

УДК 669.6.8...471:669.053:66.048.1-982

The Equilibrium of the System “Gas–Liquid” for Alloy Sn-Sb in Vacuum Distillation

Alexey A. Korolev,
Sergey A. Krayukhin and Gennady I. Maltsev*
JSC “Uralelectromed”
1 Uspensky, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russia

Received 06.07.2017, received in revised form 26.03.2018, accepted 04.01.2019

In the processing of lead bullion necessary to separate the metal from impurities – copper, tin, antimony, arsenic, silver, bismuth, and with the possible use of environmentally friendly, technologically efficient and cost-effective high performance vacuum distillation. 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 “of T–h,” pressure–composition “R–x”. The aim of this work was to calculate the equilibrium “gas–liquid” VLE (vapor liquid equilibrium), including the dependence of phase composition on temperature (T-x) and pressure (P-x) for Sn-Sb alloy during vacuum distillation on the basis of the three-dimensional model of molecular interaction MIVM (molecular interaction volume model), as well as determination of thermodynamic parameters of the process. In the temperature range 823-1073 to the calculated saturated vapor pressure (Pa) Sn ($3.32 \cdot 10^{-9}$ – $8.12 \cdot 10^{-5}$) and Sb (3.954–273.66). High values of the ratio $p_{Sb}^/p_{Sn}^* = (1190-3.37) \cdot 10^6$ and separation factor $\log \beta_{Sb} = 6.25-9.44$ 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 tin – liquid. The mole fraction of tin in the gas phase $y_{Sn} = (1-5000) \cdot 10^{-9}$ increases with increasing temperature 823-1073 K and the molar fraction of the metal in the alloy $x_{Sn} = 0.1-0.9$. Using the MIVM model calculated activity coefficients of antimony $\gamma_{Sb} = 0.439-0.992$ and tin $\gamma_{Sn} = 0.433-0.992$ for Sn-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” Sn-Sb alloy the values of the excess Gibbs energy, enthalpy and entropy: $-G_m^E = 0.744-2.096$ kJ/mol; $-H_m^E = 0.763-2.166$ kJ/mol; $S_m^E = 0.0181-0.0891$ J/mol·K. VLE phase diagrams alloys provide the necessary information for the design of technological parameters in industrial production, vacuum metallurgy, as well as to predict temperature and pressure process for obtaining Sn – and Sb-containing products of a given composition.*

Keywords: gas, liquid, equilibrium, diagram, model, vacuum, alloy, temperature, microstructure, tin, antimony, separation, the mole fraction, the Gibbs free energy.

Citation: Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. The equilibrium of the system “gas–liquid” for alloy Sn-Sb in vacuum distillation, J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol., 2019, 12(4), 488-503. DOI: 10.17516/1999-494X-0151.

Равновесные системы «газ–жидкость» для сплава Sn-Sb при вакуумной дистилляции

А.А. Королев, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев
Акционерное общество «Уралэлектромедь»
Россия, 624091, Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1

При переработке чернового свинца необходимо отделить металл от примесей – меди, олова, сурьмы, мышьяка, серебра, висмута с возможным использованием экологически безопасной, технологически эффективной и экономически выгодной высокопроизводительной вакуумной дистилляции. Для анализа поведения поликомпонентного сплава в процессе переработки, предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов при вакуумной перегонке используют фазовые диаграммы температура–состав «Т–х» и давление–состав «Р–х». Цель работы состояла в расчете равновесных состояний «газ–жидкость» VLE (vapor liquid equilibrium), включая зависимости состава фаз от температуры (Т–х) и давления (Р–х) для Sn-Sb-сплава при вакуумной перегонке на основе объемной модели молекулярного взаимодействия MIVM (molecular interaction volume model), а также определение термодинамических параметров процесса. В интервале температур 823–1073 К рассчитаны давления насыщенного пара (Па) для Sn ($3,32 \cdot 10^{-9}$ – $8,12 \cdot 10^{-5}$) и Sb (3,954–273,66). Высокие значения соотношения $p_{Sb}^*/p_{Sn}^* = (1190-3,37) \cdot 10^6$ и коэффициента разделения $\log \beta_{Sb} = 6,25-9,44$ создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда сурьма обогащается в газовой фазе ($\beta_{Sb} > 1$), а олово – в жидкой. Мольная доля олова в газовой фазе $y_{Sn} = (1-5000) \cdot 10^{-9}$ увеличивается с ростом температуры 823–1073 К и мольной доли металла в сплаве $x_{Sn} = 0,1-0,9$. С использованием модели MIVM рассчитаны коэффициенты активности сурьмы = 0,439–0,992 и олова = 0,433–0,992 для Sn-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» Sn-Sb-сплава определены значения избыточных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии: $-G_m^E = 0,744-2,096$ кДж/моль; $-H_m^E = 0,763-2,166$ кДж/моль; $S_m^E = 0,0181-0,0891$ 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 Sn- и Sb-содержащих продуктов заданного состава.

