}$	1,442	1,298	1,198	1,127	1,078	1,044	1,022	1,009	1,002
		1,005	1,018	1,037	1,060	1,085	1,112	1,139	1,166	1,191
973	$\gamma_{Sn}$	1,427	1,291	1,194	1,126	1,078	1,044	1,022	1,009	1,002
		1,005	1,017	1,036	1,059	1,084	1,112	1,140	1,169	1,196
1023	$\gamma_{Sn}$	1,412	1,283	1,190	1,124	1,077	1,044	1,023	1,009	1,002
		1,005	1,017	1,035	1,058	1,083	1,111	1,141	1,170	1,199
1073	$\gamma_{Sn}$	1,397	1,275	1,186	1,122	1,076	1,044	1,023	1,009	1,002
		1,004	1,016	1,034	1,057	1,082	1,110	1,140	1,171	1,201

Рис. 1. Коэффициент разделения свинца при вакуумной дистилляции сплава Pb–Sn при температуре [K]: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)



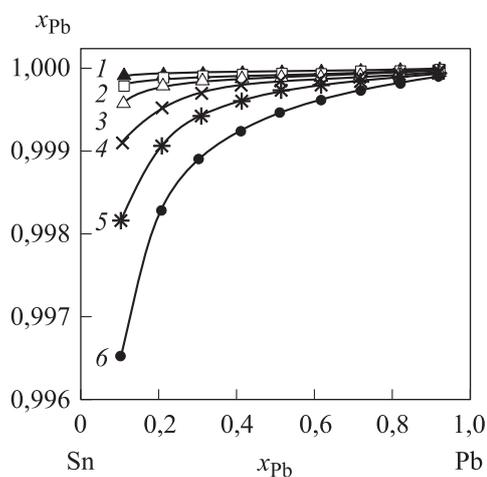
Важно оценить эффект разделения и количественный состав продуктов дистилляции. Эти данные могут быть получены из диаграмм фазового равновесия жидкость–газ (рис. 2, табл. 5). Для сплава Pb–Sn с учетом равенства (3) содержание металлов в газовой фазе определяется так:

$$y_{Pb} = \left[ 1 + \frac{P_{Sn}^* \gamma_{Sn} x_{Sn}}{P_{Pb}^* \gamma_{Sn} x_{Pb}} \right]^{-1}; \quad y_{Sn} = \left[ 1 + \frac{P_{Pb}^* \gamma_{Pb} x_{Pb}}{P_{Sn}^* \gamma_{Sn} x_{Sn}} \right]^{-1}. \quad (18)$$

Таблица 4

**Рассчитанные значения коэффициента разделения ( $\log \beta_{Pb}$ ) сплава Pb-Sn**

T, K	$x_{Pb}$								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	5,065	5,008	4,962	4,924	4,895	4,871	4,853	4,839	4,829
873	4,661	4,607	4,563	4,526	4,496	4,472	4,453	4,438	4,427
923	3,299	3,248	3,205	3,169	3,140	3,115	3,095	3,080	3,067
973	3,973	3,924	3,882	3,847	3,818	3,793	3,773	3,757	3,744
1023	3,677	3,630	3,590	3,556	3,527	3,502	3,482	3,465	3,451
1073	3,412	3,365	3,325	3,291	3,262	3,238	3,217	3,200	3,187



**Рис. 2.** Равновесная диаграмма жидкость-газ сплава Pb-Sn при температуре [K]:

823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

О чистоте отогнанного свинца можно судить по равновесным фазовым диаграммам газ-жидкость при заданной температуре (см. рис. 2, см. табл. 5).

Таблица 5

**Рассчитанные значения  $u_{Pb}$ ,  $u_{Sn}$  сплава Pb-Sn**

T, K	y	$x_{Pb}$								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	$y_{Pb} \cdot 10^{-4}$	9999	9999	9999	9999	9999	9999	9999	9999	9999
		78	39	25	18	13	9	6	4	2
873	$y_{Pb} \cdot 10^{-4}$	9998	9999	9999	9999	9999	9999	9999	9999	9999
		196	99	64	45	32	22	15	9	4
923	$y_{Pb} \cdot 10^{-4}$	9955	9977	9985	9990	9993	9995	9997	9998	9999
		452	226	145	102	73	51	34	21	10
973	$y_{Sn} \cdot 10^{-6}$	9990	9995	9997	9998	9999	9999	9999	9999	9999
		957	476	306	213	152	107	72	44	20
1023	$y_{Sn} \cdot 10^{-6}$	9981	9991	9994	9996	9997	9998	9999	9999	9999
		1889	936	599	417	297	210	141	86	39
1073	$y_{Sn} \cdot 10^{-6}$	9965	9983	9989	9992	9995	9996	9997	9998	9999
		3505	1730	1105	768	547	385	260	158	72

Олово может быть отделено от свинца при температуре возгонки более 550 °С. При известном исходном количестве олова в сплаве можно подобрать температуру процесса, обеспечивающую заданную остаточную концентрацию примеси в рафинированном свинце. Например, для  $x_{\text{Sn}} = 10 / 5,74$  (ат. % / мас. %) при 600 °С  $y_{\text{Sn}} = 4 \cdot 10^{-6} / 2,3 \cdot 10^{-6}$  (ат. % / мас. %), а при 800 °С  $y_{\text{Sn}} = 72 \cdot 10^{-6} / 41,3 \cdot 10^{-6}$  (ат. % / мас. %), т. е. содержание олова в отогнанном свинце увеличивается в 18 раз при повышении на 200 °С температуры возгонки.

