## — ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 669.55'891:536.7

# ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ИСПАРЕНИЯ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ОЛОВО–ЦИНК

© 2021 г. С. А. Требухов<sup>а</sup>, В. Н. Володин<sup>а</sup>, О. В. Уланова<sup>b</sup>, А. В. Ниценко<sup>а</sup>, Н. М. Бурабаева<sup>а, \*</sup>

<sup>a</sup>Satbayev University, АО Институт металлургии и обогащения, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, 050010 Казахстан <sup>b</sup>DHZ AG, 8154, Брайлотитрассе, 10, Оберглатт, Швейцария

> \*e-mail: nuri\_eng@mail.ru Поступила в редакцию 05.03.2021 г. После доработки 07.07.2021 г. Принята к публикации 08.07.2021 г.

На основании величин давления пара цинка, определенных методом точек кипения, рассчитано лавление пара олова, парциальные и интегральные термодинамические функции смешения и испарения расплавов системы Sn-Zn. Образование сплавов протекает с поглощением тепла и сопровождается увеличением беспорядка в системе по сравнению с идеальным раствором. Максимум интегральной энтропии смешения соответствует ~60 ат. % Zn и составляет  $3.25 \pm 0.15$  кДж/моль. Экстремум интегральной избыточной энтропии смешения относится к эквимолярному составу и составляет величину 2.22 ± 0.38 Дж/(моль К). Диаграмма состояния системы олово-цинк дополнена полями сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении (101.3 кПа) и в вакууме 100 и 1 Па, на основании которых установлено, что паровая фаза вне зависимости от давления представлена практически элементным цинком. Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует об отсутствии технологических затруднений и возможности полного дистилляционного разделения системы Sn–Zn на металлы дистилляцией. Технологическим ограничением при ведении процесса является минимальное давление, равное 30 Па, предотвращающее процесс кристаллизации твердого раствора цинка из жидкой фазы. Причиной повышенного содержания олова в конленсате в заключительной сталии испарения цинка является высокая интенсивность перевода его в паровую фазу и увлечение микро-капель расплава паровым потоком.

*Ключевые слова:* давление пара, диаграмма состояния, энтальпия, энтропия **DOI:** 10.31857/S0044457X21110209

#### введение

Проблемы твердых бытовых отходов обусловливают совершенствование технологий их переработки [1]. Одной из них является сжигание, в результате которого образуется шлак, где концентрируются черные (до 8%) и цветные металлы (2-3%) [2]. Существующие технологии позволяют разделять шлаки на концентраты черных и цветных металлов [3]. Швейцарская компания DHZ AG, занимающаяся переработкой таких шлаков [4], получает несколько сотен тонн металлического гранулированного концентрата, реализуемого как медный лом, в котором 20-40% меди, 40-50% латуни и 20-30% цинка. В латуни может содержаться до 5% олова и до 10% свинца. Одной из целесообразных операций в разрабатываемой технологической схеме переработки подобного сырья является дистилляционное извлечение цинка. Однако результаты предварительных испытаний показали повышенное содержание олова в цинковом дистилляте, особенно при обогащении исходного сплава оловом на завершающей стадии процесса испарения цинка.

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 расплава и пара на диаграмме состояния, особенно для растворов, обогащенных нелетучим металлом.

Сопоставительный анализ физических свойств олова и цинка, в частности температур кипения и величин давления пара металлов [5, 6], не предполагает переход олова в паровую фазу изза весьма большой разницы в этих величинах.

При разработке и промышленном освоении процесса рафинирования олова [7, 8] основное внимание уделено двойным системам олова с



**Рис. 1.** Активности цинка (*1*–5) и олова (*6*, 7) при 1173 (*1*, 7), 700 (*2*, *6*), 1123 (*3*) [16], 750 (*4*) [13] и 873 К (*5*) [19].

трудноудаляемыми примесями: свинцом, висмутом и серебром. Цинк удаляли на операциях, предшествующих очистке.

