

DOI: 15593/2224-9877/2017.3.05

УДК 661.85.8...471:669.053:66.048.1–982

А.А. Королев, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев

АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия

РАВНОВЕСНЫЕ СИСТЕМЫ ГАЗ – ЖИДКОСТЬ ДЛЯ СПЛАВА Pb–Sb ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Посвящено вопросу создания экологически безопасной, технологически эффективной и экономически выгодной высокопроизводительной комплексной схемы по переработке свинец-содержащих промпродуктов и отходов, в частности, силикатного шлака (СШ), образующегося при плавке медьэлектролитного шлама, с получением товарных моноэлементных продуктов. Среди возможных способов рекуперации СШ выделяется вакуумная перегонка, считающаяся одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов. Для анализа поведения поликомпонентного сплава в процессе переработки, предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов при вакуумной перегонке используют фазовые диаграммы температуры – состав « $T-x$ » и давления – состав « $p-x$ ». Целью работы является расчет равновесных состояний газ – жидкость VLE (Vapor Liquid Equilibrium), включая зависимости состава фаз от температуры ($T-x$) и давления ($p-x$) для Pb–Sb-сплава при вакуумной перегонке на основе модели MIVM (Molecular Interaction Volume Model), а также определение термодинамических параметров процесса. Расчет коэффициентов активности компонентов Pb–Sb-сплава выполнен с помощью объемной модели молекулярного взаимодействия Molecular Interaction Volume Model. Новизной работы является расчет диаграмм VLE с использованием модели MIVM. В интервале температур 823–1073 К рассчитаны давления насыщенного пара для Pb ($0,0263...14,9$)·10⁻² Па и Sb ($3,954...273,66$). Высокие значения соотношения $p_{Sb}^*/p_{Pb}^* = (15,04...1,83) \cdot 10^3$ и коэффициента разделения $\log \beta_{Sb} = 3,18-4,27$ создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда сурьма обогащается в газовой фазе ($\beta_{Sb} > 1$), а свинец – в жидкой. Мольная доля свинца в газовой фазе $y_{Pb} = (6...5855) \cdot 10^{-6}$ увеличивается с ростом температуры (823–1073 К) и мольной доли металла в сплаве $x_{Pb} = 0,1...0,9$. С использованием модели MIVM рассчитаны коэффициенты активности сурьмы $\gamma_{Sb} = 0,771...0,998$ и свинца $\gamma_{Pb} = 0,811...0,998$ для Pb–Sb-сплава различного состава в исследованном температурном диапазоне. Для фазовых диаграмм VLE может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. Для границы раздела фаз жидкость – газ Pb–Sb-сплава определены значения избыточных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии: $[G_m^E] = -(0,145...0,424)$ кДж/моль; $[H_m^E] = -(0,156...0,427)$ кДж/моль; $S_m^E = 0,0100...0,0565$ Дж/моль·К. Фазовые диаграммы VLE сплавов обеспечивают необходимой информацией для проектирования технологических параметров промышленного производства вакуумной металлургии, а также для прогнозирования температуры и давления процесса с целью получения Pb- и Sb-содержащих продуктов заданного состава.

Ключевые слова: газ, жидкость, равновесие, диаграмма, модель, вакуум, сплав, температура, дистилляция, свинец, сурьма, разделение, мольная доля, энергия Гиббса.

A.A. Korolev, S.A. Krayukhin, G.I. Maltsev

JSC "Uraelectromed", Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation

THE EQUILIBRIUM OF THE SYSTEM GAS-LIQUID FOR ALLOY Pb-Sb IN VACUUM DISTILLATION

The article is devoted to the creation of environmentally friendly, technologically efficient and cost-effective high-performance integrated circuits for the processing of lead-containing industrial products and wastes, in particular, silicate slag (SS), formed by melting electrolytic copper sludge, with commercial production of single products. Among the possible ways of the recovery school stands out vacuum distillation, which is considered one of the most effective and environmentally friendly methods for the separation and purification, processing and refining of various metals. To analyze the behavior of multicomponent alloy processing, pre-selection of temperature and pressure of the system, evaluate the effectiveness of component separation in a vacuum distillation using phase diagrams temperature – composition “ $T-x$ ”, pressure – composition “ $p-x$ ”. The aim of the work is calculation of the equilibrium “gas–liquid” VLE (Vapor Liquid Equilibrium), including the dependence of phase composition on temperature ($T-x$) and pressure ($p-x$) for Pb-Sb alloy with vacuum distillation based on the model MIVM (Molecular Interaction Volume Model), as well as determination of thermodynamic parameters of the process. Calculation of the activity coefficients of components of Pb-Sb alloy was performed using three-dimensional model of molecular interaction molecular interaction volume model. The calculation of VLE diagrams using the model MIVM.

In the temperature range 823-1073 K the calculated saturated vapor pressure (Pa) Pb $(0.0263-14.9) \cdot 10^{-2}$ and Sb $(3.954-273.66)$. High values of the ratio $\hat{p}_{Sb}^*/\hat{p}_{Pb}^* = (15.04-1.83) \cdot 10^3$ and the separation factor $\log \beta_{Sb} = 3.18-4.27$ create a theoretical background for the selective separation of these metals by vacuum distillation, when the antimony is enriched in the gas phase ($\beta_{Sb} > 1$), and lead in liquid. The mole fraction of lead in the gas phase $y_{Pb} = (6-5855) \cdot 10^{-6}$ increases with increasing temperature 823-1073 K and the molar fraction of the metal in the alloy $x_{Pb} = 0.1-0.9$. Using the MIVM model calculated activity coefficients of antimony $\gamma_{Sb} = 0.771-0.998$ and lead $\gamma_{Pb} = 0.811-0.998$ for Pb-Sb alloy with different composition in the investigated temperature range. For phase diagrams VLE can be used by the lever rule (rule lines) to help predict quantities of substances, residues and sublimates at a predetermined temperature. For the phase boundary “liquid–gas” Pb-Sb alloy the values of the excess Gibbs energy, enthalpy and entropy: $[G_m^E] = -(0.145-0.44)$ kJ/mol; $[H_m^E] = -(0.156-0.427)$ kJ/mol; $S_m^E = 0.0100-0.0565$ J/mol·K.

Keywords: gas, liquid, equilibrium, diagram, model, vacuum, alloy, temperature, distilling, lead, antimony, separation, mole fraction, Gibbs free energy.