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

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 (Т–х) и давления (Р–х), можно рассчитать для бинарного сплава Sn–Sb при вакуумной перегонке на основе молекулярной модели объемного взаи-

модействия (*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» химический потенциал (фугитивность) каждого компонента в обеих фазах одинаков и соответствует 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]:

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

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

Для бинарного сплава i - j справедливо:

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

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

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 [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 i - j , i - i , j - j систем, 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), соответственно, как

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

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

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

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

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

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]:

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

где $\rho_i = N_i/V_i$ – молекулярная плотность; V_i – мольный объем и N_i – число молекул, ΔH_{mi} – энтальпия плавления; T_{mi} – температура плавления; $Z_c = 12$ – координационное число плотной

упаковки, T – температура жидкого металла, K ; R – газовая постоянная; $r_{0i} = 0,918d_{covi}$ – 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 σ_i , ($r_{mi} = \sigma_i$).

Значения B_{ij} и B_{ji} 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 по-

тенциальную энергию парного взаимодействия компонентов $-\frac{\varepsilon_{ij}-\varepsilon_{jj}}{k}$ и $-\frac{\varepsilon_{ji}-\varepsilon_{ii}}{k}$. Например, в

бинарной системе Sn-Sb ($i-j$) при $T_1 = 905$ $B_{ij}/B_{ji} = 1,1095/1,0937$; тогда для $T_2 = 973$:

$$-\frac{\varepsilon_{ij}-\varepsilon_{jj}}{k} = T \ln B_{ij} = 905 \cdot \ln(1,1095) = 94,04 \text{ K};$$

$$B_{ij} = \exp(94,04/973) = 1,101; -(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) = -0,0081 \text{ э-в};$$

$$-\frac{\varepsilon_{ji}-\varepsilon_{ii}}{k} = T \ln B_{ji} = 905 \cdot \ln(1,0937) = 81,058 \text{ K};$$

$$B_{ji} = \exp(81,058/973) = 1,087; -(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) = 0,0070 \text{ э-в}.$$

Давление насыщенных паров чистых компонентов рассчитывают [16] таким образом:

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

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 Sn-Sb-сплава даны в табл. 1.

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 K, 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*.

Таблица 1. Значения $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$ сплава Sn-Sb

Table 1. Values $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$ alloy Sn-Sb

$i-j$ сплав	T, K	γ_{Sn}^∞	γ_{Sb}^∞	B_{Sn-Sb}	B_{Sb-Sn}	Z_{Sn}	Z_{Sb}
Sn-Sb	905	0,411	0,411	1,1095	1,0937	6,5512	6,9698
Компонент	A	B	C	D	$V_m = f(T), \text{ см}^3/\text{моль}$		
Sn	-15500	0	0	10,355	17,0[1 + 0,8710 ⁻⁴ (T-505)]		
Sb	-6500	0	0	8,495	18,8[1 + 1,3·10 ⁻⁴ (T-904)]		

Для того чтобы проверить адекватность расчетных значений содержания компонентов Рb-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^*):

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

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

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

Обсуждение результатов

Сурьма имеет высокое давление насыщенных паров и легко испаряется в газовую фазу, олово имеет низкое давление насыщенных паров и остается в жидкой фазе, что предполагает возможность разделения этих металлов вакуумной дистилляцией (табл. 2).

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 :

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

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 олово накапливается в жидкой фазе ($x_{Sn} \gg y_{Sn}$), таким образом, бинарный сплав разделяется на сурьму и свинец.