Термодинамическим исследованиям расплавов системы олово-цинк применительно к потенциальному дистилляционному выделению цинка из сплавов с оловом посвящено значительное количество работ. Авторами [9–15] различными методами определено давление насыщенного пара цинка и величины термодинамических констант: активности, коэффициенты активности, энтальпии образования при температурах 750-873 К (477-600°С), в том числе парциальных избыточных функций [14], представленных концентрационными зависимостями. Лишь результаты исследования [16] в числе других, обобщенных в работе [17] при термодинамической оценке бинарной системы олово-цинк, приведены для 1123 K (850°C).

Сведения о системе олово-цинк приведены в издании [18], где указаны коэффициенты термодинамической активности металлов, определенные при температуре 750 К (477°С).

Позднее авторами [19] с использованием модифицированной квазихимической модели и имеющихся термодинамических данных выполнено моделирование двойной системы цинка с оловом, хорошо согласующееся с экспериментальными данными, и рассчитаны величины активностей компонентов и интегральной энтальпии смешения для температуры 600°С (873 K). При анализе результатов опубликованных работ можно сделать вывод, что все исследования выполнены при температурах ниже температуры кипения цинка (907°С, 1180 К). Последнее может повлечь ошибку при экстраполяции зависимости величин парциального давления пара компонентов системы на более высокие температуры при расчете границ полей сосуществования расплавов и пара.

В этой связи выполнены эксперименты, имеющие целью определение термодинамических функций образования и испарения сплавов системы олово-цинк при более высоких (до 1273 К) температурах с построением полной диаграммы состояния, включающей поля сосуществования расплава и пара при атмосферном давлении (101325 Па) и в вакууме (100 и 1 Па), позволяющие судить о количестве малолетучего компонента в паровой фазе над обогащенным нелетучим металлом сплавом в равновесных условиях [20].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Величины термодинамических функций образования и испарения оловянно-цинковых расплавов и расчет границ фазовых переходов жидкость—пар определены на основании величин давления насыщенного пара металлов и активности  $(a_i)$ , найденной как отношение давления пара металла над раствором к давлению пара над этим же элементным металлом.

Парциальные энтропии смешения—образования олова и цинка ( $\Delta \bar{S}_{Sn}^{cM}, \Delta \bar{S}_{Zn}^{cM}$ ) рассчитаны дифференцированием парциальной энергии смешения Гиббса ( $\Delta \bar{G}_{i}^{cM}$ ) по температуре  $\partial \Delta \bar{G}_{i}^{cM} / \partial T = -\Delta \bar{S}_{i}^{cM}$  с последующим вычислением парциальных энтальпий смешения ( $\Delta \bar{H}_{Sn}^{cM}, \Delta \bar{H}_{Zn}^{cM}$ ), где  $\Delta \bar{G}_{i}^{cM} = RT \ln a_{i}, T$  – температура, К.

Парциальные функции энтропии испарения  $(\Delta \overline{S}_{Ca}^{\text{исп}}, \Delta \overline{S}_{Zn}^{\text{исп}})$  найдены дифференцированием парциальной энергии испарения Гиббса  $(\Delta \overline{G}_{i}^{\text{исп}} = -RT \ln p_{i}, p_{i} -$ парциальное давление насыщенного пара *i*-ого компонента) по температуре  $\partial \Delta \overline{G}_{i}^{\text{исп}} / \partial T = -\Delta \overline{S}_{i}^{\text{исп}}$  с последующим вычислением изменения парциальной энтальпии испарения компонентов ( $\Delta \overline{H}_{Ca}^{\text{исп}}, \Delta \overline{H}_{Zn}^{\text{исп}}$ ), составляющих систему. Интегральные характеристики определены суммированием долей парциальных функций.

Границы полей сосуществования расплава и пара рассчитывали на основании парциальных величин давления насыщенного пара составляющих сплава. При этом за температуру кипения расплава принимали температуру, при которой сумма парциальных давлений пара олова и цинка равна атмосферному или 1 и 100 Па.

Состав паровой фазы (концентрацию олова  $y_{\text{Sn}}$  и цинка  $y_{\text{Zn}}$ ) при температуре кипения определяли как:

$$y_{\text{Sn}}(y_{\text{Zn}})[\text{мол. доля}] = \frac{n_{\text{Sn}}(n_{\text{Zn}})}{n_{\text{Sn}} + n_{\text{Zn}}} = \frac{p_{\text{Sn}}(p_{\text{Zn}})}{p_{\text{Sn}} + p_{\text{Zn}}},$$
 (1)

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

Вследствие того, что с понижением давления от атмосферного (101325 Па) с переходом в высокий вакуум 0.01 Па изменение температуры фазового перехода составляет, по нашим расчетам на основании исследования [21],  $5.6 \times 10^{-3\circ}$ С, понижение температуры превращений конденсированной фазы при низком давлении при построении диаграммы не учитывали.