Рассчитанные значения коэффициентов активности компонентов сплава Pb–Sn (см. табл. 3) позволили определить активности свинца и олова в расплаве (рис. 3) [17, 18].

Для построения  $(T-x)$ -диаграммы бинарной системы  $i-j$  используют интерактивный алгоритм различных значений  $x_i$  для определенной температуры до тех пор, пока сумма парциальных давлений станет равной внешнему давлению [19–24]. Подставляя соответствующие значения  $\gamma_{\text{Pb}}$ ,  $\gamma_{\text{Sn}}$ ,  $p$ ,  $p_{\text{Pb}}^*$  и  $p_{\text{Sn}}^*$  при различных температурах

(табл. 6, 7) в уравнения (3), (5) и (6), получаем фазовую  $(T-x)$ -диаграмму сплава Pb–Sn (рис. 4). Из рис. 4 следует, что диапазон температур жидкой и газовой фаз уменьшается по мере снижения давления в системе, что указывает на благоприятное влияние низкого давления на разделение Pb и Sn. Например, для получения конденсата свинца ( $\text{Pb} \geq 0,999$ ) и соответственно остатка олова ( $\text{Sn} \geq 0,999$ ) при  $P = 1,33$  Па температура не должна превышать 1200 К.

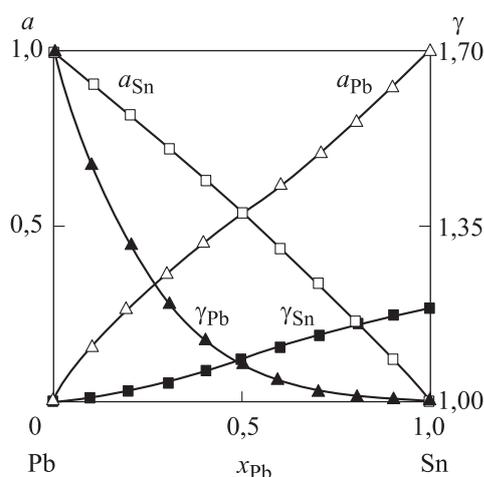


Рис. 3. Активности ( $a$ ) и коэффициенты активности ( $\gamma$ ) компонентов (Pb–Sn)-сплава при 823 К

Таблица 6

Рассчитанные значения  $T_{\text{liq}}$ ,  $\gamma_{\text{Pb}}$ ,  $\gamma_{\text{Sn}}$  сплава Pb–Sn для  $(T-x)$ -диаграмм

$P$ , Па	$x_{\text{Pb}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
133	$T_{\text{liq}}$ , К	1809,5	1759,4	1723,6	1696,5	1675	1656,9	1641,3	1627,4	1614,7
	$\gamma_{\text{Pb}}$	1,244	1,183	1,133	1,093	1,061	1,037	1,020	1,008	1,002
	$\gamma_{\text{Sn}}$	1,003	1,011	1,024	1,042	1,064	1,089	1,118	1,149	1,183

Окончание табл. 6

$P$ , Па	$x_{Pb}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
13,3	$T_{liq}$ , К	1553,8	1498,2	1465,7	1443,3	1426,3	1412,3	1400,4	1389,8	1380,3
	$\gamma_{Pb}$	1,287	1,214	1,153	1,105	1,068	1,041	1,021	1,009	1,002
	$\gamma_{Sn}$	1,003	1,013	1,028	1,048	1,072	1,099	1,129	1,161	1,195
1,33	$T_{liq}$ , К	1343,8	1296,8	1271,5	1254,4	1241,5	1230,9	1221,9	1213,7	1206,5
	$\gamma_{Pb}$	1,329	1,240	1,169	1,114	1,073	1,043	1,022	1,009	1,002
	$\gamma_{Sn}$	1,004	1,014	1,031	1,052	1,077	1,106	1,136	1,168	1,201

Таблица 7

Рассчитанные значения  $T_{liq}$ ,  $\gamma_{Pb}$ ,  $\gamma_{Sn}$ ,  $y_{Pb}$  сплава Pb–Sn для ( $T$ - $x$ )-диаграмм