Коэффициент разделения сурьмы и олова возрастает ($\log \beta_{Sb} = 6,262-9,435$) по мере снижения температуры процесса (1073–823 K) и доли олова ($x_{Sn} = 0,9-0,1$) в составе бинарного Sn-Sb-сплава. Для Sn-Sb-сплава, с учетом равенства (3), содержание металлов в газовой фазе таково:

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

Таблица 2. Рассчитанные давление и соотношение давления паров Sb и Sn

Table 2. The calculated pressure values and the pressure ratio Sb and Sn vapor

T, K	$p_{Sb}^*, \text{Па}$	$p_{Sn}^*, \text{Па}$	$(p_{Sb}^* / p_{Sn}^*) \cdot 10^3$
823	3,95	$3,32 \cdot 10^{-9}$	$1,19 \cdot 10^9$
873	11,205	$3,98 \cdot 10^{-8}$	$2,81 \cdot 10^8$
923	28,363	$3,65 \cdot 10^{-7}$	$7,678 \cdot 10^7$
973	65,257	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^7$
1023	138,401	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$8,66 \cdot 10^6$
1073	273,664	$8,12 \cdot 10^{-5}$	$3,37 \cdot 10^6$

Таблица 3. Рассчитанные значения коэффициентов активности Sn и Sb в расплаве

Table 3. The calculated values of the activity coefficients of Sn and Sb in the melt

T, K	γ	x_{Sn}								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	γ_{Sn}	0,433	0,517	0,604	0,691	0,774	0,849	0,912	0,960	0,990
	γ_{Sb}	0,990	0,960	0,913	0,850	0,776	0,694	0,609	0,523	0,439
873	γ_{Sn}	0,456	0,539	0,623	0,707	0,786	0,857	0,917	0,962	0,990
	γ_{Sb}	0,990	0,963	0,918	0,859	0,788	0,710	0,627	0,544	0,462
923	γ_{Sn}	0,478	0,559	0,641	0,721	0,797	0,865	0,921	0,964	0,991
	γ_{Sb}	0,991	0,965	0,922	0,866	0,799	0,724	0,645	0,563	0,483
973	γ_{Sn}	0,498	0,577	0,657	0,734	0,807	0,872	0,926	0,966	0,991
	γ_{Sb}	0,992	0,967	0,927	0,873	0,809	0,737	0,660	0,581	0,502
1023	γ_{Sn}	0,517	0,594	0,671	0,746	0,816	0,878	0,929	0,968	0,992
	γ_{Sb}	0,992	0,968	0,930	0,880	0,818	0,749	0,675	0,598	0,521
1073	γ_{Sn}	0,534	0,610	0,685	0,757	0,824	0,883	0,933	0,969	0,992
	γ_{Sb}	0,992	0,970	0,934	0,885	0,826	0,760	0,688	0,613	0,538

Таблица 4. Рассчитанные значения коэффициента разделения сурьмы и олова ($\log\beta_{Sb}$)Table 4. The calculated values of partition coefficient antimony and tin ($\log\beta_{Sb}$)

x_{Sn}	823 K	873 K	923 K	973 K	1023 K	1073 K
0,1	9,435	8,786	8,207	7,689	7,221	6,797
0,2	9,344	8,701	8,128	7,614	7,150	6,729
0,3	9,255	8,618	8,049	7,539	7,079	6,662
0,4	9,166	8,534	7,970	7,465	7,009	6,596
0,5	9,077	8,450	7,892	7,391	6,939	6,529
0,6	8,988	8,368	7,814	7,317	6,869	6,463
0,7	8,900	8,284	7,736	7,243	6,799	6,395
0,8	8,812	8,202	7,657	7,169	6,728	6,329
0,9	8,722	8,118	7,579	7,094	6,658	6,262

Зависимость количества олова в газовой фазе y_{Sn} от содержания олова в расплаве $x_{Sn} = 0,1-0,9$ и температуры процесса $T = 823-1073 K$ представлена на рис. 2 и в табл. 5. В области малых концентраций олова ($x_{Sn} = 0,001-0,05$) в Sn-Sb-сплаве соответствующие значения коэффициентов активности компонентов и содержание олова в газовой фазе y_{Sn} даны в табл. 6, 7 и на рис. 3.

О чистоте отогнанной сурьмы можно судить по выявленным зависимостям « $y_{Sn} - x_{Sn}$ » при заданном температурном режиме (рис. 2, 3). Сурьма может быть отделена от олова при температуре возгонки свыше 550 °С. При известном исходном количестве олова в сплаве можно подобрать температуру процесса, обеспечивающую заданную остаточную концентрацию примеси в рафинированной сурьме. Например, исходное значение $x_{Sn(ат. \% / мас. \%)} = 4,0/3,9$; тогда при 600 °С $y_{Sn(ат. \% / мас. \%)} = 1,0 \cdot 10^{-10} / 0,975 \cdot 10^{-10}$, а при 800 °С $y_{Sn(ат. \% / мас. \%)} = 61 \cdot 10^{-10} / 59,47 \cdot 10^{-10}$, т.е. содер-