Введение

Вакуумная перегонка считается одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов. Она имеет ряд преимуществ, таких как относительно низкое потребление энергии, короткий производственный цикл, высокая рентабельность, отсутствие подлежащих утилизации отходов, по сравнению с традиционными методами, например пирометаллургической переработкой и электролизом [1–4].

Равновесные фазовые диаграммы жидкость – газ (Vapor Liquid Equilibrium – VLE), включая зависимости состава от температуры ($T-x$) и давления ($p-x$), можно рассчитать для бинарного сплава Pb–Sb при вакуумной перегонке на основе 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]. С использованием названных моделей можно оценить термодинамические параметры процесса взаимодействия компонентов сплава в жидкой фазе.

Методика исследований

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 Φ_i – фугитивность компонента i в газовой фазе; Φ_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 ; γ_i – коэффициент активности компонента i в жидкой фазе при данных температуре, давлении и мольной доли компонента i ; x_i и y_i – мольная доля компонента i в жидкой и газовой фазах соответственно; 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 $\Phi_i =$

$= \Phi_i^* \approx 1,0$, а экспоненциальный член $\exp\left(\frac{V_i^l(p-p_i^*)}{RT}\right) \approx 1$. Таким образом,

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

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

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

Для бинарного сплава i - j справедливо

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

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

Объединяя уравнения (2) и (4), получим выражения для x_i и y_i :

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

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

Коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе имеют решающее значение для расчета фазовой диаграммы VLE. Модель MIVM [10] считается одной из наиболее удобных и надежных моделей [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 x_i и x_j – молярные доли; Z_i и Z_j – координационные числа; V_{mi} и V_{mj} – молярные объемы компонентов i и j соответственно; R – универсальная

газовая постоянная, а потенциальные энергии парного взаимодействия B_{ij} и B_{ji} определяются следующим образом:

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

где k – константа Больцмана; ε_{ij} , ε_{ii} и ε_{jj} – потенциальные энергии парного взаимодействия систем $i-j$, $i-i$, $j-j$, где $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$.

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

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{V_{m,i}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) + x_j \left(\frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} - \frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) - \frac{x_j^2}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right), \quad (9)$$

$$\ln \gamma_j = \ln \left(\frac{V_{m,i}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) + x_i \left(\frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} - \frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) - \frac{x_i^2}{2} \left(\frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right). \quad (10)$$

Когда x_i или x_j приближаются к нулю, коэффициенты активности бесконечно разбавленных растворов γ_i^∞ и γ_j^∞ являются производными из уравнений (9) и (10):

$$\ln \gamma_i^\infty = 1 - \ln \left(\frac{V_{m,j} B_{ji}}{V_{m,i}} \right) - \frac{V_{m,i} B_{ij}}{V_{m,j}} - \frac{1}{2} (Z_i \ln B_{ji} + Z_j B_{ij} \ln B_{ij}), \quad (11)$$

$$\ln \gamma_j^\infty = 1 - \ln \left(\frac{V_{m,i} B_{ij}}{V_{m,j}} \right) - \frac{V_{m,j} B_{ji}}{V_{m,i}} - \frac{1}{2} (Z_j \ln B_{ij} + Z_i B_{ji} \ln B_{ji}). \quad (12)$$

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. γ_i^∞ и γ_j^∞ бинарных жидких сплавов и соответствующие параметры их компонентов [14, 15]. Координационное число Z_i жидких металлов рассчитывают как [10]

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left(\frac{r_{mi}^3 - r_{0i}^3}{r_{mi} - r_{0i}} \right) \rho_i r_{mi} \exp\left(\frac{\Delta H_{mi} (T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right), \quad (13)$$

где ρ_i – молекулярная плотность, $\rho_i = N_i/V_i$; V_i – мольный объем и N_i – число молекул, ΔH_{mi} – энтальпия плавления; T_{mi} – температура плавления; Z_c – координационное число плотной упаковки, $Z_c = 12$; T – температура жидкого металла, К; R – газовая постоянная; r_{0i} – 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, $r_{0i} = 0,918d_{covi}$; r_{mi} равняется примерно атомному диаметру σ_i ($r_{mi} = \sigma_i$).

Значения B_{ij} и B_{ji} и при требуемой температуре T_2 можно получить из уравнения (8) для известных значений B_{ij} и B_{ji} при температуре T_1 , принимая независимой от температуры потенциальную энергию парного взаимодействия компонентов $-\frac{\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}}{k}$ и $-\frac{\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}}{k}$. Например, в бинарной системе Pb–Sb ($i-j$) при $T_1 = 905$ $B_{ij}/B_{ji} = 0,9517/1,0997$; тогда для $T_2 = 973$:

$$-\frac{\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}}{k} = T \ln B_{ij} = 905 \cdot \ln(0,9517) = -44,802 \text{ К},$$

$$B_{ij} = \exp(-44,802/973) = 0,955, \quad -(\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}) = -0,0039 \text{ э-в},$$

$$-\frac{\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}}{k} = T \ln B_{ji} = 905 \cdot \ln(1,0997) = 86,009 \text{ К},$$

$$B_{ji} = \exp(86,009/973) = 1,092; \quad -(\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}) = 0,0074 \text{ э-в}.$$

Давление насыщенных паров чистых компонентов рассчитывают как [16]

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

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

Необходимые для расчета параметры Pb–Sb-сплава даны в табл. 1.

Таблица 1

Значения параметров γ_i^∞ , γ_j^∞ , B_{ij} , B_{ji} , Z_i , Z_j , p_i^* , $V_{m(i,j)}$ сплава Pb–Sb

<i>i</i> - <i>j</i> -сплав	Параметры						
	<i>T</i> , К	γ_{Pb}^∞	γ_{Sb}^∞	B_{Pb-Sb}	B_{Sb-Pb}	Z_{Pb}	Z_{Sb}
Pb–Sb	905	0,779	0,779	0,9517	1,0997	8,91	10,82
Компонент	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	$V_m = f(T)$, см ³ /моль		
Pb	–10130	–0,985	0	11,6	19,4[1 + 1,24 · 0 ^{–4} (<i>T</i> – 600)]		
Sb	–6500	0	0	8,495	18,8[1 + 1,3 · 0 ^{–4} (<i>T</i> – 904)]		

Для выполнения экспериментальных исследований на лабораторной установке вакуумной возгонки были приготовлены Pb–Sb-сплавы с переменным содержанием компонентов в диапазоне 0,1–0,9 мольных долей (x_{ij}). Степень разряжения в вакуумной камере во время эксперимента составляла 1,3–133 Па, температура 823–1073 К, продолжительность (до момента установления равновесия в системе) 2–10 ч. Образцы возгонов и жидкой фазы были получены из конденсата и огарка (остатка) соответственно. Анализ на содержание свинца и сурьмы в продуктах дистилляции выполнен из предварительно полученных растворов атомно-абсорбционным методом на установке GBC 933AB Plus.

