Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты). 2018 Том 20 № 1 с. 6–21
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-6-21

Обработка металлов
(технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov

Переработка сурьмянисто-оловянных концентратов вакуумной дистилляцией

Алексей Королев [1, a], *Геннадий Мальцев* [1, b, *], *Константин Тимофеев* [1, c], *Владимир Лобанов* [2, d]

[1] Акционерное общество «Уралэлектромедь», пр. Успенский, 1, г. Верхняя Пышма, 624091, Россия
[2] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия

[a] http://orcid.org/0000-0002-0338-9774, gennadymaltsev@mail.ru, [b] http://orcid.org/0000-0002-0750-0070, mgi@elem.ru,
[c] http://orcid.org/0000-0002-9525-6476, K.Timofeev@elem.ru, [d] http://orcid.org/0000-0001-6450-8434, lobanov-vl@yandex.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

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

История статьи:
Поступила: 22 декабря 2017
Рецензирование: 20 января 2018
Принята к печати: 08 февраля 2018
Доступно онлайн: 15 марта 2018

Ключевые слова:
Диаграмма
Модель
Вакуум
Сплав
Дистилляция
Олово
Сурьма
Разделение
Концентрат

АННОТАЦИЯ

Объект исследования: статья посвящена вопросу создания экологически безопасной, технологически эффективной и экономически выгодной высокопроизводительной комплексной схемы по переработке свинецсодержащих промпродуктов и отходов, в частности, концентрата сурьмянисто-оловянного (КСО), образующегося при контрольной фильтрации в химико-металлургическом цехе, с получением товарных моноэлементных продуктов сурьмы и олова. Для анализа поведения поликомпонентного сплава при переработке, обоснования величин давления и температуры процесса, прогнозирования состава продуктов и степени разделения металлов при высокотемпературной возгонке рассчитывают равновесные фазовые диаграммы *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), в частности, температура–состав «*T*–*x*». **Цель работы:** исследование влияния температуры и давления в системе на полноту извлечения и степень разделения сурьмы и олова из состава КСО. **Используемые методы и подходы:** при построении равновесных фазовых диаграмм *VLE* расчет коэффициентов активности компонентов Sb-Sn сплава выполнен с помощью объемной модели молекулярного взаимодействия *molecular interaction volume model* (*MIVM*). **Новизна:** получена новая информация о влиянии температуры и глубины вакуума на степень возгонки и разделения металлов из Sb–Sn композиций различного состава. **Основные результаты:** в интервале температур 823…1073 К рассчитаны давления насыщенного пара (Па) для Sn (0.00332.–81.193) · 10^{-6} и Sb (3.954–273.664). Высокие значения p^*_{Sb} / p^*_{Sn} = (118.976…0.337) · 10^7 и коэффициента разделения logβSb = 6.262…9.435 предполагают теоретическую возможность для разделения указанных металлов вакуумной дистилляцией, при этом сурьма концентрируется в составе возгонов ($\beta_{Sb} > 1$), а олово – в кубовом остатке. Содержание олова в газовой фазе, мольная доля (м.д.): y_{Sn} = (0.002…9498.3) · 10^{-4}, возрастает в интервале температуры 921…1878 К, давления 1,33…133 Па и количества металла (м.д.) в сплаве x_{Sn} = 0.9…0.9999. Согласно *MIVM* определены значения γ_{Sb} = 0.439...0.992 и γ_{Sn} = 0.433…0.992 для Sb–Sn сплава состава 0.1…0.9 в исследованном температурном диапазоне. Практическая значимость: равновесные диаграммы *VLE* используют на предварительных этапах проектирования оптимальных технологических режимов промышленных установок для вакуумной дистилляции, а также для обоснованного выбора температуры и давления возгонки с целью получении Sn- и Sb-содержащих продуктов заданного состава. Предложена принципиальная схема переработки КСО вакуумной дистилляцией.

Для цитирования: Переработка сурьмянисто-оловянных концентратов вакуумной дистилляцией / А.А. Королев, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев, В.Г. Лобанов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2018. – Т. 20, № 1. – С. 6–21. – doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-6-21.

Введение

При комплексной переработке концентратов сурьмянисто-оловянных (КСО) от рафинирования чернового свинца, содержащих соединения Sb–Sn (*i*–*j*), опробована вакуумная дистилляция, являющаяся высокопроизводительным и природосберегающим методом для выделения

***Адрес для переписки**
Мальцев Геннадий Иванович, д.т.н., с.н.с.
Акционерное общество «Уралэлектромедь»
пр. Успенский, 1,
624091, г. Верхняя Пышма, Россия
Тел.: 8 (922) 144-60-65, **e-mail:** mgi@elem.ru

индивидуальных компонентов из состава полиметаллических сплавов [1]. По сравнению с используемыми пирометаллургическими и электрохимическими технологиями она выгодно отличается низкой энергоемкостью, хорошей кинетикой, высокой экономичностью и безотходностью [2]. Теоретические возможности для разделения различных по природе компонентов сплавов методом возгонки можно прогнозировать путем выявления различия в давлении насыщенных паров чистых металлов (P^*) при одинаковой температуре, а также в величине коэффициентов разделения (β) для компонентов сплавов при их распределении между газовой и жидкой фазами [3]. Для расчета β предварительно требуется определить коэффициенты активности компонентов (γ_i, γ_j) в зависимости от температуры и состава сплава [4].

Агрегатное состояние компонентов бинарного металлического сплава *i-j* при вакуумной перегонке в зависимости от его состава (x), температуры (T) и давления (P) в исследуемой системе можно прогнозировать с помощью равновесных фазовых диаграмм «жидкость–газ» (*vapor liquid equilibrium – VLE*) «T–x» и «P–x», рассчитанных для бинарного сплава *i-j*, в частности Sb–Sn, с использованием *MIVM* (*molecular interaction volume model*) – молекулярной модели объемного взаимодействия [5]. При этом задействованы координационные числа (Z), молярные объемы (V_m) и потенциальные энергии парного взаимодействия (B) компонентов сплава [6].