Для определения величины давления насыщенного пара цинка использовали метод точек кипения (изотермический вариант), подробно изложенный в [22], 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 цинка при температуре его кипения  $907^{\circ}$ С (1180 K), по данным [6], в  $7.56 \times 10^7$  раз превышает давление пара олова при этой температуре, считали, что суммарное давление пара, определенное методом точек кипения, соответствует парциальному давлению насыщенного пара цинка.

Температурную зависимость парциального давления пара цинка ( $p_{7n}$ ) для каждого из составов описывали уравнением аррениусовского типа. Далее, аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнении от концентрации цинка  $(x_{7n})$  в сплаве, выраженной в мольных долях, получали температурно-концентрационную зависимость давления пара  $\ln p_{Zn}$  [Па] =  $f(x_{Zn_2}, T)$ . Аналогичное уравнение зависимости давления пара олова (p<sub>Sn</sub>) от состава и температуры  $\ln p_{\text{Sn}} [\Pi a] = f(x_{\text{Sn}}, T)$ , где  $p_{\text{Sn}} = p_{\text{Sn}}^{\circ} \gamma_{\text{Sn}} x_{\text{Sn}}$ , а  $\gamma_{\text{Sn}}$ найдено численным интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема с использованием вспомогательной функции  $\alpha_{Zn} = \ln \gamma_{Zn} / x_{Sn}^2$ , предложенной Даркеном [23, 24], которая после преобразования [25] и подстановки в уравнение:  $\ln \gamma_{Sn}$  $= -\int_{\ln \gamma_{Z_n} \text{ при } x_{S_n}}^{\ln \gamma_{Z_n} \text{ при } x_{S_n}} \frac{x_{Z_n}}{x_{S_n}} d \ln \gamma_{Z_n}, \text{ связывает } \ln \gamma_{Z_n} \text{ и } \ln \gamma_{S_n}$ в виде выражения, удобного для численного интегрирования:

$$\ln \gamma_{\rm Sn} = -\frac{\ln \gamma_{\rm Zn} x_{\rm Zn}}{x_{\rm Sn}} + \int_{x_{\rm Zn}=0}^{x_{\rm Zn}} \frac{\ln \gamma_{\rm Zn}}{(1-x_{\rm Zn})^2} dx_{\rm Zn}.$$
 (2)

Здесь и далее  $p_{Sn}^{\circ}$  – давление насыщенного пара над элементным оловом, Па;  $\gamma_{Sn}$  – коэффициент активности олова;  $\gamma_{Zn}$  – коэффициент активности цинка;  $x_{Sn}$  – содержание олова в сплаве, мол. д.

Объектом исследования служили сплавы, содержание цинка в которых (остальное олово) составляло, мас. %: 11.63, 19.31, 26.63, 46.40 и 68.21 (19.28, 30.29, 39.72, 61.11 и 79.57 ат. % соответственно).

Сплавы готовили нагреванием соответствующих количеств цинка (99.99 мас. %) и олова (99.99 мас. %) до температур, на 50°С (50 К) превышающих линии ликвидуса, в эвакуированных кварцевых ампулах с перемешиванием, встряхиванием и закалкой в воду.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величины давления насыщенного пара цинка над оловянно-цинковыми расплавами, определенные экспериментально и рассчитанные по аппроксимирующему уравнению, а также величины давления насыщенного пара олова, рассчитанные указанным выше способом, приведены в табл. 1.

Общая погрешность определений вычислена как сумма погрешностей независимых измерений, %: температуры – 1, взвешивания – 0.1, давления – 0.5, аппроксимации экспериментальных данных – 3.13 и равна 4.73.

Анализируя данные табл. 1, видно, что наше допущение о преобладающем количестве цинка в паровой фазе верно — давление пара олова несоизмеримо мало по сравнению с таковым для цинка для всех составов расплава.