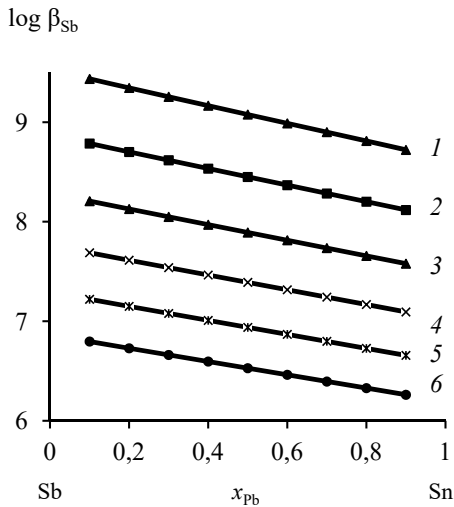


Рис. 1. Коэффициент разделения сурьмы при вакуумной дистилляции Sn-Sb-сплава при температуре, K : 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Fig.1. Partition coefficient antimony vacuum distillation Sn-Sb alloy at a temperature, K : 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

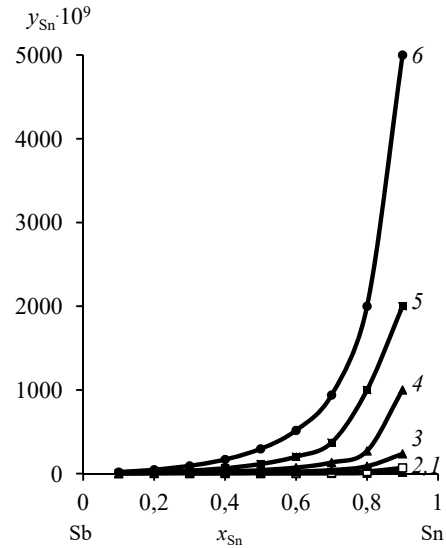


Рис. 2. Зависимость « $y_{Sn}-x_{Sn}$ » Sn-Sb сплава при температуре, K : 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Fig.2. Dependence « $y_{Sn}-x_{Sn}$ » Sn-Sb alloy at a temperature, K : 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Таблица 5. Рассчитанные значения $y_{Sn} \cdot 10^{-9}$ сплава Sn-Sb

Table 5. Calculated values $y_{Sn} \cdot 10^{-9}$ alloy Sn-Sb

T, K	x_{Sn}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	< 1				1	2	3	6	17
873	< 1		1	2	4	6	12	25	69
923	1	2	4	7	13	23	43	88	237
973	2	6	12	23	41	72	133	271	1000
1023	7	18	36	65	115	203	371	1000	2000
1073	18	47	93	169	296	517	939	2000	5000

жание олова в отогнанной сурьме возрастает более чем в 60 раз при повышении температуры возгонки на 200 °С.

Рассчитанные значения коэффициентов активности компонентов сплава Sn-Sb (табл. 4) позволили определить активности олова 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 $\gamma_{Sn}, \gamma_{Sb}, p, p_{Sn}^*$ и p_{Sb}^* при различных температурах (табл. 8, 9) в уравнения (3), (5) и (6), получаем « $T-x$ »-фазовую диаграмму сплава Sn-Sb (рис. 5).

Таблица 6. Рассчитанные коэффициенты активности Sn-Sb-сплава

Table 6. The calculated activity coefficients alloy Sn-Sb

T, K	γ	x_{Sn}							
		0,001	0,003	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
823	γ_{Sn}	0,355	0,357	0,358	0,362	0,370	0,377	0,385	0,393
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999	0,998
873	γ_{Sn}	0,379	0,381	0,382	0,386	0,394	0,401	0,409	0,417
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999	0,998
923	γ_{Sn}	0,402	0,403	0,405	0,409	0,416	0,424	0,431	0,439
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999	0,998
973	γ_{Sn}	0,423	0,425	0,426	0,430	0,437	0,445	0,452	0,460
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999	0,998
1023	γ_{Sn}	0,443	0,444	0,446	0,450	0,457	0,464	0,472	0,479
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999	0,998
1073	γ_{Sn}	0,462	0,463	0,464	0,468	0,475	0,483	0,490	0,497
	γ_{Sb}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999	0,998

Таблица 7. Рассчитанные значения $\gamma_{Sn} \cdot 10^{-10}$ Sn-Sb-сплава

Table 7. Calculated values $\gamma_{Sn} \cdot 10^{-10}$ alloy Sn-Sb

x_{Sn}	823	873	923	973	1023	1073
0,001				< 1	1	1
0,003			< 1	1	2	4
0,005		< 1		1	3	7
0,01	< 0,1		1	2	5	14
0,02			1	4	11	29
0,03			2	6	17	44
0,04	0,15	1	2	8	23	61
0,05	0,2	1	3	10	29	78