Достоверные диаграммы *VLE* позволяют предварительно обосновать температуру и давление процесса возгонки, прогнозировать степень разделения металлов из состава исходного сплава [7]. Обычно фактическое определение количества и состава продуктов дистилляции из опытных образцов достаточно трудоемко и дорого. Поэтому теоретическое прогнозирование служит альтернативным и экономичным методом получения оперативных сведений о предполагаемом количественном и качественном составе получаемых продуктов при вакуумной перегонке многокомпонентных систем в составе возгонов (конденсатов) и кубовых остатков [8].

Цель работы – исследование влияния температуры и давления в системе на полноту извлечения и степень разделения сурьмы и олова из состава КСО, а также прогнозирование качественного и количественного состава фаз вакуумной возгонки Sb-Sn сплава посредством расчета равновесных диаграмм «жидкость–газ», учитывающих зависимость состава образующихся продуктов возгона от температуры (T-x), с применением *MIVM*.

Методика исследований

Объектом исследования служил концентрат сурьмяно-оловянный, мас.%: 51.45 Sb; 37.55 Sn; 2.16 S; 0.914 Ni; 0.21 As; 0.168 Fe; 0.033 Pb; 0.044 Bi; 438 г/т Ag; 6.3 г/т Au; 1.33 H_2O. С учетом наличия влаги в исходных образцах проведена предварительная сушка КСО с ловушкой для воды, охлаждаемой жидким азотом, при давлении 133…1333 Па и температуре 553…773 К в течение 3…8 ч. В опытах по дистилляции № 1–5, 11–18, 20, 21 использованы предварительно подготовленные образцы КСО; в № 6–9, 19 исходным материалом служили кубовые остатки № 5–8 и 18 соответственно; в № 10 исследования проводили с фракциями возгона-1 № 2–4; в № 22 исходный КСО перед возгонкой спекали при 1473 К для снижения механического пылеуноса с отходящими газами.

При исследованиях отгонки сурьмы из состава концентрата использовали две установки (рис. 1) с кварцевой пробиркой, алундовым тиглем или графитовой лодочкой (S = 75 см^2). Масса загрузки составляла 125…250 г. Кварцевая пробирка позволяет визуально наблюдать процесс отгонки сурьмы и олова. Эксперимент проводили согласно следующим операциям:

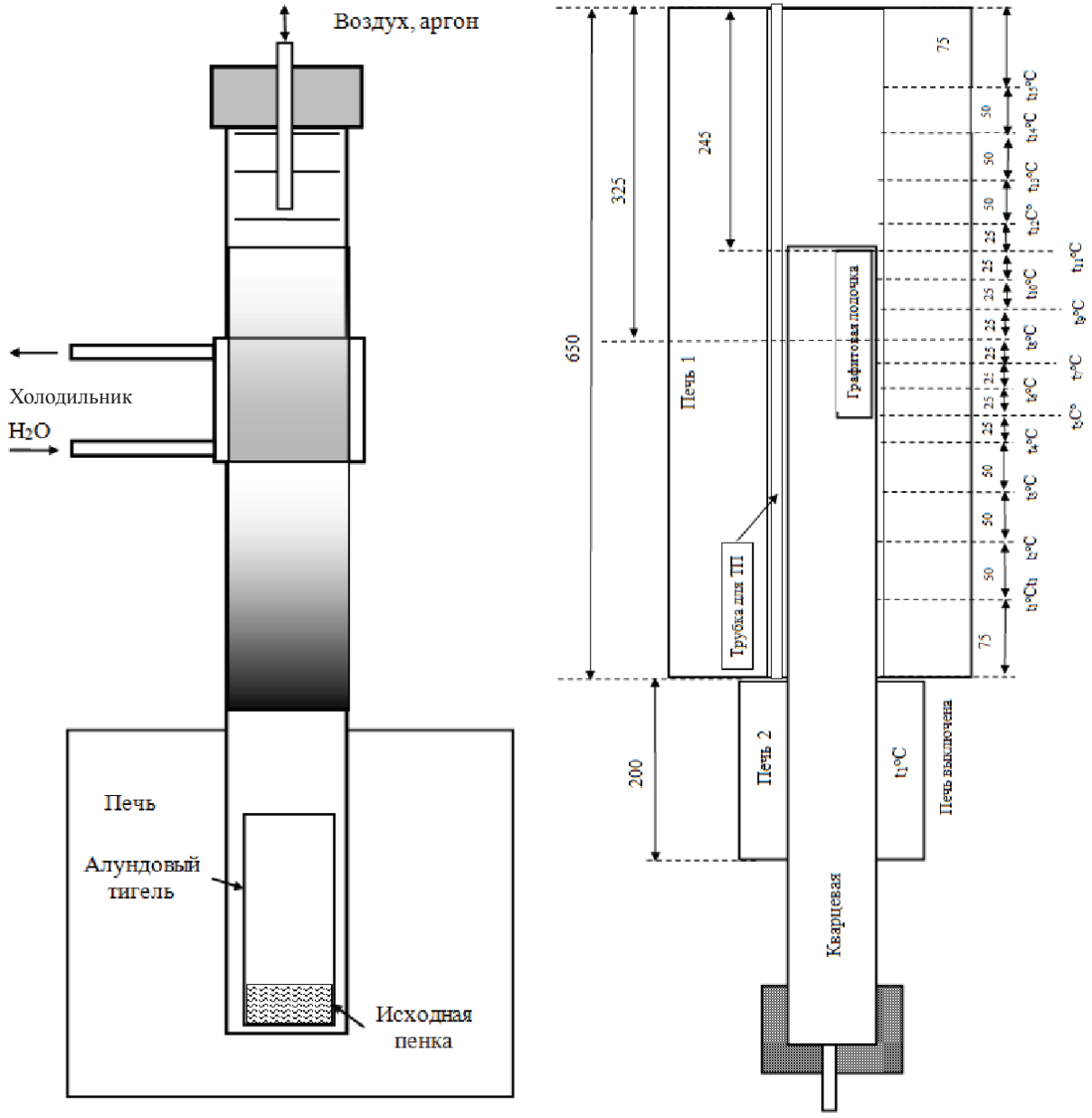
– тигель (лодочку) с разгоняемым сплавом помещали в кварцевую пробирку и проводили вакуумирование;

– в случае создания среды инертного газа запускали аргон и затем производили вакуумирование до нужного давления ($P = 1.1 \times 10^5$ Па):

– температура процесса определялась началом заметной конденсации испарившейся сурьмы, а продолжительность – по отгонке определенного количества олова;

– после определения убыли количества сплава корректировали последующую продолжительность возгонки;

– по окончании опыта проводили анализ возгонов *1–5* и кубового остатка (рис. 2) на атомно-абсорбционном аппарате «*GBC 933AB Plus*».