Величины парциального давления насыщенного пара цинка ( $p_{Zn}$ ) над сплавами с оловом аппроксимированы зависимостью:

$$\ln p_{Zn} [\Pi a] = (364x_{Zn}^2 - 1556x_{Zn} - 12665)T^{-1} - 0.256x_{Zn}^2 + 1.097x_{Zn} + 22.431 + \ln x_{Zn}.$$

Коэффициенты температурных зависимостей величин парциального давления пара цинка над его расплавами с оловом (А и В), а также зависимостей коэффициента активности цинка в сплаве, рассчитанного делением величины парциального давления пара цинка на величину давления пара над элементным цинком и содержанием последнего в сплаве (С и D) приведены в табл. 2.

После аппроксимации величин коэффициентов С и D полиномами от состава расплава получено выражение:

# ТРЕБУХОВ и др.

Таблица 1. Величины парциального давления пара цинка и олова над сплавами системы олово-цинк

Содержание в сплаве, мол. д.			<i>p</i> <sub>Zn</sub>	n <sub>a</sub> (nacyer)	n <sub>c</sub> (nacyer)	Погрешность
Zn	Sn	- T, K (t, °C)	(эксперимент), кПа	кПа	кПа	аппроксимации, отн. %
0.1928	0.8072	<u>1123</u>	12.80	12.76	$2.35 \times 10^{-7}$	
		(850)	12.00			-5.94
			13.07			2.45
		<u>1273</u> (1000)	50.79	49.66	$1.05 \times 10^{-5}$	2.28
			49.33			-0.66
			49.33			-0.66
0.3029	0.6971	<u>973</u>	3.33	3.23	$1.44 \times 10^{-9}$	3.22
		(700)	3.60			11.59
			3.47			7.56
		<u>1173</u> (900)	32.13	32.05	$8.08 \times 10^{-7}$	0.25
			31.86			-0.59
			30.66			-4.33
0.3972	0.6028	<u>973</u>	4.13	4.07	$1.27 \times 10^{-9}$	1.57
		(700)	3.60			-11.46
			4.27			5.02
		<u>1173</u> (900)	41.73	41.27	$7.05 \times 10^{-7}$	1.10
			40.80			-1.15
			41.46			4.51
0.6111	0.3889	<u>973</u> (700)	5.87	5.76	$8.94 \times 10^{-10}$	1.84
			6.00			4.09
			5.47			-5.10
		<u>1123</u> (850)	35.33	36.67	$1.21 \times 10^{-7}$	-3.66
			36.66			-0.04
			37.46			2.15
0.7957	0.2043	<u>923</u>	3.33	3.30	$7.67 \times 10^{-11}$	1.06
		(650)	3.20			-2.88
			3.20			-2.88
		<u>1073</u> (800)	26.00	26.13	$1.61 \times 10^{-8}$	-0.50
			24.66			-5.63
			27.73			6.12
1.0	0	<u>973</u>	8.27	8.35	_	-1.01
		(700)	8.27			-1.01
			8.53			2.11
		<u>1123</u>	55.99	55.98	-	0.02
	(850)	(850)	56.39			7.34
			55.59			-0.69

 $|\Delta_{\rm cp}| = 3.13$ 

$$\ln \gamma_{Zn} = (364x_{Zn}^2 - 1556x_{Zn} + 1192)T^{-1} - 0.256x_{Zn}^2 + 1.097x_{Zn} - 0.841.$$

После введения его в уравнение (2), вычисления слагаемых и замены концентрации цинка  $(x_{Zn})$  на содержание олова  $(x_{Sn})$  исходя из  $x_{Zn} = 1 - x_{Sn}$ получена температурно-концентрационная зависимость коэффициента активности олова в сплавах системы олово-цинк:

$$\ln \gamma_{\rm Sn} = (364x_{\rm Sn}^2 + 100x_{\rm Sn} - 464 - 828\ln x_{\rm Sn})T^{-1} - 0.256x_{\rm Sn}^2 - 0.073x_{\rm Sn} + 0.329 + 0.585\ln x_{\rm Sn}.$$