Таблица 8. Рассчитанные значения γ_{Sn} , γ_{Sb} , T_{liq} Sn-Sb-сплава для «T-x»-диаграмм

Table 8. Calculated values γ_{Sn} , γ_{Sb} , T_{liq} alloy Sn-Sb for “T-x” diagrams

P, Па	x_{Sn}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
133	T_{liq}, K	1028,2	1038,3	1050,9	1066,4	1085,5	1109,6	1141,2	1185,8	1263,8
	γ_{Sn}	0,519	0,599	0,679	0,756	0,826	0,887	0,937	0,973	0,993
	γ_{Sb}	0,992	0,969	0,932	0,884	0,828	0,767	0,704	0,645	0,592
13,3	T_{liq}, K	887,9	895,6	905,3	918,9	932,1	950,7	974,8	1008,5	1065,6
	γ_{Sn}	0,463	0,549	0,636	0,720	0,799	0,869	0,926	0,967	0,992
	γ_{Sb}	0,991	0,964	0,921	0,841	0,801	0,732	0,661	0,593	0,536
1,33	T_{liq}, K	781,2	787,4	795,2	804,8	816,9	831,6	850,8	877,3	921,4
	γ_{Sn}	0,411	0,501	0,593	0,684	0,772	0,850	0,915	0,962	0,991
	γ_{Sb}	0,989	0,958	0,909	0,847	0,775	0,698	0,620	0,547	0,483

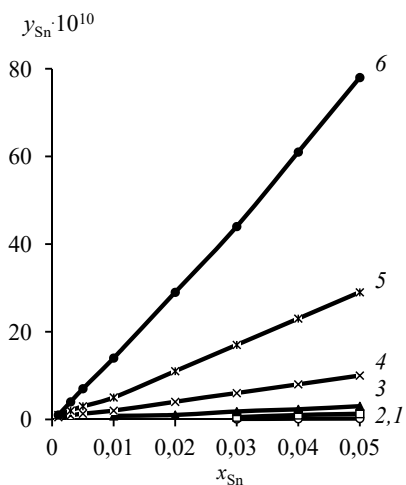


Рис. 3. Зависимость « $y_{\text{Sn}}-x_{\text{Sn}}$ » Sn-Sb-сплава при температуре, K: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Fig. 3. Dependence “ $y_{\text{Sn}}-x_{\text{Sn}}$ ” Sn-Sb alloy at a temperature, K: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

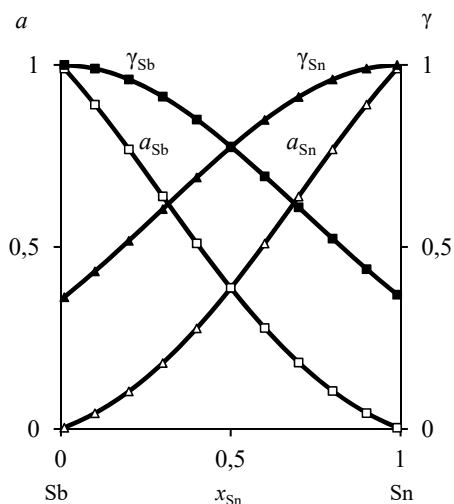


Рис. 4. Активности (a) и коэффициенты активности (γ) компонентов Sn-Sb-сплава при 823 K

Fig. 4. Activities (a) and activity coefficients (γ) components Sn-Sb alloy at 823 K

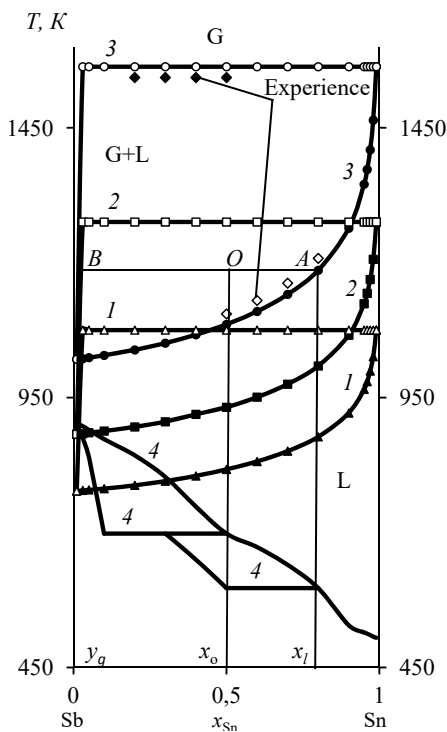


Рис. 5. Фазовые диаграммы « $T-x$ » при P, Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3); 98000 (4)