а *б*

Рис. 1. Схема установок по дистилляции металлических сплавов:
а – вертикальная односекционная; *б* – горизонтальная двухсекционная

*Fig.*1. The scheme of the installations for distillation of metal alloys:
а – single-section vertical; *б* – horizontal two-piece

Отмечено, что в процессе испарения большие направленные потоки возгонов приводят к захвату вещества исходной навески. При температурах свыше 1573 К возрастает коррозия элементов оборудования.

Во время эксперимента температуры в печи измеряли термопарой ППР 0/10 с непрерывной записью данных на компьютере. Было проведено определение рабочей температуры по длине горизонтальной установки для каждой из 15 рабочих зон (рис. 1, *б*). Давление в установке определяли вакуумметром Мерадат–ВИТ 14Т3/А с лампой ПМТ 6-3М-1, который позволяет осуществлять запись показаний на компьютере.

Расчет равновесных фазовых диаграмм *VLE* для бинарных и трехкомпонентных сплавов осуществляли по известным методикам [9–17] с использованием объемной модели молекулярного взаимодействия *MIVM* (*molecular interaction volume model*) и по ранее опубликованной работе [18].

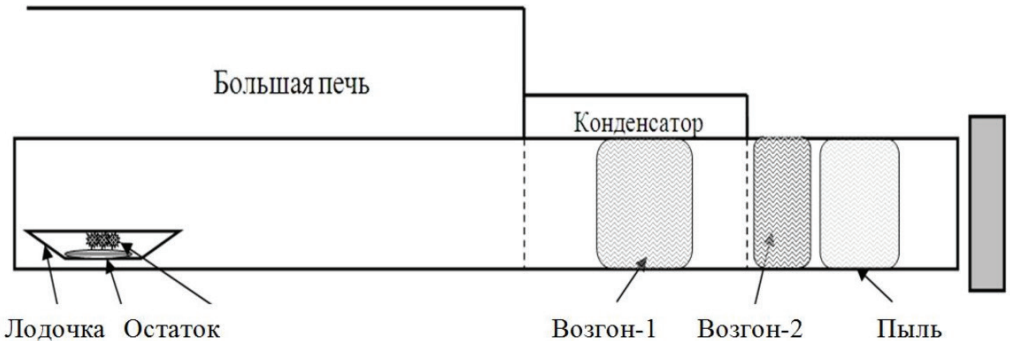


Рис. 2. Схема распределения продуктов перегонки КСО в установке

Fig. 2. The distribution scheme of the products of the concentrate antimony-tin distillation

Результаты и их обсуждение

Параметры для расчета сплава Sn–Sb приведены в табл. 1.

Сурьма обладает высоким давлением насыщенных паров и легко возгоняется, у олова этот показатель низкий, в результате чего оно концентрируется в кубовом остатке, что позволяет количественно разделить эти металлы методом вакуумной дистилляции (табл. 2).

Чтобы оценить разделение элементов *i* и *j* бинарного сплава *i–j* возгонкой используем рассчитанные коэффициенты активности (табл. 3) и коэффициент разделения β_i (табл. 4, рис. 1):

$$\beta_{Sb} = \frac{p^*_{Sb}\gamma_{Sb}}{p^*_{Sn}\gamma_{Sn}} \qquad (1)$$

Значения $\beta_{Sb} > 1$, поскольку содержание Sb в газовой фазе больше, чем в жидкой ($y_{Sb} >> x_{Sb}$); Sb концентрируется в газовой фазе, а Sn – в кубовом остатке ($x_{Sn} >> y_{Sn}$), что разделяет исходный сплав на сурьму и олово.

Коэффициент разделения сурьмы и олова возрастает ($\log\beta_{Sb}$ = 6.262…9.435) по мере снижения температуры процесса (1073…823 К) и доли олова (x_{Sn} = 0.9…0.1) в составе бинарного Sn–Sb сплава. Для Sn–Sb сплава содержание компонентов в возгонах определяется формулами [15–18]

$$y_{Sn} = \left[1 + \frac{p^*_{Sb}\gamma_{Sb}x_{Sb}}{p^*_{Sn}\gamma_{Sn}x_{Sn}}\right]^{-1},$$
$$y_{Sb} = \left[1 + \frac{p^*_{Sn}\gamma_{Sn}x_{Sn}}{p^*_{Sb}\gamma_{Sb}x_{Sb}}\right]^{-1}. \qquad (2)$$

При расчете «*T-x*» диаграммы бинарной системы *i–j* применили известную методику [19–21], подбирая для различных значений x_i определенную температуру, при которой сумма парциальных давлений компонентов сплава

Таблица 1

Table 1

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

Values of the parameters γ_i^∞, γ_j^∞, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, $V_{m\,(i,j)}$ Sn–Sb alloy

i–j сплав *i–j* alloy	*T*, К	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 Component	*A*	*B*	*C*	*D*	$V_m = f(T)$, см^3/моль		
Sn	–15 500	0	0	10.355	$17.0[1 + 0.87 \cdot 10^{-4}(T–505)]$		
Sb	–6500	0	0	8.495	$18.8[1 + 1.3 \cdot 10^{-4}(T–904)]$		

Таблица 2
Table 2

Рассчитанные давление и соотношение давления паров Sn и Sb
The calculated pressure and the ratio of the vapor pressure of Sn and Sb

T, К	p^*_{Sb}, Па	p^*_{Sn}, Па	p^*_{Sb} / p^*_{Sn}
823	3.954	$3.32 \cdot 10^{-9}$	$1.19 \cdot 10^{9}$
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
Table 3