Для того чтобы проверить адекватность расчетных значений содержания компонентов Pb–Sb-сплава в жидкой и газовой фазах сравнили их с экспериментальными данными. Для этого были вычислены показания среднего относительного отклонения S_i и среднего квадратичного отклонения S_i^* :

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

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

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

Результаты и их обсуждение

Сурьма имеет высокое давление насыщенных паров и легко испаряется в газовую фазу, свинец имеет низкое давление насыщенных паров и остается в жидкой фазе, что создает теоретические предпосылки для разделения этих металлов вакуумной дистилляцией (табл. 2).

Таблица 2

Рассчитанные давление и соотношение давления паров Sb и Pb

$T, \text{ К}$	$p_{\text{Sb}}^*, \text{ Па}$	$p_{\text{Pb}}^* \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	$(p_{\text{Sb}}^* / p_{\text{Pb}}^*) \cdot 10^3$
823	3,954	0,0263	15,04
873	11,205	0,126	8,912
923	28,363	0,506	5,605
973	65,257	1,76	3,708
1023	138,401	5,41	2,559
1073	273,664	14,9	1,833

Для оценки возможности разделения элементов i и j бинарного сплава $i-j$ вакуумной дистилляцией используем рассчитанные коэффициенты активности (табл. 3) и коэффициент разделения β_i :

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

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициентов активности Pb и Sb в расплаве

T, К	γ	Значения коэффициентов активности								
		При x_{Pb}								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	γ_{Pb}	0,811	0,844	0,875	0,904	0,931	0,954	0,973	0,988	0,997
	γ_{Sb}	0,997	0,989	0,976	0,956	0,931	0,899	0,862	0,819	0,771
873	γ_{Pb}	0,822	0,853	0,883	0,910	0,935	0,957	0,975	0,989	0,997
	γ_{Sb}	0,998	0,990	0,977	0,959	0,935	0,906	0,871	0,831	0,787
923	γ_{Pb}	0,832	0,862	0,890	0,916	0,939	0,960	0,977	0,989	0,997
	γ_{Sb}	0,998	0,991	0,979	0,962	0,940	0,912	0,879	0,842	0,800
973	γ_{Pb}	0,841	0,869	0,896	0,921	0,943	0,962	0,978	0,990	0,997
	γ_{Sb}	0,998	0,991	0,980	0,964	0,943	0,917	0,887	0,852	0,812
1023	γ_{Pb}	0,849	0,876	0,902	0,925	0,946	0,965	0,979	0,991	0,998
	γ_{Sb}	0,998	0,992	0,981	0,966	0,946	0,922	0,893	0,860	0,823
1073	γ_{Pb}	0,856	0,882	0,907	0,929	0,949	0,967	0,981	0,991	0,998
	γ_{Sb}	0,998	0,992	0,982	0,968	0,949	0,926	0,899	0,868	0,832

Значения $\beta_{Sb} > 1$ (рис. 1, табл. 4), поскольку содержание сурьмы в газовой фазе больше, чем в жидкой ($y_{Sb} \gg x_{Sb}$). Сурьма обогащает газовую фазу, а свинец накапливается в жидкой фазе ($x_{Pb} \gg y_{Pb}$), таким образом, бинарный сплав разделяется на сурьму и свинец.

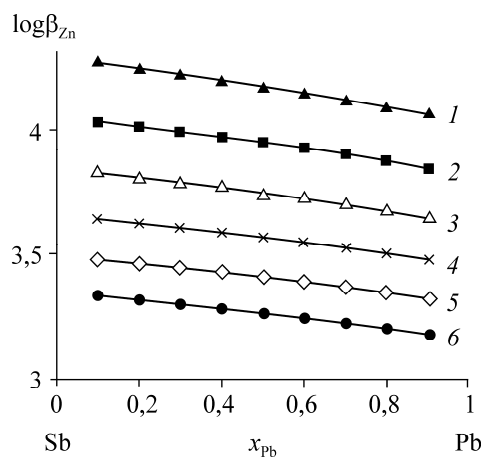


Рис. 1. Коэффициент разделения цинка при вакуумной дистилляции Pb–Zn-сплава при температуре, К: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Таблица 4

Рассчитанные значения коэффициента разделения сурьмы и свинца ($\log\beta_{Sb}$)

x_{Pb}	Значения коэффициента разделения сурьмы и свинца ($\log\beta_{Sb}$)					
	При температуре, К					
	823	873	923	973	1023	1073
0,1	4,267	4,034	3,828	3,643	3,478	3,33
0,2	4,246	4,015	3,809	3,626	3,462	3,314
0,3	4,225	3,994	3,79	3,608	3,445	3,298
0,4	4,202	3,973	3,77	3,589	3,427	3,281
0,5	4,177	3,95	3,749	3,569	3,408	3,263
0,6	4,152	3,926	3,726	3,548	3,388	3,244
0,7	4,125	3,901	3,703	3,527	3,368	3,225
0,8	4,096	3,874	3,679	3,504	3,347	3,206
0,9	4,066	3,847	3,653	3,48	3,324	3,184

Коэффициент разделения сурьмы и свинца возрастает ($\log\beta_{Sb} = = 3,184...4,267$) по мере снижения температуры процесса (1073–823 К) и доли свинца ($x_{Pb} = 0,9...0,1$) в составе бинарного Pb–Sb-сплава.

Для Pb–Sb-сплава, с учетом равенства (3), содержание металлов в газовой фазе будет:

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

Зависимость количества свинца в газовой фазе y_{Pb} от содержания свинца в расплаве $x_{Pb} = 0,1...0,9$ и температуры процесса $T = = 823...1073$ К представлена на рис. 2 и в табл. 5.

В области малых концентраций свинца ($x_{Pb} = 0,001...0,05$) в Pb–Sb-сплаве соответствующие значения коэффициентов активности компонентов и содержание свинца в газовой фазе y_{Pb} представлены в табл. 6, 7 и на рис. 3.