Fig. 5. Phase Diagrams “ $T-x$ ” for P, Pa: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3); 98000 (4)

Таблица 9. Рассчитанные значения γ_{Sn} , γ_{Sb} , T_{liq} , y_{Sn} Sn-Sb-сплава для «T-x»-диаграмм

 Table 9. Calculated values γ_{Sn} , γ_{Sb} , T_{liq} , y_{Sn} alloy Sn-Sb for "T-x" diagrams

P , Па	x_{Sn}	0,01	0,90	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99
133	T_{liq} , K	1021	1263,8	1345,2	1372,6	1409	1464	1563
	γ_{Sn}	0,449	0,993	0,998	0,999	0,999	1,0	1,0
	γ_{Sb}	1,0	0,592	0,578	0,578	0,581	0,586	0,601
	$y_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	~0	0,83	4,85	8,33	16,47	43,15	204,2
13,3	T_{liq} , K	882,4	1065,6	1123,9	1143,2	1168,9	1206,2	1275,3
	γ_{Sn}	0,390	0,992	0,998	0,999	0,999	1,0	1,0
	γ_{Sb}	1,0	0,536	0,517	0,516	0,516	0,521	0,531
	$y_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	~0	0,04	0,26	0,45	0,91	2,36	11,82
1,33	T_{liq} , K	776,9	921,4	965,3	979,6	999,2	1025,9	1075,3
	γ_{Sn}	0,339	0,991	0,998	0,999	0,999	1,0	1,0
	γ_{Sb}	1,0	0,483	0,461	0,460	0,454	0,461	0,472
	$y_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	~0	0,002	0,014	0,025	0,051	0,13	0,65

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 Sn. Например, для получения конденсата сурьмы ($\text{Sb} \approx 0,99$) и, соответственно, остатка олова ($\text{Sn} \approx 0,99$) при $P = 13,3$ Па температура процесса дистилляции не должна превышать ~ 1275 K. Неизменное содержание олова ($\text{Sn} \approx 0,99$), остающегося в жидкой фазе, при уменьшении давления $P = 133$ – $1,33$ Па достигается при меньшей температуре возгонки сурьмы – $T = 1563$ – 1075 K.

С помощью «T-x»-фазовых диаграмм можно анализировать протекание дистилляции, например, при $P = 133,3/13,3/1,33$ Па для сплавов с $x_{\text{Sn}} = 0,01$ – $0,99$ минимальная температура процесса должна быть не ниже $1021/882/777$ K. По формулам (15) и (16) вычислены средние отклонения: относительное ($S_i = 1,6$ %) и квадратичное ($S_i^* = 7,9$ K), 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 Sn в сырье сплава $x_0 = 0,5$, соответствующая температура перегонки ~ 1185 K и давление 133 Па, по правилу «рычага» может быть построена линия связи AB на «T-x»-диаграмме (рис. 5), где кривые жидкости и пара пересекаются в точке A и B соответственно. Когда система достигает равновесия, составы A и B равняются x_l и y_g соответственно. По правилу рычага можно получить:

$$\frac{n_l}{n_q} = \frac{x_0 - y_g}{x_l - x_0} = \frac{|OB|}{|OA|} = \frac{0,5 - 0,000365}{0,8 - 0,5} = \frac{0,499635}{0,3},$$

где $n_l = 0,499635$ и $n_g = 0,3$ – количество вещества в остатках и возгонах; $|OB|$ и $|OA|$ длина соответствующих отрезков на линии AB. Если общее количество молей вещества исходного сплава n , то $n = n_l + n_g$:

$$n_l = \frac{x_o - y_g}{x_l - y_g} n = \frac{|OB|}{|AB|} n = \frac{0,499635}{0,799635} n = 0,625n,$$

$$n_g = \frac{x_l - x_o}{x_l - y_g} n = \frac{|OA|}{|AB|} n = \frac{0,3}{0,799635} n = 0,375n.$$