Рассчитанные значения коэффициентов активности Sn и Sb в расплаве
The calculated values of the activity coefficients of Sn and Sb in the melt

T, К	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
Table 4

Рассчитанные значения коэффициента разделения Sn и Sb ($\log\beta_{Sb}$)
The calculated values of the separation coefficient of Sn and Sb ($\log\beta_{Sb}$)

x_{Sn}	823 К	873 К	923 К	973 К	1023 К	1073 К
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

становится равной внешнему давлению. При этом соответствующие величины γ_{Sn}, γ_{Sb}, p, p^*_{Sn} и p^*_{Sb} при исследованных температурах (табл. 3) подставляли в уравнения (3), (5), (6), приведенные в работе [18]. В результате получена «*T-x*» фазовая диаграмма для системы Sn–Sb (рис. 3 и табл. 5) [22–24], из которой следует, что при снижении давления разность температур кубового остатка и возгонов уменьшается и позволяет эффективно разделять Sn и Sb. Расчетом установлено, что с ростом остаточного содержания олова в составе полиметаллического сплава КСО (x_{Sn} = 0,9…0,9999), давления (1,33…133 Па) и температуры процесса (921…1878 К) количество трудновозгоняемого металла, переходящего в газовую фазу, увеличивается ($y_{Sn} = 2 \cdot 10^{-7}$…0,95). Отсюда при давлении ~1 Па и температуре не выше 1276 К в равновесной системе с макрокомпонентами сурьмой и оловом возможно получение дистилляцией Sb-конденсата, содержащего в качестве примеси не более ~1,2 мольный % Sn при содержании олова в остатке не более 99,9 мольный %. Для получения более чистого конденсата необходимо повысить содержание сурьмы в остатке (свыше 0,1 мольный %) или увеличить глубину вакуума (P < 1 Па) и соответственно снизить температуру возгонки (T < 276 К).

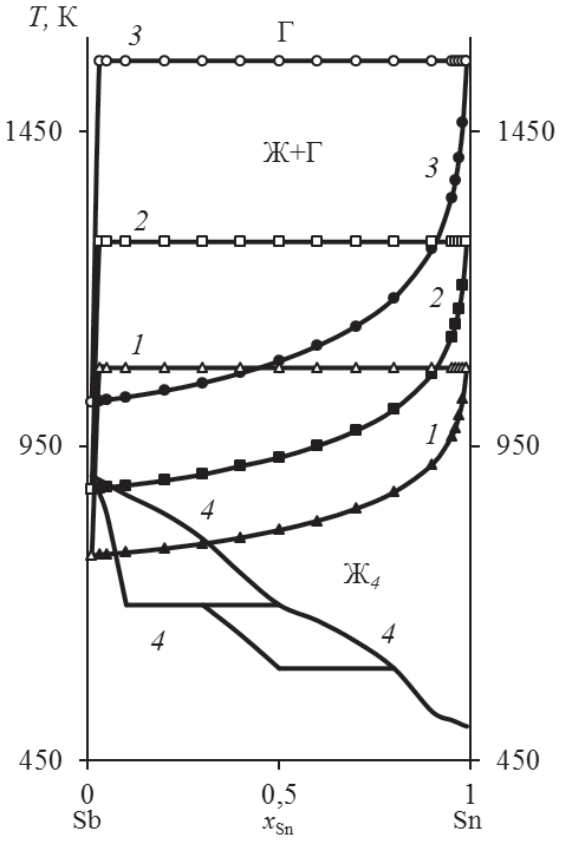


Рис. 3. Фазовые диаграммы «*T–x*» при *P*, Па:
1.33 (*1*); 13.33 (*2*); 133.3 (*3*); 98 000 (*4*) [25]

Fig. 3. Phase diagram "*T–x*" for *P*, Pa:
1.33 (*1*); is 13.3 (*2*); 133 (*3*); 98000 (*4*) [25]

Таблица 5
Table 5

Рассчитанные значения γ_{Sn}, γ_{Sb}, T_{liq}, y_{Sn} Sn–Sb сплава для «*T-x*» диаграмм
The calculated values of γ_{Sn}, γ_{Sb}, T_{liq}, y_{Sn} Sn–Sb alloy to "*P-x*" charts

P, Па	x_{Sn}	0.90	0.95	0.96	0.97	0.99	0.995	0.999	0.9999
1,33	T_{liq}, К	921.4	965.3	979.6	999.2	1075.3	1130	1276	1472
	γ_{Sn} γ_{Sb}	0.991 0.483	0.998 0.461	0.999 0.460	0.999 0.454	1.0 0.472	1.0 0.484	1.0 0.525	1.0 0.574
	$y_{Sn} \cdot 10^{-4}$	0.002	0.014	0.025	0.051	0.65	3.25	121.2	5025.9
13,3	T_{liq}, К	1065.6	1123.9	1143.2	1168,9	1275.3	1352	1542	1664
	γ_{Sn} γ_{Sb}	0.992 0.536	0.998 0.517	0.999 0.516	0.999 0.516	1.0 0.531	1.0 0.550	1.0 0.596	1.0 0.613
	$y_{Sn} \cdot 10^{-4}$	0.04	0.26	0.45	0.91	11.82	58.14	1509.5	8245.2
133	T_{liq}, К	1263.8	1345.2	1372.6	1409	1563	1667	1830	1878
	γ_{Sn} γ_{Sb}	0.993 0.592	0,998 0.578	0.999 0.578	0.999 0.581	1.0 0.601	1.0 0.617	1.0 0.650	1.0 0.648
	$y_{Sn} \cdot 10^{-4}$	0.83	4.85	8.33	16.47	204.2	852.8	5764.6	9498.3

В опытах № 1–9, 11–20 (табл. 6 и 7) прослеживается влияние температуры (T = 973…1373 К) и продолжительности процесса (τ = 1…24 ч) на степень извлечения металлов из состава КСО, %: 51,45 Sb; 37,55 Sn при постоянном давлении (13,3…133 Па). При P = 133 Па в интервале температур 973…1373 К возрастает переход в газовую фазу компонентов Sb/Sn в пределах, %: 1,25…83,6/2,04…22,5. При увеличении продолжительности возгонки на 3 ч из кубовых остатков № 5–8 состава, %: 49,84…57,96 Sb; 38,5…46,97 Sn, дополнительно испаряются Sb/Sn, %: 9,8…41,3/4,93…12,0. Для исходного КСО в интервале τ = 1…8 ч возрастает возгонка Sb/Sn, %: 31,8…83,6/10,5…41,8. Усредненный состав полученных продуктов дистилляции, Sb/Sn %: 87…92/5…10 – возгоны; 27…37/58…69 – остаток.