Произведением найденной зависимости на зависимость давления пара элементного олова и его содержание в растворе рассчитана зависимость парциального давления олова над оловянно-цинковыми сплавами:

$$\ln p_{\rm Sn} \ [\Pi a] = \left(364x_{\rm Sn}^2 + 100x_{\rm Sn} - 36661 - 828\ln x_{\rm Sn}\right) \times \times T^{-1} - 0.256x_{\rm Sn}^2 - 0.073x_{\rm Sn} + 24.415 + 1.585\ln x_{\rm Sn}.$$

При этом зависимость величины давления пара элементного олова  $\begin{pmatrix} p \\ p_{Sn} \end{pmatrix}$ , согласованная с использованием распределения Больцмана по температуре и теплоте кипения авторами [6], заимствована из этой работы и преобразована нами к

виду:  $\ln p_{\text{Sn}}^{\circ}$  [Па] = 24.086 – 36197 $T^{-1}$ .

Активности цинка и олова при температуре 700 К (427°С) вблизи температуры плавления и 1173 К (900°С) около температуры кипения цинка, а также для сопоставления данные других авторов [13, 16, 19] приведены на рис. 1. Здесь и далее погрешности расчета термодинамических констант приняты равными общей погрешности при определении величин давления насыщенного пара цинка.

Систему отличает умеренное положительное отклонение от закона Рауля при низкой температуре, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия металлов в расплаве, и близость к закону Рауля около температуры кипения цинка. Прослеживается общая для расплавов тенденция стремление с ростом температуры к идеальному состоянию. Величины активности металлов (коэффициентов активности), найденные в настоящем исследовании при 700 К, близки к таковым в работе [13] для температуры 750 К, данные авторов [16], определенные при температуре 1123 К, незначительно больше найденных нами при 1173 К. В целом концентрационные зависимости величины активности цинка, рассчитанные в настоящей работе на основании величин давления насыщенного пара цинка над его растворами с оловом при соответствующих температурах близки к данным других авторов.

Концентрационные зависимости парциальных и интегральных энтропий и энтальпий смешения оловянно-цинковых растворов представлены на рис. 2.

Интегральная энтропия смешения в системе олово—цинк значительно отличается от таковой для идеальной системы и свидетельствует о положительной величине избыточной функции, достигающей максимума у эквимолярного раствора  $2.22 \pm 0.38$  Дж/(моль К). Парциальная энтропия смешения цинка, рассчитанная на основании данных работы [18] кратно меньше найденной нами.

Энтальпия смешения незначительна по величине и положительна во всем интервале концентраций расплавов, следовательно, образование растворов идет с поглощением тепла — эндотермично. Экстремум функции соответствует ~60 ат. % Zn и составляет  $3.25 \pm 0.15$  кДж/моль, что практически совпадает с составом и расчетными величинами исследований [16] (3.33 кДж/моль) и [19] (3.13 кДж/моль).

Интегральная энтропия образования сплавов  $(\Delta S_{\text{Sn-Zn}}^{\text{см}})$ , выраженная через концентрацию цинка, аппроксимирована выражением:

$$\Delta S_{\text{Sn-Zn}}^{\text{см}} = -49.365 x_{\text{Zn}}^4 + 91.832 x_{\text{Zn}}^3 - 82.904 x_{\text{Zn}}^2 + 40.437 x_{\text{Zn}}, \, \text{Дж/(моль K)},$$

энтальпия ( $\Delta H_{\mathrm{Sn-Zn}}^{\mathrm{см}}$ )

$$\Delta H_{\text{Sn-Zn}}^{\text{см}} = -15.26 x_{\text{Zn}}^4 + 20.49 x_{\text{Zn}}^3 - 16.42 x_{\text{Zn}}^2 + 11.19 x_{\text{Zn}},$$
кДж/моль.

Таблица 2. Коэффициенты в уравнениях температурной зависимости давления пара и коэффициента активности цинка в сплавах с оловом

Содержание Zn в сплаве, мол. л.	$\ln p_{Zn} [\Pi a] =$ $= A \cdot T^{-1} + B$		$ln\gamma_{Zn} = CT^{-1} + D$	
	Α	В	С	D
0.1928	-12952	20.887	906	-0.639
0.3029	-13103	21.545	754	-0.532
0.3972	-13226	21.903	631	-0.446
0.6111	-13480	22.513	377	-0.266
0.7957	-13673	22.913	184	-0.130
1.0	-13857	23.272	0	0

g

Энтропия смешения, Дж/(моль К) Энтальпия смешения, кДж/моль 10 6 5 5 3 0 20 40 60 80 100 20 40 60 80 100 0 ат. % Zn ат. % Sn Sn Zn

**Рис. 2.** Зависимость интегральных (1, 4) и парциальных (2, 3, 5) энтропий (а) и энтальпий (б) смешения от состава сплава: 2 – цинк, 3 – олово, 4 – идеальная система, 5 – цинк [18].