$P$ , Па	$x_{Pb}$	0,01	0,03	0,05	0,90	0,95	0,97	0,99
133	$T_{liq}$ , К	1874,5	1858,2	1842,9	1614,7	1608,8	1606,4	1604,1
	$\gamma_{Pb}$	1,309	1,294	1,279	1,002	1,0	1,0	1,0
	$\gamma_{Sn}$	1,0	1,0	1,001	1,183	1,201	1,208	1,215
	$y_{Pb}$	0,09	0,25	0,35	0,9947	0,9973	0,9980	0,9994
13,3	$T_{liq}$ , К	1660,7	1628,8	1602,1	1380,3	1375,7	1374,1	1372,3
	$\gamma_{Pb}$	1,353	1,333	1,325	1,002	1,001	1,0	1,0
	$\gamma_{Sn}$	1,0	1,0	1,001	1,195	1,213	1,220	1,227
	$y_{Pb}$	0,22	0,50	0,66	0,9986	0,9989	0,9997	0,9999
1,33	$T_{liq}$ , К	1478,5	1426,7	1393	1206,5	1203	1201,8	1200,4
	$\gamma_{Pb}$	1,399	1,388	1,373	1,002	1,001	1,0	1,0
	$\gamma_{Sn}$	1,0	1,0	1,001	1,201	1,218	1,224	1,231
	$y_{Pb}$	0,45	0,77	0,88	0,9995	0,9999	> 0,9999	

Содержание свинца (в жидкой фазе) при  $P \leq 13,3$  Па и  $T \leq 1660$  К больше, чем при  $P \leq 133,3$  Па и  $T \leq 1875$  К, что указывает на то, что чем меньше давление, тем выше эффективность возгонки свинца при соответствующей температуре. Кроме того, с помощью фазовых ( $T$ - $x$ )-диаграмм можно анализировать протекание дистилляции: при  $P = 133,3 / 13,3 / 1,33$  Па для сплавов с  $x_{Pb} \leq 0,1 / 0,2 / 0,8$  минимальная температура процесса должна быть не менее 1870 / 1660 / 1480 К. По мере дальнейшего увеличения содержания свинца в сплаве ( $x_{Pb} \geq 0,1-0,8$ ) температура возгонки компонентов снижается до минимальных значений 1604...1200 К, обеспечивая максимальное содержание свинца и олова в возгонах и остатках. По формулам (15) и (16) вычислены средние отклонения: относительное ( $S_i = 1,4$  %) и квадратичное ( $S_i^* = 7,5$  К) между рассчитанными и экспериментальными значениями температур.

Для фазовых диаграмм VLE для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре можно использовать правило рычага (правило отрезков). Предполагая, что мольная доля свинца в сырье сплава  $x_o = 0,7$ , температура перегонки 1720 К и давление 133 Па, по правилу «рычага» можно построить линию связи  $AB$  на  $(T-x)$ -диаграмме (см. рис. 4), где кривые жидкости и пара пересекаются в точках  $A$  и  $B$ . Когда система достигает равновесия, составы  $A$  и  $B$  равняются  $x_i$  и  $y_g$ . По правилу рычага получим:

$$\frac{n_l}{n_q} = \frac{y_g - x_o}{x_o - x_l} = \frac{|OB|}{|OA|} = \frac{0,85 - 0,7}{0,7 - 0,3} = \frac{0,15}{0,4},$$

где  $n_l = 0,15$  и  $n_q = 0,4$  — количество вещества в остатках и возгонах;  $|OB|$  и  $|OA|$  длина соответствующих отрезков на линии  $AB$ . Если общее количество молей вещества исходного сплава  $n$ , то  $n = n_l + n_q$ :

$$n_l = \frac{y_g - x_o}{y_g - x_l} n = \frac{|OB|}{|AB|} n = \frac{0,15}{0,55} n = 0,273n;$$

$$n_q = \frac{x_o - x_l}{y_g - x_l} n = \frac{|OA|}{|AB|} n = \frac{0,4}{0,55} n = 0,727n.$$

Расчет диаграмм  $(P-x)$  похож на построение  $(T-x)$ -диаграмм (табл. 8, 9; рис. 5). Значения  $\gamma_{Pb}$ ,  $\gamma_{Sn}$  могут быть вычислены из уравнений (9) и (10) для серии величин  $x_{Pb}$  при заданной температуре системы, а давление насыщенных паров  $P_{Pb}^*$  и  $P_{Sn}^*$  можно рассчитать из соответствующих уравнений в табл. 1 при той же температуре. Затем определяют давление  $p$  системы для серий  $x_{Pb}$ ,  $x_{Sn}$ ,  $\gamma_{Pb}$ ,  $\gamma_{Sn}$ ,  $P_{Pb}^*$  и  $P_{Sn}^*$ , основанных на уравнении (4), после чего получают  $y_{Pb}$  из уравнения (6) [25–29].