Таблица 6

Table 6

Параметры процессов разделения компонентов КСО

The parameters of the processes of the concentrate Sn-Sb components separation

№ п/п	Сырье, Среда / Raw materials, Medium	m, г	Продукт / Product	m, г / %	T, К	P, Па	τ, ч	Извлечено из материала, % / Extracted from material, %
1	КСО	150	Возгоны Остаток	28.5/19.0 121.5/81.0	1373	133	1	31.8 Sb; 10.5 Sn
2	КСО	120.39	Возгоны Остаток	43.8/36.4 76.59/63.6	1273	133	6	43.3 Sb; 14.4 Sn
3	КСО	108	Возгоны Остаток	51.77/47.9 56.23/52.1	1373	133	4	67.6 Sb; 22.5 Sn
4	КСО	115.72	Возгоны Остаток	36.73/31,7 78.99/68,3	1273	133	10	44.6 Sb; 10 Sn
5	КСО	125.4	Возгоны Остаток	4.13/3.3 121.27/96.7	973	133	2	1.25 Sb; 2.04 Sn
6	Остаток-5	119.66	Возгоны Остаток	12.53/10.5 107.13/89.5	1073	133	3	9.8 Sb; 4.93 Sn
7	Остаток-6	106.19	Возгоны Остаток	16.01/15.1 90.18/84.9	1173	133	3	16.8 Sb; 12.0 Sn
8	Остаток-7	88.39	Возгоны Остаток	9.28/10.5 79.11/89.5	1273	133	3	21.5 Sb; 0.3 Sn
9	Остаток-8	78.11	Возгоны Остаток	19.27/24.7 58.84/75.3	1373	133	3	41.3 Sb; 5.8 Sn
10	Возгон-1 № 2–4	95	Возгоны Остаток	90.74/95.52 4.26/4.48	1273	13.3	8	99.45 Sb; 62.9 Sn
11	КСО	121.68	Возгоны Остаток	83.34/68.49 38.34/31.51	1373	133	8	83.6 Sb; 41.8 Sn
12	КСО	112.71	Возгоны Остаток	69.13/61.33 43.58/38.67	1373	13.3	8	90.7 Sb; 13.6 Sn
13	КСО	116.65	Возгоны Остаток	61.15/61.33 55.5/47.58	1273	13.3	8	70.2 Sb; 18.7 Sn
14	КСО	121.98	Возгоны Остаток	72.01/59.03 49.97/40.97	1373	13.3	6	86.3 Sb; 13.5 Sn
15	КСО	114.59	Возгоны Остаток	57.92/50.55 56.67/49.45	1273	13.3	6	65.97 Sb; 16.63 Sn

Окончание табл. 6
Concluded table 6

№ п/п	Сырье, Среда / Raw materials, Medium	*m*, г	Продукт / Product	*m*, г / %	*T*, К	*P*, Па	τ, ч	Извлечено из материала, % / Extracted from material, %
16	КСО	117.87	Возгоны Остаток	68.67/58.26 49.20/41.74	1273	13.3	16	84.56 Sb; 13.64 Sn
17	КСО	123.55	Возгоны Остаток	41.73/33.78 81.82/66.22	1173	13.3	8	36.2 Sb; 14.01 Sn
18	КСО	118.02	Возгоны Остаток	38.53/32.65 79.49/67.35	1173	13.3	6	37.8 Sb; 12.0 Sn
19	Остаток-17	81.04	Возгоны Остаток	3.79/4.68 77.25/95.32	1173	13.3	8	35.44 Sb; 1.17 Sn
20	КСО	118.86	Возгоны Остаток	76.10/64.02 42.76/35.98	1373	13.3	24	96.35 Sb; 12.73 Sn
21	КСО	125.81	Возгоны Остаток	80.47/63.96 45.34/36.04	1373	1.33	8	92.08 Sb; 19.41 Sn
22	КСО (1473 *K*)	200.05	Возгоны Остаток	120.75/60.36 79.3/39.64	1373	1.33	8	93.26 Sb; 8.66 Sn

Таблица 7
Table 7

Состав продуктов (мас.%) разделения компонентов КСО

Composition of products (wt. %) of the concentrate Sn–Sb components separation

№ п/п	Продукт / Product	Sb	Sn	Ni	As	Fe
1	КСО	51.45	37.55	0.914	0.21	0.168
	Возгон-1	61.34	28.54	< 0.006	< 0.1	< 0.002
	Возгон-2	87.56	5.03	< 0.006	0.85	< 0.002
	Пыль	50.69	11.44	0.011	13.43	0.087
	Остаток	37.5	58.1	1.4	< 0.1	0.307
2	Возгон-1	86.83	9.70	< 0.006	0.21	0.002
	Возгон-2	90.47	5.42	< 0.006	1.30	0.012
	Пыль	50.99	21.62	0.046	17.44	0.234
	Остаток	45.8	50.6	1.6	0.11	0.38
3	Возгон-1	86.71	10.12	0.006	0.14	0.002
	Возгон-2	85.35	3.06	0.006	2.85	0.003
	Пыль	51.44	15.5	0.011	23.24	0.084
	Остаток	34.76	60.73	1.98	0.01	0.52
4	Возгон-1	82.42	13.03	0.009	0.17	0.002
	Возгон-2	90.29	4.99	0.011	0.46	0.002
	Пыль	42.12	4.53	0.011	45.52	0.024
	Остаток	41.79	54.95	1.67	0.12	0.39