Величины термодинамических функций испарения расплавов системы цинк—олово приведены в табл. 3 и 4.

(a)

Концентрационная зависимость интегральной энтропии испарения имеет минимум, равный 92.50  $\pm$  4.38 Дж/(моль К), вблизи состава с 60 ат. % Zn. Изменение интегральной энтальпии испарения с составом сплава практически линейно, что согласуется с активностью компонентов в расплаве и близостью к закону Рауля около температуры кипения цинка. Энтальпия испарения монотонно снижается от 300.95  $\pm$  14.23 у олова до 115.21  $\pm$  5.45 кДж/моль у цинка. Интегральная энтропия испарения сплавов  $(\Delta S_{\text{Sn-Zn}}^{\text{исп}})$  соответствует уравнению:

(б)

$$\Delta S_{\text{Sn-Zn}}^{\text{исп}} = 50.084 x_{\text{Zn}}^4 - 93.258 x_{\text{Zn}}^3 + 83.79 x_{\text{Zn}}^2 - 47.433 x_{\text{Zn}} + 104.43, \ \exists \texttt{M}/(\texttt{MOJb}K),$$

энтальпия  $(\Delta H_{\text{Sn-Zn}}^{\text{исп}}) - \Delta H_{\text{Sn-Zn}}^{\text{исп}} =$ = -185.74 $x_{\text{Zn}}$  + 300.95, кДж/моль.

На основании температурно-концентрационных зависимостей величин парциального давления насыщенного пара цинка и олова рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара при 100 (ж + п, 100 Па, границы пунктирные) и

Таблица 3. Парциальные и интегральная энтропии испарения оловянно-цинковых сплавов

Состав сп.	лава, ат. %				
Sn	Zn	$\Delta S_{Zn}^{\text{MALL}}$ , Дж/(моль К)	$\Delta S_{\text{Sn}}^{\text{AMA}}$ , Дж/(моль К)	$\Delta S_{\text{Sn-Zn}}, Дж/(моль K)$	
100	0	—	$104.43\pm4.94$	$104.43 \pm 4.94$	
90	10	$72.41 \pm 3.42$	$103.50\pm4.90$	$100.39\pm4.75$	
80	20	$79.03 \pm 3.74$	$102.37\pm4.84$	$97.70 \pm 4.62$	
70	30	$83.20\pm3.94$	$101.00\pm4.78$	$95.66 \pm 4.52$	
60	40	$86.36 \pm 4.08$	$99.30 \pm 4.70$	$94.12\pm4.45$	
50	50	$88.93 \pm 4.21$	$97.19 \pm 4.60$	$93.06 \pm 4.40$	
40	60	91.16 ± 4.31	$94.50\pm4.47$	$92.50\pm4.38$	
30	70	$93.04 \pm 4.40$	$90.92 \pm 4.30$	$92.50\pm4.38$	
20	80	$94.75\pm4.48$	$85.75\pm4.06$	$92.95\pm4.39$	
10	90	$96.28 \pm 4.55$	$76.74\pm3.63$	$94.33 \pm 4.46$	
0	100	$97.67 \pm 4.62$	-	$97.67 \pm 4.62$	