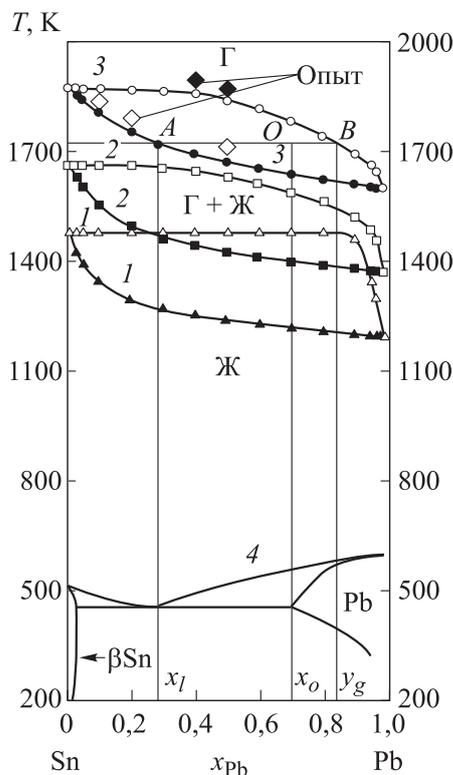


Рис. 4. Фазовые диаграммы  $(T-x)$  при  $P$  [Па]:

1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3) 98 000 (4) [25]

Таблица 8

Рассчитанные значения  $P_i \cdot 10^{-4}$  [Па] сплава Pb–Sn

T, К	$x_{Pb}$								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
873	1,854	3,299	4,534	5,668	6,764	7,861	8,986	10,14	11,34
973	25,14	45,47	63,08	79,30	94,90	110,3	125,95	142,10	158,76
1073	209,3	381,4	531,8	670,5	803,6	935,5	1069,4	1205,3	1346,4

Таблица 9

Рассчитанные значения  $x_{Pb}$ ,  $\gamma_{Pb}$ ,  $P_g$  [Па] для (T–x)-диаграммы сплава Pb–Sn

T, К	$\gamma_{Pb}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
873	$x_{Pb} \cdot 10^{-6}$	2,1	4,6	8,0	12,3	18,5	27,8	43,0	74,0	166,0	
	$\gamma_{Pb}$	1,716									
	$P_g \cdot 10^{-8}$	4,435	4,975	5,708	6,636	7,974	9,980	13,26	19,95	39,80	
973	$x_{Pb} \cdot 10^{-5}$	1,04	2,33	4,0	6,22	9,33	14,0	21,7	37,3	84,3	
	$\gamma_{Pb}$	1,621								1,620	1,619
	$P_g \cdot 10^{-6}$	2,957	3,325	3,801	4,435	5,322	6,655	8,852	13,30	26,68	
1073	$x_{Pb} \cdot 10^{-4}$	0,385	0,865	1,49	2,31	3,47	5,20	8,10	13,90	31,20	
	$\gamma_{Pb}$	1,567						1,566		1,564	1,561
	$P_g \cdot 10^{-4}$	0,902	1,014	1,16	1,352	1,623	2,027	2,705	4,056	8,08	

Фазовая диаграмма ( $P$ – $x$ ) востребована для анализа компонентов получаемых продуктов в зависимости от температуры и давления в процессе вакуумной перегонки, если режим дистилляции выбирается на основе  $VLE$ -диаграмм, исходя из требуемого содержания металлов в дистилляте и остатке. Например, ( $P$ – $x$ )-кривые при 1073 К, когда давление колеблется от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  Па, указывают на то, что возгоны и остаток достигают высокой степени разделения: при  $x_{Pb} \geq 0,036$  и  $P = 0,01$  Па содержание свинца в конденсате и олова в остатке более 0,99. Полученные результаты дополняют ранее полученные данные из ( $T$ – $x$ )-диаграмм сплава Pb–Sn.

Термодинамические параметры (Pb–Sn)-сплава для диапазона исследованных температур определяли по уравнению (7) (табл. 10, рис. 6). Молярная избыточная энергия Гиббса  $G_m^E$  для границы раздела жидкость–газ смеси  $i$ – $j$  характеризует величину удерживания вещества в поверхностном слое при фазовом переходе, которая существенно зависит от состава (Pb–Sn)-сплава и температуры процесса.

Энтальпия поверхностного слоя или избыточная внутренняя энергия  $H_m^E$  складывается из энергии Гиббса и теплоты образования поверхности  $TS_m^E$ , где  $S_m^E$  — энтропия, представляющая собой скрытую теплоту образования единицы площади поверхности (связанная энергия) в необратимом изотермическом процессе при температуре  $T$ . Положительные значения  $H_m^E$  свидетельствуют об эндотермическом характере процесса дистилляции компонентов (Pb–Sn)-сплава.