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

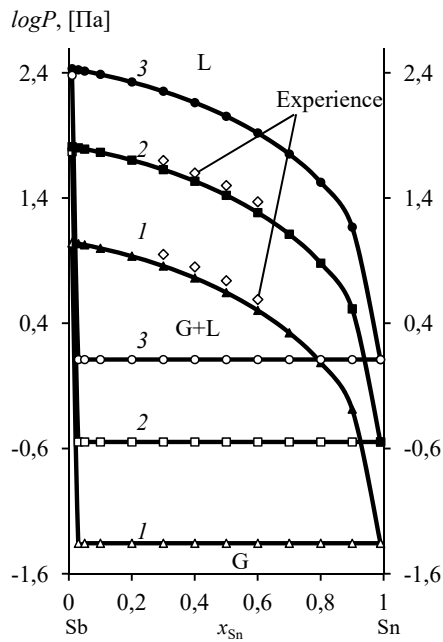


Рис. 6. Фазовые диаграммы « P - x » при T, K : 873 (1); 973 (2); 1073 (3)

Fig. 6. Phase diagrams of the "P-x" at T, K : 873 (1); 973 (2); 1073 (3)

Таблица 10. Рассчитанные значения P (Па) сплава Sn-Sb для x_i в « P - x »-диаграммах

Table 10. Calculated values P (Pa) alloy Sn-Sb for x_i in "P-x" diagrams

T, K	x_{Sn}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	3,52	3,04	2,53	2,02	1,53	1,10	0,72	0,41	0,17
873	9,98	8,63	7,20	5,78	4,42	3,18	2,11	1,22	0,52
923	25,30	21,90	18,31	14,74	11,33	8,21	5,49	3,19	1,37
973	58,21	50,47	42,36	34,20	26,42	19,23	12,91	7,59	3,27
1023	123,6	107,2	90,10	73,08	56,61	41,47	28,03	16,55	7,21
1073	244,3	212,3	179,1	145,2	113,0	83,18	56,49	33,57	14,72

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 0,0027–64,57 Па, указывают на то, что возгоны и остаток достигают высокой степени разделения: при $P = 0,28$ –3,28 Па содержание Sb в остатке и, соответственно, Sn в конденсате составляет $(7,242$ – $93,05) \cdot 10^{-7}$ мольной доли. По мере дальнейшего снижения давления количество примесей в возгонах и остатках, соответственно олова и сурьмы, возрастает. Эти результаты дополняют ранее полученные данные из « T - x »-диаграмм Sn-Sb-сплава.

Термодинамические параметры Sn-Sb-сплава для диапазона исследованных температур определили по уравнению (7) (табл. 12, рис. 7). Молярная избыточная энергия Гиббса G_m^E для

Таблица 11. Рассчитанные значения P_{gas} , γ_{Sb} , y_{Sn} сплава Sn-Sb для « P - x »-диаграмм

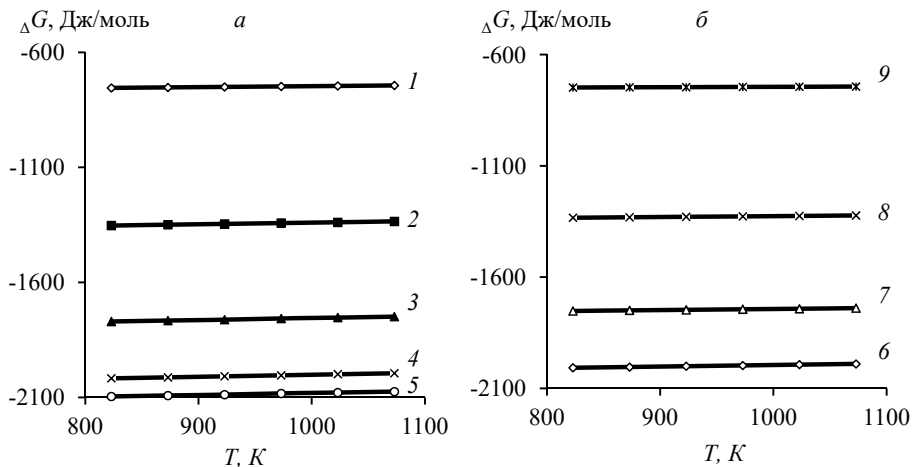
Table 11. Calculated values P_{gas} , γ_{Sb} , y_{Sn} alloy Sn-Sb for "P-x" diagrams

T, K	x_{Sn}	0,9	0,99	0,999	0,9999
873	γ_{Sb}	0,462	0,392	0,375	0,374
	$\log P_g, [\text{Па}]$	-0,286	-1,357	-2,377	-3,378
	$y_{Sn} \cdot 10^{-7}$	0,685	8,960	94,68	950,1
973	γ_{Sb}	0,502	0,434	0,418	0,417
	$\log P_g, [\text{Па}]$	0,515	-0,548	-1,569	-2,565
	$y_{Sn} \cdot 10^{-7}$	7,242	93,05	984,2	9764
1073	γ_{Sb}	0,538	0,471	0,456	0,456
	$\log P_g, [\text{Па}]$	1,168	0,11	-0,903	-1,886
	$y_{Sn} \cdot 10^{-7}$	49,53	623,6	6489	62450