15

#### ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ

Состав сплава, ат. %					
Sn	Zn	$\Delta H_{Zn}^{n}$ , кДж/моль	$\Delta H_{Sn}^{n,n}$ , кДж/моль	$\Delta H_{\text{Sn-Zn}}$ , кДж/моль	
100	0	—	$300.95 \pm 14.23$	$300.95 \pm 14.23$	
90	10	$106.56\pm5.04$	$300.89 \pm 14.23$	$281.46 \pm 13.31$	
80	20	$107.77 \pm 5.10$	$300.67 \pm 14.22$	$262.09 \pm 12.40$	
70	30	$108.91 \pm 5.15$	$300.29 \pm 14.20$	$242.88 \pm 11.49$	
60	40	$110.00 \pm 5.20$	$299.71 \pm 14.18$	$223.83\pm10.59$	
50	50	$111.01 \pm 5.25$	$298.87 \pm 14.14$	$204.94\pm9.70$	
40	60	$111.97 \pm 5.30$	$297.69 \pm 14.08$	$186.26\pm8.81$	
30	70	$112.87 \pm 5.34$	$296.00 \pm 14.00$	$167.81 \pm 7.94$	
20	80	$113.71 \pm 5.38$	$293.44 \pm 13.88$	$149.66 \pm 7.08$	
10	90	$114.49 \pm 5.42$	$288.85 \pm 13.66$	$131.93 \pm 6.24$	
0	100	$115.21 \pm 5.45$	_	$115.21 \pm 5.45$	

Таблица 4. Парциальные и интегральная энтальпии испарения оловянно-цинковых сплавов

1 Па (ж + п, 1 Па, заштриховано), нанесенные на диаграмму состояния из справочного издания [26] (рис. 3).

На диаграмме нанесена также частично область ( $\# + \pi$ ) при атмосферном давлении, накладывающаяся на поля парожидкостного равновесия в вакууме. Равновесные фазовые переходы жидкость—пар при давлениях ниже атмосферного (101.3 кПа) свидетельствуют об отсутствии тех-



Рис. 3. Фазовая диаграмма системы олово-цинк.

нологических затруднений при разделении жидких растворов на исходные металлы. Паровая фаза практически полностью представлена цинком. Однако присутствуют ограничения по степени разрежения при испарении цинка – кривая кипения поля (ж + п, 1 Па) накладывается на поле сосуществования жидких растворов и твердого раствора олова в цинке ж + (Zn), что предполагает присутствие кристаллов (Zn) в расплаве. Для предотвращения процесса кристаллизации и обеспечения процесса дистилляции из гомогенного расплава необходимо поддержание технологического давления >30 Па.

Обеднение сплава цинком вследствие испарения и обогащение его оловом практически не сказывается на составе паровой фазы (табл. 5) – заметное количество олова в паре (~1 мас. %) в равновесных условиях при 100 Па наблюдается лишь при снижении содержания цинка до  $5.5 \times 10^{-3}$  мас. %.

Вследствие того, что концентрация олова в паровой фазе в равновесных условиях несоизмеримо мала, причиной повышенного перехода его в конденсат в неравновесных условиях — в реальном дистилляционном процессе — является высокая интенсивность испарения и увлечение микрокапель расплава потоком пара цинка.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании парциальных величин давления пара цинка, определенных методом точек кипения (изотермический вариант), рассчитаны давления пара олова, парциальные и интегральные термодинамические функции смешения и испарения расплавов системы олово—цинк, представленные в первом случае в виде графических зави-

Содержание п	цинка в сплаве	Содержание олова в паре при 100 Па		
ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	
10.00	5.77	$1.76 \times 10^{-9}$	$3.18 \times 10^{-9}$	
1.00	$5.5 \times 10^{-1}$	$1.08 \times 10^{-6}$	$1.96 \times 10^{-6}$	
$1.0 \times 10^{-1}$	$5.5 \times 10^{-2}$	$8.09 \times 10^{-4}$	$1.47 \times 10^{-3}$	
$1.0 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-3}$	$5.80 \times 10^{-1}$	1.05	
$1.0 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-4}$	52.00	66.29	

Таблица 5. Содержание олова в паре над оловянно-цинковыми расплавами

симостей, во втором — в виде табличных данных, для всего интервала концентраций.

Образование жидких растворов сопровождается разупорядочением в системе по сравнению с идеальным раствором во всем интервале составов с максимумом около ~50 ат. % Zn в сплаве. Максимум интегральной избыточной энтропии смешения составляет величину  $2.22 \pm 0.38$  Дж/(моль K). Последнее свидетельствует об отсутствии в жидком сплаве ассоциатов и взаимодействии частиц расплава.