Относительно невысокие значения молярной избыточной энергии Гиббса  $G_m^E \leq 0,72$  кДж / моль в расплаве обусловлены низкими значениями межатомного взаимодействия компонентов  $i-j$  (Pb–Sn)-сплава в жидком состоянии:

$$-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) = 0,0097 \text{ эВ};$$

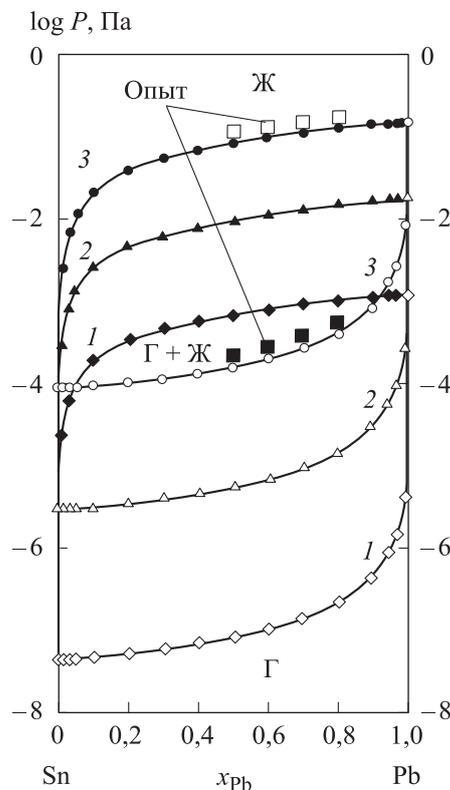
$$-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) = -0,0196 \text{ эВ},$$

что в сотни раз меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе [30].

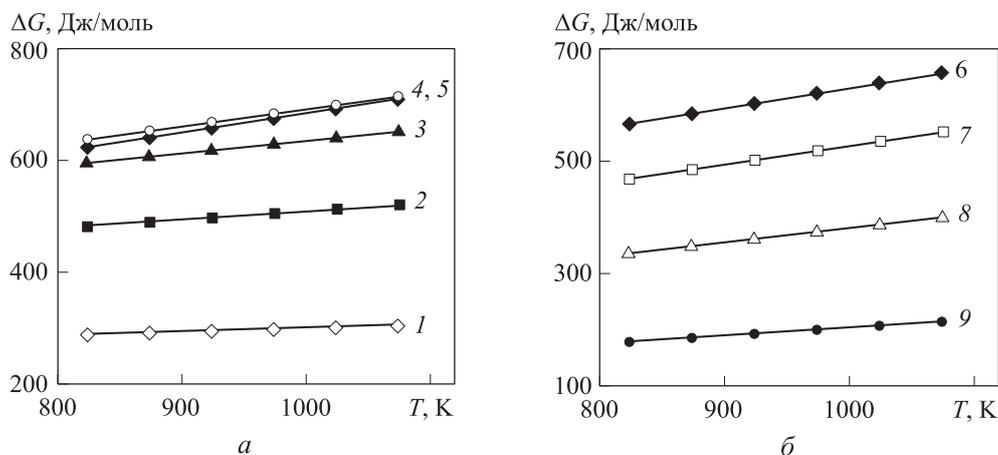
Таблица 10

**Расчитанные значения термодинамических функций сплава Pb–Sn**

T, К	$G_m^E$ , Дж / моль								
	$x_{Pb}$								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	289,15	483,03	596,26	641,43	629,41	569,58	470,10	338,04	179,55
923	296,53	498,83	620,06	671,66	663,62	604,68	502,51	363,84	194,59
973	300,21	506,74	631,96	686,78	680,73	622,23	518,71	376,73	202,11
1023	303,90	514,64	643,86	701,89	697,83	639,78	534,92	389,63	209,63
1073	307,59	522,54	655,76	717,01	714,94	657,33	551,12	402,53	217,15
$H_m^E$ , Дж / моль	228,46	352,96	400,4	392,65	347,84	280,7	203,37	125,74	55,773
$S_m^E$ , Дж/(моль · К)	0,0737	0,158	0,238	0,3023	0,3421	0,351	0,3241	0,258	0,1504



**Рис. 5.** Фазовые диаграммы (P–x) при T [K]: 873 (1); 973 (2); 1073 (3)



**Рис. 6.** Зависимость  $\Delta G$ – $T$  для (Pb–Sn)-сплава с ростом мольной доли металла  $x_{Pb} = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$  и  $0,9$  (линии 1–9 соответственно)

**Выводы.** Фазовые диаграммы для (Pb–Sn)-сплавов при вакуумной перегонке рассчитаны на основе модели равновесия системы жидкость–газ (*VLE*), которая использует при расчете коэффициентов активности молекулярную модель объемного взаимодействия (*MIVM*). Существенное преимущество модели *MIVM* заключается в ее способности прогнозировать термодинамические свойства жидких сплавов, используя только коэффициенты активности для двоичных (бинарных) бесконечно разбавленных систем. Поэтому *MIVM* не использует эмпирические значения параметров, характеризующих потенциальную энергию парного взаимодействия. Для последующего практического использования важно оценить степень разделения и количественный состав продуктов с помощью фазовых диаграмм температура–состав ( $T$ – $x$ ) и давление–состав ( $P$ – $x$ ), что позволит выбрать условия обработки исходных материалов для получения продуктов заданного состава.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Berman A. Total pressure measurements in vacuum technology. Academic Press, 1985.
- [2] Winkler O., Bakish R. Vacuum metallurgy. Elsevier, 1971.
- [3] Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c. Deeply removing lead from Pb–Sn alloy with vacuum distillation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2013, vol. 23, no. 6, pp. 1822–1831. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7
- [4] Wang A., Li Y., Yang B., et al. Process optimization for vacuum distillation of Sn–Sb alloy by response surface methodology. *Vacuum*, 2014, vol. 109, pp. 127–134. DOI: 10.1016/j.vacuum.2014.07.013