Продолжение табл. 7
Continued table 6

№ п/п	Продукт / Product	Sb	Sn	Ni	As	Fe
5	Возгон-1	28.07	55.99	0.006	0.11	0.006
	Возгон-2	78.91	14.74	0.022	1.89	0.011
	Остаток	57.53	40.84	0.913	0.15	0.244
6	Остаток № 5	57.53	40.84	0.913	0.15	0.244
	Возгон-1	25.64	58.13	0.006	0.10	0.002
	Возгон-2	8.,5	11.77	0.006	0.10	0.008
	Остаток	5.96	38.5	0.941	0.10	0.19
7	Остаток № 6	5.96	38.5	0.941	0.10	0.19
	Возгон-1	37.73	48.97	0.005	0.23	0.001
	Возгон-2	90.26	3.49	0.005	2.56	0.001
	Остаток	56.72	40.8	1.13	0.20	0.31
8	Остаток № 7	56.72	40.8	1.13	0.20	0.31
	Возгон-1	98.16	0.43	0.005	0.43	0.001
	Возгон-2	95.35	1.41	0.005	2.84	0.001
	Остаток	49.84	46.97	1.39	0.05	0.27
9	Остаток № 8	49.84	46.97	1.39	0.05	0.27
	Возгон-1	99.35	0.01	0.005	0.43	0.001
	Возгон-2	95.48	0.22	0.005	4.07	0.019
	Остаток	38.87	58.72	1.46	0.05	0.467
10	Возгон-1 № 2-4	85.5	10.9	< 0.006	0.17	0.002
	Возгон-1	82.47	13.60	< 0.006	< 0.1	< 0.002
	Возгон-2	87.21	3.84	< 0.006	0.3	< 0.002
	Пыль	17.37	60.92	0.007	2.37	0.022
	Остаток	10.49	89.33	0.032	0.1	0.011
11	КСО	51.45	37.55	0.914	0.21	0.168
	Возгон-1	65.80	24.09	0.005	0.19	0.032
	Возгон-2	91.94	4.73	0.005	0.83	0.001
	Пыль	28.78	4.86	0.079	20.54	0.138
	Остаток	26.72	69.32	2.693	0.05	0.371
12	Возгон-1	85.94	8.63	0.023	0.105	< 0.006
	Возгон-2	77.56	2.26	< 0.03	< 0.03	< 0.006
	Пыль	29.03	1.71	< 0.03	0.12	0.048
	Остаток	12.41	83.94	< 0.03	< 0.03	2.275
13	Возгон-1	92.14	5.71	< 0.006	< 0.1	< 0.002
	Возгон-2	77.56	2.26	< 0.006	1.4	0.008
	Пыль	39.97	0.66	< 0.006	52.9	0.024
	Остаток	32.25	64.16	2.492	< 0.1	0.536
14	Возгон-1	88.82	9.33	< 0.006	< 0.1	0.001
	Возгон-2	80.58	0.98	< 0.006	3.1	0.002
	Пыль	45.09	0.49	< 0.006	43.9	0.014
	Остаток	17.26	79.30	2.522	< 0.1	0.771

Окончание табл. 7

Concluded table 6

№ п/п	Продукт / Product	Sb	Sn	Ni	As	Fe
15	Возгон-1	91.15	6.08	< 0.006	0.3	< 0.002
	Возгон-2	74.54	1.11	< 0.006	7.9	< 0.002
	Пыль	43.40	1.89	0.043	42.9	0.048
	Остаток	35.41	63.30	0.901	< 0.1	0.212
16	Возгон-1	89.33	8.68	< 0.006	0.29	< 0.002
	Возгон-2	77.27	2.69	< 0.006	7.4	< 0.002
	Остаток	19.03	77.69	2.235	< 0.1	0.470
17	Возгон-1	78.29	18.08	< 0.006	0.33	< 0.002
	Возгон-2	90.88	3.12	< 0.006	3.1	< 0.002
	Пыль	54.24	2.18	< 0.006	31.4	0.003
	Остаток	49.57	48.76	1.092	< 0.1	0.216
18	Возгон-1	71.76	22.98	< 0.006	0.27	< 0.002
	Возгон-2	80.66	2.37	< 0.006	8.5	< 0.002
	Пыль	56.98	3.30	< 0.006	28.3	0.014
	Остаток	47.51	49.06	1.593	0.1	0.186
19	Остаток № 17	49.57	48.76	1.092	< 0.1	0.216
	Возгон-1	99.21	0.33	< 0.006	0.3	< 0.002
	Пыль	91.34	1.30	< 0.006	5.5	0.008
	Остаток	38.98	58.69	1.769	<0.1	0.244
20	КСО	51.45	37.55	0.914	0.21	0.168
	Возгон-1	89.96	8.33	< 0.006	0.1	< 0.002
	Возгон-2	79.92	2.85	< 0.006	4.3	< 0.002
	Пыль	51.77	2.53	< 0.006	35.6	0.015
	Остаток	5.22	91.09	2.315	< 0.1	0.574
21	Возгон-1	82.64	12.39	< 0.006	0.1	< 0.002
	Возгон-2	81.56	2.22	< 0.006	2.9	< 0.002
	Пыль	51.92	1.58	< 0.006	35.1	0.005
	Остаток	11.31	83.97	2.641	< 0.1	0.601
22	КСО (1473 *K*)	58.02	38.04	1.104	0.3	0.088
	Возгон-1	46.75	52.16	< 0.006	< 0.1	0.002
	Возгон-2	92.10	6.31	< 0.006	0.3	< 0.002
	Пыль	74.60	2.60	< 0.006	12.9	0.009
	Остаток	9.86	87.65	2.132	< 0.1	0.189

При давлении 13,3 Па в интервале температур 1173…1373 К за период времени 8…24 ч переход в газовую фазу компонентов сурьмяно-оловянного сплава также возрастает, но в больших количествах, чем при P = 133 Па, а именно Sb/Sn, %: 36,2…96,35/12,0…18,7. При увеличении продолжительности возгонки на 8 ч из кубового остатка № 17 состава, %: 49,57 Sb; 48,76 Sn, дополнительно испаряется в основном сурьма (35,44 % Sb) и в меньшей степени олово (1,17 % Sn). Усредненный состав продуктов дистилляции Sb/Sn, %: 81…92/6…23 – возгоны; 5…50/49…91 – остаток. Вторичная дистилляция при температуре 1273 К в течение

8 ч богатой фракции возгонов-1 № 2–4 состава Sb/Sn, %: 85,5/10,9 позволила получить конденсат Sb/Sn, %: 87/12, близкий по составу к исходному продукту, и остаток Sb/Sn, %: 10,49/89,33.