Таблица 12. Рассчитанные значения G_m^E , H_m^E , S_m^E сплава Sn-Sb

Table 12. Calculated values G_m^E , H_m^E , S_m^E alloy Sn-Sb

T, K	$-G_m^E, \text{Дж/моль}$								
	x_{Sn}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	754,7	1353	1770	2017	2096	2007	1752	1333	748,3
873	752,6	1349	1766	2013	2092	2004	1749	1331	747,3
923	750,4	1346	1762	2008	2088	2000	1747	1329	746,5
973	748,2	1342	1757	2004	2083	1997	1744	1327	745,6
1023	746,0	1339	1753	1999	2079	1993	1742	1325	744,7
1073	743,8	1335	1749	1995	2075	1990	1739	1323	743,7
$-H_m^E, \text{Дж/моль}$	790,57	1411,2	1840,2	2090,5	2166,2	2064	1793,7	1365,9	763,15
$S_m^E, \text{Дж/моль} \cdot K$	0,0435	0,0709	0,0851	0,0891	0,0851	0,0691	0,0509	0,0400	0,0181

Рис. 7. Зависимость « $\Delta G - T$ » для сплава Sn-Sb при x_{Sn} : 0,1–0,9 (1–9)Fig. 7. Dependence « $\Delta G - T$ » for Sn-Sb alloy at x_{Sn} : 0,1–0,9 (1–9)

границы раздела «жидкость–газ» смеси $i-j$ характеризует величину удерживания вещества в поверхностном слое при фазовом переходе, которая существенно зависит от состава Sn–Sb-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 . Отрицательные значения H_m^E свидетельствуют об экзотермическом характере процесса дистилляции компонентов Sn–Sb-сплава.

Относительно невысокие значения молярной избыточной энергии Гиббса $-G_m^E = 0,744 - 2,096$ кДж/моль в расплаве обусловлены низкими величинами межатомного взаимодействия компонентов $i-j$ Sn–Sb-сплава в жидком состоянии, э-в: $-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) = -0,0081$; $-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) = 0,0070$, что примерно на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе [30].

Выводы

Фазовые диаграммы для Sn–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 (MVM). Существенное преимущество MVM заключается в ее способности прогнозировать термодинамические свойства жидких сплавов, используя только коэффициенты активности для двоичных (бинарных) бесконечно разбавленных систем. Поэтому MVM 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., D.-c. Liu. Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6), 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, 109, 127–134.
- [5] Dai Y.N. *Vacuum metallurgy of nonferrous metals*. Beijing: Metallurgical 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, 25(4), 1315–1324.
- [7] Liu D.C., B. Yang, F. Wang, Yu Q.C., Wang L., Dai Y.N. Research on the Removal of Impurities from Crude Nickel by Vacuum Distillation. *Physics Procedia*, 2012, 32, 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, 363, 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, 76, 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, 91, 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, 691, 914–918.
- [14] Materials Science and Technology. Eds. R.W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. Vol. 1. Structure of Solids. Ed. V. Gerold. VCH. Weinheim, 1993. 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*. ASM. Metals Park. OH. 1973. 847 p.
- [16] Dai Y., Yang B. *Vacuum Metallurgy for Non-Ferrous Metals and Materials*. Metallurgical industry Press, Beijing, 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, 86(9), 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, 417, 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, 442, 62–67.

[20] Zhao J.Y., Yang W., Nan C.B., Yang B., Liu, Xu B.-q. Kinetics of Pb evaporation from Pb-Sn liquid alloy in vacuum distillation. *Vacuum*, 2017, 141, 10–14.

[21] Kong L.-x., Xu J., Xu B.-q., Xu S., Yang B. Vapor-liquid phase equilibria of binary tin-antimony system in vacuum distillation: Experimental investigation and calculation. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 415, 176–183.

[22] Nan C.B., 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, 135, 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, 125, 209–214.

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

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

[26] Kong L.-x.-q., Yang B., Xu B., Li Y.-f., L. Li. 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, 23(8), 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, 121, 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, 101, 324-327.

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

[30] Баранов М.А. Сферическая симметрия электронных оболочек атомов и стабильность кристаллов. *Электронный физико-технический журнал*, 2006, 1, 34–48. [Baranov M.A. Spherical symmetry of electronic shells of atoms and the stability of the crystal. *Electronic physical-technical journal*, 2006, 1, 34-48 (in Russian)].