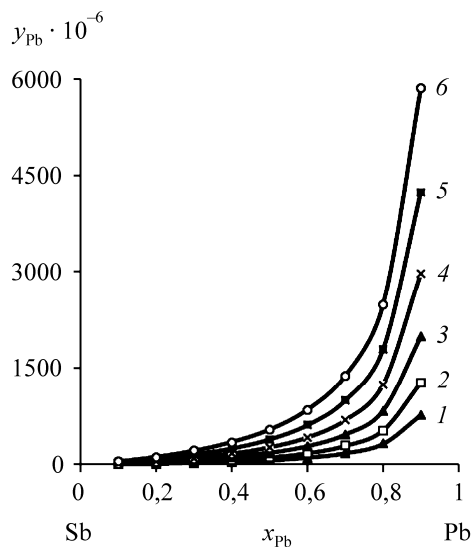


Рис. 2. Зависимость « $y_{Pb}-x_{Pb}$ » Pb–Sb-сплава при температуре, К:
823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Таблица 5

Рассчитанные значения $y_{Pb} \cdot 10^{-6}$ Pb–Sb-сплава

T, К	Значения $y_{Pb} \cdot 10^{-6}$								
	При x_{Pb}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	6	14	26	42	66	106	175	321	773
873	10	24	43	71	112	178	293	534	1278
923	17	39	70	113	178	282	463	838	1997
973	25	59	106	172	270	424	694	1252	2972
1023	37	86	154	249	391	613	999	1798	4246
1073	52	121	216	349	545	854	1387	2485	5855

Таблица 6

Рассчитанные коэффициенты активности Pb–Sb-сплава

T, К	γ	Значения коэффициентов активности							
		При x_{Pb}							
		0,001	0,003	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
823	γ_{Pb}	0,778	0,779	0,779	0,781	0,784	0,788	0,791	0,794
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999
873	γ_{Pb}	0,790	0,791	0,792	0,793	0,797	0,800	0,803	0,806
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999
923	γ_{Pb}	0,801	0,802	0,803	0,804	0,807	0,811	0,814	0,817
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999
973	γ_{Pb}	0,812	0,812	0,813	0,814	0,817	0,82	0,823	0,826
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999
1023	γ_{Pb}	0,821	0,821	0,822	0,823	0,826	0,829	0,832	0,835
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999
1073	γ_{Pb}	0,829	0,829	0,830	0,831	0,834	0,837	0,840	0,842
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 7

Рассчитанные значения $\gamma_{Pb} \cdot 10^{-6}$ Pb–Sb-сплава

x_{Pb}	Значения $\gamma_{Pb} \cdot 10^{-6}$					
	При температуре, К					
	823	873	923	973	1023	1073
0,001	0,05	0,09	0,14	0,22	0,32	0,45
0,003	0,16	0,27	0,43	0,66	0,97	1,36
0,005	0,26	0,45	0,72	1,1	1,61	2,28
0,01	0,52	0,9	1,45	2,22	3,25	4,58
0,02	1,06	1,83	2,94	4,5	6,59	9,29
0,03	1,62	2,78	4,48	6,84	10,02	14,12
0,04	2,19	3,75	6,05	9,25	13,55	19,09
0,05	2,78	4,76	7,68	11,74	17,19	24,18

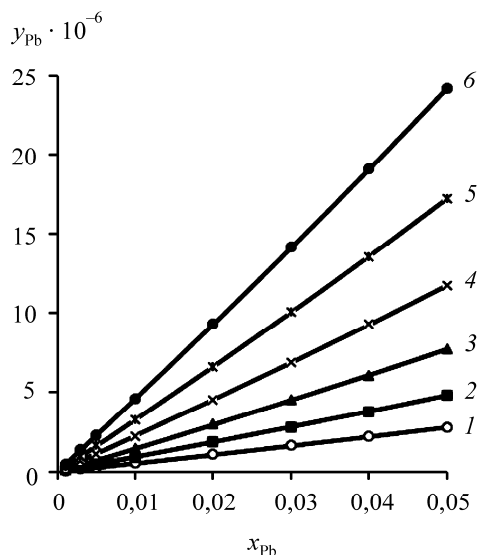


Рис. 3. Зависимость « $y_{Pb}-x_{Pb}$ » Pb–Sb-сплава при температуре, К: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

О чистоте отогнанной сурьмы можно судить по выявленным зависимостям « $y_{Pb}-x_{Pb}$ » при заданном температурном режиме (см. рис. 2, 3). Сурьма может быть отделена от свинца при температуре возгонки свыше 550 °С. При известном исходном количестве свинца в сплаве можно подобрать температуру процесса, обеспечивающую заданную остаточную концентрацию примеси в рафинированной сурьме. Например, исходное значение $x_{Pb} \text{ (ат.\%/мас.\%)} = 4,0/12,7$, тогда при 550 °С $y_{Pb} \text{ (ат.\%/мас.\%)} = 2,2 \cdot 10^{-6}/7,0 \cdot 10^{-6}$, а при 700 °С $y_{Pb} \text{ (ат.\%/мас.\%)} = 9,25 \cdot 10^{-6}/29,37 \cdot 10^{-6}$, т.е. содержание свинца в отогнанной сурьме возрастает более чем в 4 раза при повышении температуры возгонки на 150 °С.

Рассчитанные значения коэффициентов активности компонентов сплава Pb–Sb (см. табл. 4) позволили определить активности свинца и сурьмы в расплаве (рис. 4) [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 становится равной внешнему давлению [19–24]. Подставляя соответствующие величины γ_{Pb} , γ_{Sb} , p , p_{Pb}^* и p_{Sb}^* при различных температурах

(табл. 8, 9) в уравнения (3), (5) и (6), получаем фазовую диаграмму « T - x » сплава Pb–Sb (рис. 5). Для сравнения приведена диаграмма при атмосферном давлении.

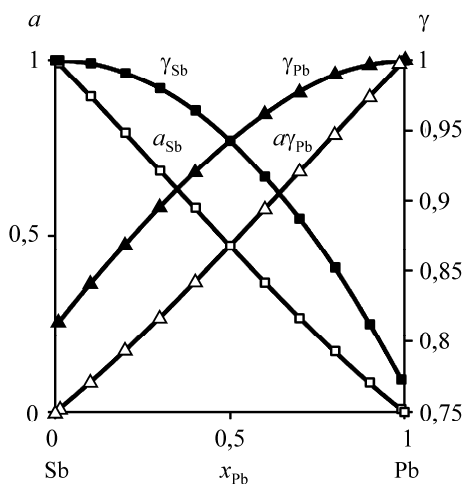


Рис. 4. Активности (a) и коэффициенты активности (γ) компонентов Pb–Sb-сплава при температуре 973 К