- [5] Dai Y.N., Yang B. Vacuum metallurgy of nonferrous metals. Beijing, Metallurgical Industry Press, 2009.
- [6] Yang B., Kong L.-x., Xu B.-q., et al. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, vol. 25, no. 4, pp. 1315–1324. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63730-X
- [7] Liu D.C., Yang B., Wang F., et al. Research on the removal of impurities from crude nickel by vacuum distillation. *Phys. Procedia*, 2012, vol. 32, pp. 363–371. DOI: 10.1016/j.phpro.2012.03.570
- [8] Dai Y.N., Yang B. Non-ferrous metals and vacuum metallurgy. Beijing, Metallurgical Industry Press, 2000.
- [9] Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill, 2001.
- [10] Tao D.P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys. *Thermochim. Acta*, 2000, vol. 363, no. 1-2, pp. 105–113. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00603-1
- [11] Poizeau S., Kim H.J., Newhouse J.M., et al. Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium–antimony alloys. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 76, pp. 8–15. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.139
- [12] Newhouse J.M., Poizeau S., Kim H., et al. Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 91, pp. 293–301. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.063
- [13] Miyazaki N., Adachi N., Todaka Y., et al. Thermoelectric property of bulk CaMgSi intermetallic compound. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 691, pp. 914–918. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.227
- [14] Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., eds. Materials science and technology. Vol. 1. Structure of Solids. Weinheim, VCH, 1993.
- [15] Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., et al. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. American Society for Metals, 1973.
- [16] Dai Y., Yang B. Vacuum metallurgy for non-ferrous metals and materials. Beijing, Metallurgical industry Press, 2000.
- [17] Yang H.W., Yang B., Xu B.Q., et al. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys. *Vacuum*, 2012, vol. 86, no. 9, pp. 1296–1299. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.11.017
- [18] Jiang W.L., Zhang C., Xu N., et al. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilib.*, 2016, vol. 417, pp. 19–24. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.026
- [19] Nan C.B., Xiong H., Xu B.-Q., et al. Measurement and modeling of phase equilibria for Sb–Sn and Bi–Sb–Sn alloys in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilib.*, 2017, vol. 442, pp. 62–67. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.03.016
- [20] Zhao J.Y., Yang H.W., Nan C.B., et al. Kinetics of Pb evaporation from Pb–Sn liquid alloy in vacuum distillation. *Vacuum*, 2017, vol. 141, pp. 10–14. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.03.004

- [21] Kong L.-X., Xu J., Xu B.-Q., et al. Vapor-liquid phase equilibria of binary tin–antimony system in vacuum distillation: experimental investigation and calculation. *Fluid Phase Equilib.*, 2016, vol. 415, pp. 176–183. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.012
- [22] Nan C.B., Yang H.W., Yang B., et al. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation. *Vacuum*, 2017, vol. 135, pp. 109–114. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.10.035
- [23] Song B., Xu N., Jiang W., et al. Study on azeotropic point of Pb–Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation. *Vacuum*, 2016, vol. 125, pp. 209–214. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.01.004
- [24] Zhang C., Jiang W.L., Yang B., et al. Experimental investigation and calculation of vapor-liquid equilibria for Cu–Pb binary alloy in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilib.*, 2015, vol. 405, pp. 68–72. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.07.043
- [25] Дегтярева В.Ф., Понятовский Е.Г. Фазы высокого давления в сплавах В-элементов — новый тип электронных фаз. *Физика твердого тела*, 1982, т. 24, с. 2672–2681.
- [26] Kong L.-X., Yang B., Xu B.-Q., et al. Application of molecular interaction volume model in separation of Pb–Sn–Sb ternary alloy by vacuum distillation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2013, vol. 23, no. 8, pp. 2408–2415. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62748-X
- [27] Dong Z.W., Xiong H., Deng Y., et al. Separation and enrichment of PbS and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> from jamesonite by vacuum distillation. *Vacuum*, 2015, vol. 121, pp. 48–55. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.07.009
- [28] Kong L.X., Yang B., Xu B.Q., et al. Application of MIVM for Pb–Sn–Sb ternary system in vacuum distillation. *Vacuum*, 2014, vol. 101, pp. 324–327. DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.10.004
- [29] Kong L., Yang B., Xu B., et al. Application of MIVM for phase equilibrium of Sn–Pb–Sb system in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilib.*, 2014, vol. 364, pp. 1–5. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.12.003
- [30] Баранов М.А. Сферическая симметрия электронных оболочек атомов и стабильность кристаллов. *ЭФТЖ*, 2006, т. 1, с. 49–62.

**Королёв Алексей Анатольевич** — главный инженер АО «Уралэлектромедь» (Российская Федерация, Свердловская обл., 624091, г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, д. 1).