При давлении 1,33 Па, температуре 1373 К и продолжительности возгонки 8 ч в газовую фазу переходят Sb/Sn, %: 92,08…93,26/8,66…9,41. Содержание в остатке Sb/Sn, %: 10…11/84…88.

Полученные экспериментальные данные в целом соответствуют показателям равновесной фазовой диаграммы *VLE* «жидкость–газ» для бинарного сплава Sb-Sn, рассчитанной по молекулярной модели объемного взаимодействия *MIVM* (см. рис. 3 и табл. 5). Например, в опыте № 20 при температуре 1373 К и давлении 13,3 Па в равновесных условиях содержание в кубовом остатке сурьмы и олова x_{Sb} = 0,0898 и x_{Sn} = 0,9102 соответственно.

Предложен способ переработки КСО вакуумной перегонкой с содержанием макрокомпонентов (10−90 мас.% Sb, Sn) (рис. 4). Исходный сурьмяно-оловянный концентрат (51,5 мас.% Sb, 37,5 мас.% Sn) может быть дистиллирован

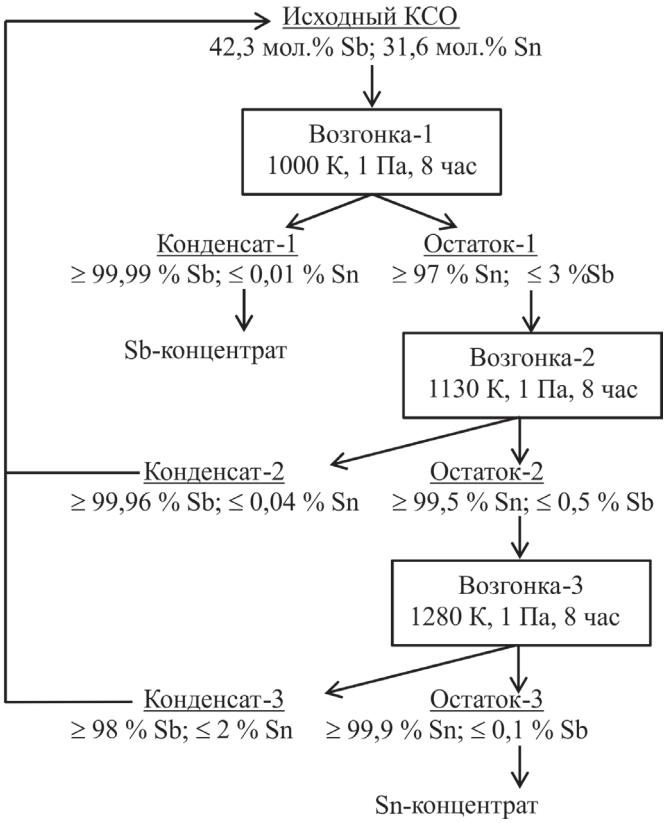


Рис. 4. Схема переработки сурьмяно-оловянных сплавов

Fig. 4. The scheme of processing of antimony-tin alloy

при температуре ~1000 К и давлении ~1 Па. В результате содержание сурьмы в чистых возгонах (Sb-концентрат) составляет не менее 99,99 мол.%, а оловосодержащий остаток (~97 мол.% Pb) подвергается двум последовательным возгонкам при 1130 и 1280 К, после чего количество рафинированного олова в кубовом остатке (Sn-концентрат) возрастает до 99,9 мол.%.

Выводы

1. Для бинарного сплава Sb-Sn в интервале температур 823…1073 К рассчитаны давления насыщенного пара (p*, Па) для Sb/Sn (3.954…273.664)/(0.00332…81.193) · 10^{-6}. Высокие значения соотношений p^*_{Sb}/p^*_{Sn} = = (118.976…0.337) · 10^7 и коэффициента разделения $\log\beta_{Sb}$ = 6.262…9.435 создают теоретические предпосылки для селективного выделения сурьмы в составе возгонов, когда сурьма обогащается в газовой фазе ($\beta_{Sb} > 1$), а олово – в жидкой ($\beta_{Sn} < 1$).

2. На основе объемной модели молекулярного взаимодействия *MIVM* в интервале температур 823…1073 К рассчитаны коэффициенты активности с отрицательными отклонениями от идеальности ($\gamma_{Me} \leq 1$) при содержании компонентов x_{Me} = 0,1…0,9 в Sb–Sn сплаве: $\gamma_{Sb/Sn}$ = = (0.439…0.992)/(0.433…0.992).

3. Анализ «T–x» диаграммы Sb–Sn сплава показывает, что содержание менее летучего компонента (олово) в газовой фазе y_{Sn} = = (0.002…9498.3) · 10^{-4} возрастает при увеличении его содержания в сплаве (x_{Sn} = 0,9…0,9999) и росте равновесной температуры «расплав–газ» T_{liq} = 921…1878 К с повышением давления P = 1,33…133 Па в системе.

4. Полученные экспериментальные данные по возгонке КСО в целом соответствуют показателям равновесной фазовой диаграммы *VLE* «жидкость–газ» для бинарного сплава Sb–Sn, рассчитанной по молекулярной модели объемного взаимодействия *MIVM*.

5. Предложен способ переработки КСО вакуумной перегонкой, предусматривающий первичную дистилляцию Sb–Sn сплава при температуре ~1000 К и давлении ~1 Па с получением сурьмянистого концентрата (99, 99 мол.% Sb) и двукратной возгонкой остатка при температуре 1130 и 1280 К с образованием оловянного концентрата (99, 9 мол.% Sb).