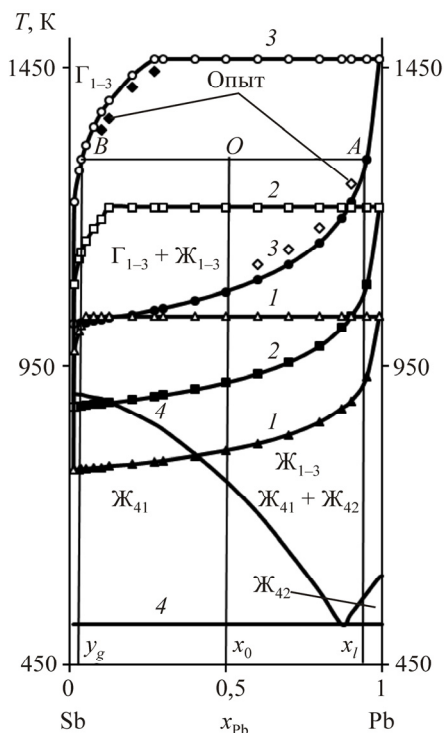


Рис. 5. Фазовые диаграммы « T - x » при p , Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3); 98 000 (4) [25]

Из рис. 5 следует, что диапазон температур жидкой и газовой фаз уменьшается по мере снижения давления в системе, что указывает на благоприятное влияние низкого давления на разделение Sb и Pb. Например, для получения конденсата сурьмы ($Sb \approx 0,99$) и, соответственно, остатка свинца ($Pb \approx 0,99$) при $p = 13,3$ Па температура не должна превышать ~ 1050 К. Неизменное содержание свинца ($Pb \approx 0,99$), остающегося в жидкой фазе, при уменьшении давления $p = 133 \dots 1,33$ Па достигается при меньшей температуре возгонки сурьмы $T = 1200 \dots 960$ К.

Таблица 8

Рассчитанные значения γ_{Pb} , γ_{Ag} , T_{liq} Pb–Sb-сплава для «T–x»-диаграмм

p, Па	Показатели	Значения показателей								
		При x_{Pb}								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
133	T_{liq} , К	1028	1037	1047	1060	1075	1094	1120	1157	1225
	γ_{Pb}	0,850	0,878	0,904	0,928	0,949	0,967	0,982	0,992	0,998
	γ_{Sb}	0,998	0,992	0,982	0,967	0,949	0,928	0,904	0,879	0,856
13,3	T_{liq} , К	887	894	902	911	923	937	957	984	1034
	γ_{Pb}	0,825	0,857	0,887	0,915	0,939	0,961	0,978	0,99	0,998
	γ_{Sb}	0,998	0,990	0,978	0,961	0,938	0,914	0,884	0,854	0,825
1,33	T_{liq} , К	781	786	792	800	809	820	835	857	894
	γ_{Pb}	0,801	0,836	0,870	0,901	0,929	0,954	0,974	0,988	0,997
	γ_{Sb}	0,997	0,989	0,975	0,955	0,929	0,899	0,864	0,828	0,792

Таблица 9

Рассчитанные значения γ_{Pb} , γ_{Ag} , T_{liq} , U_{Pb} Pb–Sb-сплава для «T–x»-диаграмм

p, Па	Показатели	Значения показателей						
		При x_{Pb}						
		0,01	0,90	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99
133	T_{liq} , К	1021	1225	1296	1319,5	1350,3	1394	1464
	γ_{Pb}	0,823	0,998	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	γ_{Sb}	1,0	0,856	0,850	0,852	0,854	0,856	0,858
	$U_{Pb} \cdot 10^{-3}$	~0	13,1	37,3	51,0	75,4	126,9	271,9
13,3	T_{liq} , К	882	1034	1086	1103	1126	1159	1216
	γ_{Pb}	0,781	0,998	0,999	1,0	1,0	1,0	1,0
	γ_{Sb}	1,0	0,825	0,816	0,818	0,820	0,822	0,825
	$U_{Pb} \cdot 10^{-3}$	~0	4,6	13,7	18,9	28,9	51,2	126,6
1,33	T_{liq} , К	777	894	932	946	963	988,5	1034
	γ_{Pb}	0,769	0,997	0,999	1,0	1,0	1,0	1,0
	γ_{Sb}	1,0	0,792	0,790	0,7895	0,789	0,7885	0,788
	$U_{Pb} \cdot 10^{-3}$	~0	1,55	4,68	6,59	10,11	18,6	50,8

С помощью фазовых диаграмм « $T-x$ » можно анализировать протекание дистилляции, например, при $p = 133,3/13,3/1,33$ Па для сплавов с $x_{Pb} = 0,01 \dots 0,99$ минимальная температура процесса должна быть не менее $1021/882/777$ К. По формулам (15) и (16) вычислены средние отклонения: относительное ($S_i = 1,6 \%$) и квадратичное ($S_i^* = 7,9$ К) – между рассчитанными и экспериментальными значениями температур возгонки сурьмы.

Для фазовых диаграмм VLE может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. Предполагая, что мольная доля Pb в сырье сплава $x_0 = 0,5$, соответствующая температура перегонки ~ 1300 К и давление 133 Па, по правилу «рычага» можно построить линии связи AB на « $T-x$ »-диаграмме (рис. 5), где кривые жидкости и пара пересекаются в точках A и B соответственно. Когда система достигает равновесия, составы A и B равняются x_l и y_g соответственно. По правилу рычага можно получить

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_0 - y_g}{x_l - x_0} = \frac{|OB|}{|OA|} = \frac{0,5 - 0,037}{0,95 - 0,5} = \frac{0,463}{0,45},$$

где n_l и n_g – количество вещества в остатках и возгонах, $n_l = 0,463$ и $n_g = 0,45$; $|OB|$ и $|OA|$ – длина соответствующих отрезков на линии AB .

Общее количество молей вещества исходного сплава n , $n = n_l + n_g$:

$$n_l = \frac{x_0 - y_g}{x_l - y_g} n = \frac{|OB|}{|OA|} n = \frac{0,463}{0,913} n = 0,507n,$$

$$n_g = \frac{x_l - x_0}{x_l - y_g} n = \frac{|OA|}{|AB|} n = \frac{0,45}{0,913} n = 0,493n.$$

Расчет диаграмм « $p-x$ » похож на построение диаграмм « $T-x$ » (рис. 6). Значения γ_{Pb} , γ_{Sb} можно вычислить из уравнений (9) и (10) для серии величин x_{Pb} при заданной температуре системы, а давление насыщенных паров p_{Pb}^* и p_{Sb}^* рассчитывается из уравнений в табл. 1 при той же температуре. Затем определяют давление p системы для серий x_{Pb} , x_{Sb} , γ_{Pb} , γ_{Sb} , p_{Pb}^* и p_{Sb}^* , основанных на уравнении (4) (табл. 10), после чего получают y_{Pb} из уравнения (6) (табл. 11) [26–29].