**Краюхин Сергей Александрович** — канд. техн. наук, директор по науке Технического университета УГМК (Российская Федерация, Свердловская обл., 624091, г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, д. 3).

**Мальцев Геннадий Иванович** — д-р техн. наук, главный специалист исследовательского центра АО «Уралэлектромедь» (Российская Федерация, Свердловская обл., 624091, г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, д. 1).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Королёв А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Фазовые равновесия в системе Pb–Sn при пирометаллургической возгонке. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*, 2019, № 1, с. 51–70. DOI: 10.18698/0236-3941-2019-1-51-70

**PHASE EQUILIBRIUM IN THE PB–SN SYSTEM DURING PYROMETALLURGICAL SUBLIMATION**

A.A. Korolev<sup>1</sup>

A.Korolev@elem.ru

S.A. Krayukhin<sup>2</sup>

S.Krauhin@tu-ugmk.com

G.I. Maltsev<sup>1</sup>

mgi@elem.ru

<sup>1</sup> Uralelectromed JSC, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation

<sup>2</sup> UMMC Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation

---

**Abstract**

Vacuum distillation is one of the ways to recover components of the Pb–Sn alloy created during lead bullion processing. We used phase diagrams for preliminary selection of system temperature and pressure as well as for estimation of component separation efficiency during vacuum distillation. We computed parameters of vapour-liquid equilibrium states, including phase composition as function of temperature and pressure for the Pb–Sn alloy undergoing vacuum distillation. We computed saturated vapour pressure in the temperature range of 823–1073 K for Pb ( $2.63 \cdot 10^{-4}$ – $1.49 \cdot 10^{-1}$ ) and Sn ( $3.32 \cdot 10^{-9}$ – $8.12 \cdot 10^{-5}$ ). The values of the ratio  $p_{\text{Pb}}^* / p_{\text{Sn}}^* = 7.91 \cdot 10^4$ – $1.84 \cdot 10^3$  and the separation index  $\log \beta_{\text{Pb}} = 3.19$ – $5.07$  are high, which provides a theoretical justification for selective recovery of these metals by means of vacuum distillation, concentrating the lead in the gaseous phase ( $\beta_{\text{Pb}} > 1$ ) and the tin in the liquid phase. The mole fraction of lead in the gaseous phase  $y_{\text{Pb}} = 0.9955$ – $0.9999$  increases with increases in temperature (from 823 to 1073 K) and the mole fraction of metal in the alloy  $x_{\text{Pb}} = 0.1$ – $0.9$ . We computed the following parameters for the vapour-gas phase boundary in the Pb–Sn alloy: excess Gibbs energy  $G_m^E = 0.18$ – $0.72$  kJ/mole; excess enthalpy  $H_m^E = 0.056$ – $0.40$  kJ/mole; excess entropy  $S_m^E = 0.07$ – $0.35$  J / (mole · K)

**Keywords**

*Equilibrium phase diagram, vacuum distillation, molecular interaction volume model, lead, tin*

Received 11.08.2017

© Author(s), 2019

---

**REFERENCES**

- [1] Berman A. Total pressure measurements in vacuum technology. Academic Press, 1985.  
[2] Winkler O., Bakish R. Vacuum metallurgy. Elsevier, 1971.

- [3] Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c. Deeply removing lead from Pb–Sn alloy with vacuum distillation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2013, vol. 23, no. 6, pp. 1822–1831. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7
- [4] Wang A., Li Y., Yang B., et al. Process optimization for vacuum distillation of Sn–Sb alloy by response surface methodology. *Vacuum*, 2014, vol. 109, pp. 127–134. DOI: 10.1016/j.vacuum.2014.07.013
- [5] Dai Y.N., Yang B. Vacuum metallurgy of nonferrous metals. Beijing, Metallurgical Industry Press, 2009.
- [6] Yang B., Kong L.-x., Xu B.-q., et al. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, vol. 25, no. 4, pp. 1315–1324. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63730-X
- [7] Liu D.C., Yang B., Wang F., et al. Research on the removal of impurities from crude nickel by vacuum distillation. *Phys. Procedia*, 2012, vol. 32, pp. 363–371. DOI: 10.1016/j.phpro.2012.03.570
- [8] Dai Y.N., Yang B. Non-ferrous metals and vacuum metallurgy. Beijing, Metallurgical Industry Press, 2000.
- [9] Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill, 2001.
- [10] Tao D.P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys. *Thermochim. Acta*, 2000, vol. 363, no. 1-2, pp. 105–113. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00603-1
- [11] Poizeau S., Kim H.J., Newhouse J.M., et al. Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium–antimony alloys. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 76, pp. 8–15. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.139
- [12] Newhouse J.M., Poizeau S., Kim H., et al. Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 91, pp. 293–301. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.063
- [13] Miyazaki N., Adachi N., Todaka Y., et al. Thermoelectric property of bulk CaMgSi intermetallic compound. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 691, pp. 914–918. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.227
- [14] Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., eds. Materials science and technology. Vol. 1. Structure of Solids. Weinheim, VCH, 1993.
- [15] Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., et al. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. American Society for Metals, 1973.
- [16] Dai Y., Yang B. Vacuum metallurgy for non-ferrous metals and materials. Beijing, Metallurgical industry Press, 2000.
- [17] Yang H.W., Yang B., Xu B.Q., et al. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys. *Vacuum*, 2012, vol. 86, no. 9, pp. 1296–1299. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.11.017
- [18] Jiang W.L., Zhang C., Xu N., et al. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilib.*, 2016, vol. 417, pp. 19–24. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.026