Парциальные и интегральная энтальпии смешения положительны во всем интервале концентраций элементов системы, что свойственно эндотермическому характеру образования сплавов. Экстремум функции соответствует ~60 ат. % Zn и составляет  $3.25 \pm 0.15$  кДж/моль, что совпадает с данными более ранних исследований других авторов.

Концентрационная зависимость интегральной энтропии испарения имеет минимум, равный 92.50  $\pm$  4.38 Дж/(моль K), вблизи состава с 60 ат. % Zn. Изменение интегральной энтальпии линейно снижается от 300.95  $\pm$  14.23 у олова до 115.21  $\pm$  5.45 кДж/моль у цинка.

На основании данных о величине давления насыщенного пара компонентов сплава диаграмма состояния Sn–Zn дополнена полями сосуществования жидкости и пара при 101325, 100 и Па.

Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о возможности полного дистилляционного разделения системы Sn–Zn на металлы дистилляцией. Ограничение касается только степени технологического разрежения — давление во избежание кристаллизации твердого раствора олова в цинке должно быть >30 Па.

Причиной повышенного перехода олова в конденсат в реальном дистилляционном процессе является увлечение микрокапель расплава потоком пара цинка.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант АР 08855494-ОТ-20).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кириллов Ю.А., Славин А.М., Шишигина Т.Н. // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 5. С. 68. http://top-technologies.ru/ru/arti-cle/view?id=22945
- Friedrich B. // Conference: Workshop "Norwegian-German Business Cooperation". May 2019. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12328.83207
- Gisbertz K., Friedrich B. // Conference: Berliner Konferenz: Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen – At: Berlin/Germany, May 2015. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.17194.21443
- 4. Welcome to the supersort®technology DHZs processing technology for MSWI bottom ash and shredder residues. https://www.supersort.ch/en/
- 5. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 63 с.
- 6. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Научный мир, 2010. С. 293.
- Арзамасцев Ю.С., Ефремкин В.В., Микулинский А.С. и др. // Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата: Наука, 1971. С. 249.
- 8. Кунаев А.М., Кожахметов С.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья цветной металлургии (Теория, технология и освоение новых металлургических процессов). Алма-Ата: Наука, 1982. С. 363.
- Scheil E., Muller E.D. // Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. S. 389.
- 10. *Okajima K., Sakao H. //* Nippon Kinzoku Gakkaishi. 1967. V. 3. № 1. P. 1305.
- 11. Chang Y.A., Wilhelm G.C., Lathrop M., Gyuk L. // Acta Metall. 1979. V. 19. P. 795.

- 12. Lathrop M., Chang Y.A., Tafelske T. // Monatsh. Chem. 1972. Bd. 103. S. 511.
- Moser Z., Gasior W. // Bull. Pol. Acad. Sci. 1983. V. 31. P. 19.
- 14. *Moser Z., Dutkiewicz J., Gasior W., Salawa J.* // Bulletin Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. № 4. P. 330. https://doi.org/10.1007/bf02880511
- 15. *Mathur V.N.S., Kapoor M.L.* // Indian J. Pure Appl. Phys. 1985. V. 23. P. 370.
- Kozuka Z., Moriyama J. // Suiyokwai-Shi. 1967. № 16. P. 163.
- 17. *Lee B.-J.* // CALPAD. 1996. V. 20. № 4. P. 471. https://doi.org/10.1016/s0364-5916(97)00009-6
- Dai Y.N., Yang B. Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Beijing: Metallurgical Ind. Press, 2000. V. 3. P. 516.
- Ghosh P., Mezbahul-Islam M., Medraj M. // CALPH-AD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2012. V. 36. P. 28. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.10.007

- 20. Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E. // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2011. № 1. P. 19.
- Clark J.B., Richter P.W. // High Pressure Sci. and Technol. Proc. 7<sup>th</sup> Int. AIRAPT Conf., Le Creusot, 1979. V. 1. Oxford. 1980. P. 363–371.
- Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 975. [Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1300. https://doi.org/10.1134/S0036024420070304]
- 23. *Darken L.S., Gurry R.W.* Physical chemistry of Metals. N.Y: McGraw-Hill Book Company, 1953. 570 p.
- 24. Rao Y.K. // Met. Trans. 1983. V. B14. № 1-4. P. 308.
- 25. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 240 с.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2000. Т. 3. Кн. 2. 448 с.