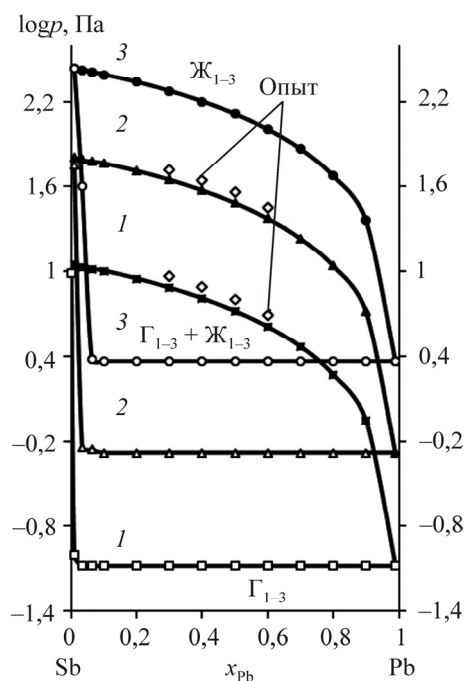


Рис. 6. Фазовые диаграммы « P - x » при T , К:
873 (1); 973 (2); 1073 (3)

Таблица 10

Рассчитанные значения p (Па) Pb–Sb-сплава
для x_i в « p - x »-диаграммах

T , К	Значения p , Па									
	При x_{Pb}									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
823	3,55	3,13	2,7	2,27	1,84	1,42	1,02	0,648	0,305	
873	10,07	8,87	7,66	6,44	5,24	4,06	2,93	1,86	0,883	
923	25,48	22,49	19,44	16,37	13,33	10,35	7,48	4,78	2,27	
973	58,62	51,74	44,73	37,67	30,68	23,82	17,22	11,0	5,24	
1023	124,3	109,8	95,06	80,24	65,49	51,07	37,12	23,85	11,56	
1073	245,8	217,2	188,0	158,7	129,5	101,0	73,42	47,19	22,9	

Таблица 11

Рассчитанные значения p_{gas} , γ_{Sb} , y_{Pb} Pb–Sb-сплава для « p – x »-диаграмм

T, К	Показатели	Значения показателей			
		При x_{Pb}			
		0,9	0,99	0,999	0,9999
873	γ_{Sb}	0,787	0,743	0,738	0,738
	$\log P_g, \text{Па}$	–0,054	–1,076	–2,021	–2,681
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	1,278	14,82	132	603
973	γ_{Sb}	0,812	0,773	0,769	0,768
	$\log P_g, \text{Па}$	0,726	–0,282	–1,167	–1,638
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	2,972	33,39	259	765
1073	γ_{Sb}	0,832	0,797	0,794	0,793
	$\log P_g, \text{Па}$	1,36	0,367	–0,437	–0,767
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	5,855	63,46	407	873

Фазовая диаграмма « p – x » может быть использована 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 973 К, где давление изменяется в диапазоне 0,023–58,62 Па, указывают на то, что возгоны и остаток достигают высокой степени разделения: при $p = 0,52 \dots 5,24$ Па содержание Sb в конденсате и, соответственно, Pb в остатке составляет 0,967–0,997. По мере дальнейшего снижения давления количество примесей в возгонах и остатках соответственно свинца и сурьмы возрастает. Полученные результаты дополняют ранее полученные данные из « T – x »-диаграмм Pb–Sb-сплава.

Термодинамические параметры Pb–Sb-сплава для диапазона исследованных температур определили по уравнению (7) (табл. 12, рис. 7). 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–Sb-сплава и температуры процесса. Энтальпия поверхностного слоя, или избыточная внутренняя энергия, H_m^E скла-

дывается 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 (табл. 13). Отрицательные значения H_m^E свидетельствуют об экзотермическом характере процесса дистилляции компонентов Pb–Sb-сплава.

Таблица 12

Рассчитанные значения $[G_m^E]$ сплава Pb–Sb

T, К	$-(G_m^E), \text{ Дж/моль}$								
	При x_{Pb}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	147,85	260,19	346,33	401,46	424,23	413,21	366,89	283,71	161,99
873	147,22	258,84	344,24	398,71	420,97	409,68	363,44	280,79	160,18
923	146,67	257,64	342,40	396,28	418,08	406,55	360,38	278,20	158,58
973	146,18	256,57	340,75	394,11	415,50	403,77	357,66	275,90	157,15
1023	145,74	255,61	339,28	392,16	413,20	401,27	355,22	273,84	155,86
1073	145,34	254,76	337,95	390,41	411,12	399,02	353,03	271,99	154,73

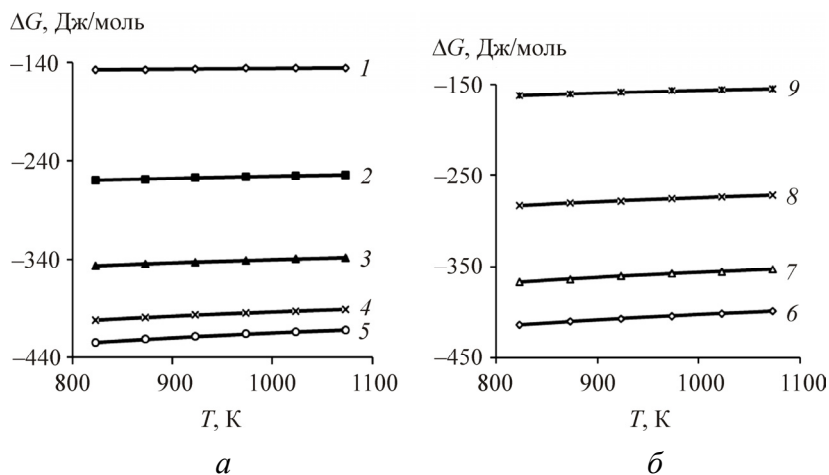


Рис. 7. Зависимость « ΔG – T » для Pb–Sb-сплава при x_{Pb} : 0,1–0,9 (1–9)

Значения энтальпии и энтропии

Показатели	Значения показателей								
	При x_{Pb}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$-(H_m^E)$, Дж/моль	155,97	277,8	373,48	437,27	466,72	459,19	411,81	321,69	185,54
S_m^E , Дж/моль·К	0,0100	0,0217	0,0334	0,0440	0,0523	0,0565	0,0552	0,0467	0,0290

Относительно невысокие значения молярной избыточной энергии Гиббса $-G_m^E \leq 0,42$ кДж/моль в расплаве обусловлены низкими величинами межатомного взаимодействия компонентов $i-j$ Pb–Sb-сплава в жидком состоянии, э-в: $-(\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}) = -0,012$; $-(\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}) = 0,014$, что на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе [30].