- [19] Nan C.B., Xiong H., Xu B.-Q., et al. Measurement and modeling of phase equilibria for Sb–Sn and Bi–Sb–Sn alloys in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilib.*, 2017, vol. 442, pp. 62–67. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.03.016
- [20] Zhao J.Y., Yang H.W., Nan C.B., et al. Kinetics of Pb evaporation from Pb–Sn liquid alloy in vacuum distillation. *Vacuum*, 2017, vol. 141, pp. 10–14. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.03.004
- [21] Kong L.-X., Xu J., Xu B.-Q., et al. Vapor-liquid phase equilibria of binary tin–antimony system in vacuum distillation: experimental investigation and calculation. *Fluid Phase Equilib.*, 2016, vol. 415, pp. 176–183. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.012
- [22] Nan C.V., Yang H.W., Yang B., et al. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation. *Vacuum*, 2017, vol. 135, pp. 109–114. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.10.035
- [23] Song B., Xu N., Jiang W., et al. Study on azeotropic point of Pb–Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation. *Vacuum*, 2016, vol. 125, pp. 209–214. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.01.004
- [24] Zhang C., Jiang W.L., Yang B., et al. Experimental investigation and calculation of vapor-liquid equilibria for Cu–Pb binary alloy in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilib.*, 2015, vol. 405, pp. 68–72. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.07.043
- [25] Degtyareva V.F., Ponyatovskiy E.G. High-pressure phases in V-elements alloys — a new type of electronic phases. *Fizika tverdogo tela*, 1982, vol. 24, pp. 2672–2681 (in Russ.).
- [26] Kong L.-X., Yang B., Xu B.-Q., et al. Application of molecular interaction volume model in separation of Pb–Sn–Sb ternary alloy by vacuum distillation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2013, vol. 23, no. 8, pp. 2408–2415. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62748-X
- [27] Dong Z.W., Xiong H., Deng Y., et al. Separation and enrichment of PbS and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> from jamesonite by vacuum distillation. *Vacuum*, 2015, vol. 121, pp. 48–55. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.07.009
- [28] Kong L.X., Yang B., Xu B.Q., et al. Application of MIVM for Pb–Sn–Sb ternary system in vacuum distillation. *Vacuum*, 2014, vol. 101, pp. 324–327. DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.10.004
- [29] Kong L., Yang B., Xu B., et al. Application of MIVM for phase equilibrium of Sn–Pb–Sb system in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilib.*, 2014, vol. 364, pp. 1–5. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.12.003
- [30] Baranov M.A. Spherical symmetry of electronic shells of atoms and crystal stability. *EFTZh [EPHTJ]*, 2006, vol. 1, pp. 49–62 (in Russ.).

**Korolev A.A.** — Chief Engineer, Uralelectromed JSC (Uspenskiy prospekt 1, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091 Russian Federation).

**Krayukhin S.A.** — Cand. Sc. (Eng.), Scientific Director, UMMC Technical University (Uspenskiy prospekt 3, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091 Russian Federation).

**Maltsev G.I.** — Dr. Sc. (Eng.), Chief Specialist, Research Centre, Uralelectromed JSC (Uspenskiy prospekt 1, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. Phase Equilibrium in the Pb–Sn System During Pyrometallurgical Sublimation. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Mechanical Engineering*, 2019, no. 1, pp. 51–70 (in Russ.).

DOI: 10.18698/0236-3941-2019-1-51-70



В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана  
вышел в свет учебник авторов  
**Н.Д. Чайнова, А.Н. Краснокутского,  
Л.Л. Мягкова**

**«Конструирование и расчет поршневых  
двигателей»**

Изложены основы конструирования и современные методы прочностного анализа поршневых и комбинированных двигателей внутреннего сгорания, приведен анализ конструкций современных отечественных и зарубежных двигателей, рассмотрены перспективы их развития. Наряду с традиционными методами расчетов на прочность базовых деталей двигателей представлены численные методы анализа теплового и напряженно-деформированного состояний элементов двигателей с применением современных информационных технологий.

Для студентов вузов, обучающихся по специальности 101200 «Двигатели внутреннего сгорания» направления подготовки 141100 «Энергомашиностроение».

**По вопросам приобретения обращайтесь:**  
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1  
+7 (499) 263-60-45  
press@bmstu.ru  
<http://baumanpress.ru>