Заключение

Фазовые диаграммы для Pb–Sb-сплавов различного состава 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 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.

Список литературы

1. Berman A. Total pressure measurements in vacuum technology. – New York: Academic Press, 1985. – 380 p.
2. Winkler O., Bakish R. Vacuum metallurgy. – Amsterdam: Elsevier, 1971. – 237 p.
3. Jia G.-B., Yang B., Liu D.-C. Deeply removing lead from Pb–Sn alloy with vacuum distillation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – Vol. 23, iss. 6. – P. 1822–1831.
4. Process optimization for vacuum distillation of Sn–Sb alloy by response surface methodology / A. Wang, Y. Li, B. Yang, B. Xu, L. Kong, D. Liu // Vacuum. – 2014. – Vol. 109. – P. 127–134.
5. Dai Y.N. Vacuum metallurgy of nonferrous metals. – Beijing: Metallurgical Industry Press. – 2009. – 72 p.
6. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation / B. Yang, L.-X. Kong, B.-Q. Xu, D.-C. Liu, Y.-N. Dai // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – Vol. 25, iss. 4. – P. 1315–1324.
7. Research on the removal of impurities from crude nickel by vacuum distillation / D.C. Liu, B. Yang, F. Wang, Q.C. Yu, L. Wang, Y.N. Dai // Physics Procedia. – 2012. – Vol. 32. – P. 363–371.
8. Dai Y.N., Yang B. Non-ferrous metals and vacuum metallurgy. – Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. – 40 p.
9. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. – Sixth ed. – New York: McGraw-Hill, 2001. – 749 p.
10. Tao D.P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys // Thermochim. Acta. – 2000. – Vol. 363. – P. 105–113.
11. Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium–antimony alloys / S. Poizeau, H.J. Kim, J.M. Newhouse, B.L. Spatocco, D.R. Sadoway // Electrochim. Acta. – 2012. Vol. 76. – P. 8–15.
12. Thermodynamic properties of calcium-magnesium alloys determined by emf measurements / J.M. Newhouse, S. Poizeau, H. Kim, B.L. Spatocco, D.R. Sadoway // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 91. – P. 293–301.
13. Thermoelectric-property of bulk CaMgSi intermetallic compound / N. Miyazaki, N. Adachi, Y. Todaka, H. Miyazaki, Y. Nishino // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 691. – P. 914–918.
14. Materials science and technology / eds. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Vol. 1. Structure of Solids / ed. V. Gerold. – Weinheim, 1993. – 621 p.
15. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Geiser, K.K. Kelley; American Society of Metals. – Ohio: Metals Park, 1973. – 847 p.
16. Dai Y., Yang B. Vacuum metallurgy for non-ferrous metals and materials. – Beijing: Metallurgical industry Press, 2000 (in Chinese). – 124 p.
17. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys / H.W. Yang, B. Yang, B.Q. Xu, D.C. Liu, D.P. Tao // Vacuum. – 2012. – Vol. 86, iss. 9. – P. 1296–1299.

18. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation / W.L. Jiang, C. Zhang, N. Xu, B. Yang, B.Q. Xu, D.C. Liu, H.W. Yang // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 417. – P. 19–24.
19. Measurement and modeling of phase equilibria for Sb–Sn and Bi–Sb–Sn alloys in vacuum distillation / C.B. Nan, H. Xiong, B.-Q. Xu, B. Yang, D.C. Liu, H.W. Yang // *Fluid Phase Equilibria*. – 2017. – Vol. 442. – P. 62–67.
20. Kinetics of Pb evaporation from Pb–Sn liquid alloy in vacuum distillation / J.Y. Zhao, H.W. Yang, C.B. Nan, B. Yang, D.C. Liu, B.-Q. Xu // *Vacuum*. – 2017. – Vol. 141. – P. 10–14.
21. Vapor-liquid phase equilibria of binary tin–antimony system in vacuum distillation: Experimental investigation and calculation / L.-X. Kong, J. Xu, B.-Q. Xu, S. Xu, B. Yang // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 415. – P. 176–183.
22. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation / C.B. Nan, H.W. Yang, B. Yang, D. Liu, H. Xiong // *Vacuum*. – 2017. – Vol. 135. – P. 109–114.
23. Study on azeotropic point of Pb–Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation / B. Song, N. Xu, W. Jiang, B. Yang, X. Chen // *Vacuum*. – 2016. – Vol. 125. – P. 209–214.
24. Experimental investigation and calculation of vapor-liquid equilibria for Cu–Pb binary alloy in vacuum distillation / C. Zhang, W.L. Jiang, B. Yang, D.C. Liu, B.Q. Xu, H.W. Yang // *Fluid Phase Equilibria*. – 2015. – Vol. 405. – P. 68–72.
25. Seith W., Johnen H. State diagram of the system Pb–Zn // *Z. Elektrochem.* – 1952. – Vol. 56. – P. 140–143.
26. Application of molecular interaction volume model in separation of Pb–Sn–Sb ternary alloy by vacuum distillation / L.-X. Kong, B. Yang, B.-Q. Xu, Y.-F. Li, L. Li // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – Vol. 23, iss. 8. – P. 2408–2415.
27. Separation and enrichment of PbS and Sb₂S₃ from jamesonite by vacuum distillation / Z.W. Dong, H. Xiong, Y. Deng, B. Yang // *Vacuum*. – 2015. – Vol. 121. – P. 48–55.
28. Application of MIVM for Pb–Sn–Sb ternary system in vacuum distillation / L.X. Kong, B. Yang, B.Q. Xu, Y.F. Li // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 101. – P. 324–327.
29. Application of MIVM for phase equilibrium of Sn–Pb–Sb system in vacuum distillation / L. Kong, B. Yang, B. Xu, Y. Li, D. Liu, Y. Dai // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – Vol. 364. – P. 1–5.
30. Баранов М.А. Сферическая симметрия электронных оболочек атомов и стабильность кристаллов // *Электронный физико-технический журнал*. – 2006. – Т. 1. – С. 34–48.

References

1. Berman A. Total pressure measurements in vacuum technology. New York: Academic Press, 1985, 380 p.
2. Winkler O., Bakish R. Vacuum metallurgy. Amsterdam: Elsevier, 1971, 237 p.

3. Jia G.-B., Yang B., Liu D.-C. Deeply removing lead from Pb–Sn al-loy with vacuum distillation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, vol. 23, iss. 6, pp. 1822–1831.
4. Wang A., Li Y., Yang B., Xu B., Kong L., Liu D. Process optimization for vacuum distillation of Sn–Sb alloy by response surface methodology. *Vacuum*, 2014, vol. 109, pp. 127–134.
5. Dai Y.N. Vacuum metallurgy of nonferrous metals. *Beijing: Met-allurgical Industry Press*, 2009, 72 p.
6. Yang B., Kong L.-X., Xu B.-Q., Liu D.-C., Dai Y.-N. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, vol. 25, iss. 4, pp. 1315–1324.
7. Liu D.C., Yang B., Wang F., Yu Q.C., Wang L., Dai Y.N. Research on the removal of impurities from crude nickel by vacuum distillation. *Physics Procedia*, 2012, vol. 32, pp. 363–371.
8. Dai Y.N., Yang B. Non-ferrous metals and vacuum metallurgy. *Beijing: Metallurgical Industry Press*, 2000, 40 p.
9. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. Sixth ed. New York: McGraw-Hill, 2001, 749 p.
10. Tao D.P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys. *Thermochim. Acta*, 2000, vol. 363, pp. 105–113.
11. Poizeau S., Kim H.J., Newhouse J.M., Spatocco B.L., Sadoway D.R. Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium–antimony alloys. *Electrochim. Acta*. 2012, vol. 76, pp. 8–15.
12. Newhouse J.M., Poizeau S., Kim H., Spatocco B.L., Sadoway D.R. Thermodynamic properties of calcium-magnesium alloys determined by emf measurements. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 91, pp. 293–301.
13. Miyazaki N., Adachi N., Todaka Y., Miyazaki H., Nishino Y. Thermoelectric property of bulk CaMgSi intermetallic compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 691, pp. 914–918.
14. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J. Structure of Solids Materials science and technology. Ed. V. Gerold. Weinheim, 1993, vol. 1, 621 p.
15. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Geiser M., Kelley K.K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Ohio: American Society of Metals, Metals Park, 1973, 847 p.
16. Dai Y., Yang B. Vacuum metallurgy for non-ferrous metals and materials. Beijing: Metallurgical industry Press, 2000 (in Chinese), 124 p.
17. Yang H.W., Yang B., Xu B.Q., Liu D.C., Tao D.P. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys. *Vacuum*, 2012, vol. 86, iss. 9, pp. 1296–1299.
18. Jiang W.L., Zhang C., Xu N., Yang B., Xu B.Q., Liu D.C., Yang H.W. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 417, pp. 19–24.

19. Nan C.B., Xiong H., Xu B.-Q., Yang B., Liu D.C., Yang H.W. Measurement and modeling of phase equilibria for Sb–Sn and Bi–Sb–Sn alloys in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, vol. 442, pp. 62–67.

20. Zhao J.Y., Yang H.W., Nan C.B., Yang B., Liu D.C., Xu B.-Q. Kinetics of Pb evaporation from Pb–Sn liquid alloy in vacuum distillation. *Vacuum*, 2017, vol. 14, pp. 10–14.

21. Kong L.-X., J. Xu, B.-Q. Xu, S. Xu, B. Yang Vapor-liquid phase equilibria of binary tinantimony system in vacuum distillation: Experimental investigation and calculation. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 415, pp. 176–183.

22. Nan C.V., Yang H.W., Yang B., Liu D., Xiong H. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation. *Vacuum*, 2017, vol. 135, pp. 109–114.

23. Song B., Xu N., Jiang W., Yang B., Chen X. Study on azeotropic point of Pb–Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation. *Vacuum*, 2016, vol. 125, pp. 209–214.

24. Zhang C., Jiang W.L., Yang B., Liu D.C., Xu B.Q., Yang H.W. Experimental investigation and calculation of vaporliquid equilibria for Cu–Pb binary alloy in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, vol. 405, pp. 68–72.

25. Seith W., Johnen H. State diagram of the system Pb–Zn. *Z. Elektrochem*, 1952, vol. 56, pp. 140–143.

26. Kong L.-X., Yang B., Xu B.-Q., Li Y.-F., Li L. Application of molecular interaction volume model in separation of Pb–Sn–Sb ternary alloy by vacuum distillation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, vol. 23, iss. 8, pp. 2408–2415.

27. Dong Z.W., Xiong H., Deng Y., Yang B. Separation and enrichment of PbS and Sb₂S₃ from jamesonite by vacuum distillation. *Vacuum*, 2015, vol. 121, pp. 48–55.

28. Kong L.X., Yang B., Xu B.Q., Li Y.F. Application of MIVM for Pb–Sn–Sb ternary system in vacuum distillation. *Vacuum*, 2014, vol. 101, pp. 324–327.

29. Kong L., Yang B., Xu B., Li Y., Liu D., Dai Y. Application of MIVM for phase equilibrium of Sn–Pb–Sb system in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, vol. 364, pp. 1–5.

30. Baranov M.A. Sfericheskaia simmetriia elektronnykh obolochek atomov i stabil'nost' kristallov [Spherical symmetry of electron shells of atoms and stability of crystals]. *Elektronnyi fiziko-tehnicheskii zhurnal*, 2006, vol. 1, pp. 34–48

Получено 09.06.2017

Об авторах

Королев Алексей Анатольевич (Верхняя Пышма, Россия) – главный инженер АО «Уралэлектромедь»; e-mail: A.Korolev@elem.ru.

Краюхин Сергей Александрович (Верхняя Пышма, Россия) – кандидат технических наук, начальник исследовательского центра АО «Уралэлектромедь»; e-mail: A.Krauhin@elem.ru.

Мальцев Геннадий Иванович (Верхняя Пышма, Россия) – доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный специалист исследовательского центра АО «Уралэлектромедь»; e-mail: mgi@elem.ru.

About the authors

Alexey A. Korolev (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Chief Engineer, JSC “Uralelectromed”; e-mail: A.Korolev@elem.ru.

Sergey A. Krayukhin (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Head of the Research Center, JSC “Uralelectromed”; e-mail: A.Krauhin@elem.ru.

Gennady I. Maltsev (Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher, Chief Specialist of the Research Center, JSC “Uralelectromed”; e-mail: mgi@elem.ru.