Список литературы

1. *Berman A.* Total pressure measurements in vacuum technology. – 1st ed. – New York: Academic Press, 1985. – 412 p. – ISBN 9781483273792.
2. *Winkler O., Bakish R.* Vacuum metallurgy. – Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1971. – 906 p. – ISBN-10: 0444408576. – ISBN-13: 978-0444408570.
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. – doi: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7.
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. – doi: 10.1016/j.vacuum.2014.07.013.
5. *Dai Y.N.* Vacuum metallurgy of nonferrous metals. – Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009. – P. 72.
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. – doi: 10.1016/S1003-6326(15)63730-X.
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. – doi: 10.1016/j.phpro.2012.03.570.
8. *Dai Y.N., Yang B.* Non-ferrous metals and vacuum metallurgy. – Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. – P. 40.
9. *Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M.* Introduction to chemical engineering thermodynamics. – 6th ed. – New York: McGraw-Hill, 2001. – 749 p. – ISBN-10: 0000053759. – ISBN-13: 978-0000053756.
10. *Tao D.P.* A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys // Thermochimica Acta. – 2000. – Vol. 363, iss. 1–2. – P. 105–113. – doi: 10.1016/S0040-6031(00)00603-1.
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 // Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 76. – P. 8–15. – doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.139.
12. Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements / J.M. Newhouse, S. Poizeau, H. Kim, B.L. Spatocco, D.R. Sadoway // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 91. – P. 293–301. – doi: 10.1016/j.electacta.2012.11.063.
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. – doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.227.
14. Materials science and technology: a comprehensive treatment. Vol. 1. Structure of solids / ed. by V. Gerold. – Weinheim: VCH, 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. – Metals Park, OH: American Society for Metals, 1973. – 1435 p.
16. *Dai Y., Yang B.* Vacuum metallurgy for nonferrous metals and materials. – Beijing: Metallurgical industry Press, 2000. – 124 p. (In Chinese).
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. – doi: 10.1016/j.vacuum.2011.11.017.
18. *Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И.* Равновесные системы «газ–жидкость» для сплава Sb-Ag при вакуумной дистилляции // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2017. – № 4 (77). – С. 68–83. – doi: 10.17212/1994-6309-2017-4-68-83.
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. – doi: 10.1016/j.fluid.2017.03.016.
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. – doi: 10.1016/j.vacuum.2017.03.004.
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. – doi: 10.1016/j.fluid.2016.02.012.
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. – doi: 10.1016/j.vacuum.2016.10.035.
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, B. Xu, L. Kong, D. Liu, Y. Dai // Vacuum. – 2016. – Vol. 125. – P. 209–214. – doi: 10.1016/j.vacuum.2016.01.004.

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. – doi: 10.1016/j.fluid.2015.07.043.

25. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3 т. Т. 1: справочник / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с. – ISBN 5-217-02688-X.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2018 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science. 2018 vol. 20 no. 1 pp. 6–21
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-6-21

Obrabotka metallov -
Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov

Processing of Antimony-tin Concentrates by Vacuum Distillation

Alexey Korolev [1, a], *Gennady Maltsev* [1, b, *], *Konstantin Timofeev* [1, c], *Vladimir Lobanov* [2, d]

[1] JSC "Uralelektromed", 1 Prospect Uspensky, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russian Federation
[2] Ural Federal University, 19 Mira st., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

[a] http://orcid.org/0000-0002-0338-9774, gennadymaltsev@mail.ru, [b] http://orcid.org/0000-0002-0750-0070, mgi@elem.ru,
[c] http://orcid.org/0000-0002-9525-6476, K.Timofeev@elem.ru, [d] http://orcid.org/0000-0001-6450-8434, lobanov-vl@yandex.ru

ARTICLE INFO

Article history:
Received: 22 December 2017
Revised: 20 January 2018
Accepted: 08 February 2018
Available online: 15 March 2018

Keywords:
Diagram
Model
Vacuum
Alloy
Distillation
Tin
Antimony
Separation
Concentrate

ABSTRACT

Object of research: the paper is devoted to the creation of environmentally friendly, technologically efficient and cost-effective high-performance integrated circuits for the processing of concentrate antimony-tin (*CAT*) generated in the control filtering in the chemical and metallurgical shop, with commercial production of single-element products of antimony and tin. To analyze the behavior of multicomponent alloy in the processing, study of values of pressure and temperature, prediction of product composition and degree of separation of the metals during the high temperature sublimation the equilibrium phase diagrams *VLE* (vapor liquid equilibrium), in particular, the temperature–composition "*T*–*x*" are calculated. Objective: to study the influence of temperature and pressure in the system on the completeness of extraction and the degree of separation of antimony and tin from the *CAT*. **Methods and approaches:** in constructing the equilibrium phase diagrams *VLE* calculation of the activity coefficients of the components of the Sb-Sn alloy was performed using three-dimensional model of molecular interaction volume model (*MIVM*). **Novelty:** provide new information on the influence of temperature and vacuum depth on the degree of sublimation and separation of metals from Sb-Sn compositions of different composition. **Main results:** in the temperature range 823...1073 K the saturated vapor pressure (Pa) Sn (0.00332...81.193) · 10^{-6} and Sb (3.954...273.664) are calculated. High values of P^*_{Sb} / P^*_{Sn} = (118.976...0.337) · 10^7 and the separation factor logβSb = 6.262...9.435 assume the theoretical possibility to separate these components by vacuum distillation, while the antimony is concentrated in the composition of the sublimates (βSb > 1), and tin – the distillation residue. The tin content in the gas phase, the mole fraction (m. f.): y_{Sn} = (0.002...9498.3) · 10^{-4}, increases in the temperature interval of 921–1878 K, pressure of 1.33...133 Pa and the amount of metal (m. f.) in the alloy x_{Sn} = 0.9...0.9999. According to the values of the MIVM γ_{Sb} = 0.439...0.992 and γ_{Sn} = 0.433...0.992 for Sb–Sn alloy composition of 0.1...0.9 in the studied temperature range. **Practical relevance:** the equilibrium diagrams VLE are used in the preliminary stages of designing optimal technological regimes of industrial installations for vacuum distillation and for a reasonable choice of temperature and pressure of sublimation with the goal of obtaining Sn- and Sb-containing products of a given composition. The concept of CAT refining vacuum distillation is proposed.

For citation: Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G. Processing of antimony-tin concentrates by vacuum distillation. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 6–21. doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.1-6-21. (In Russian).

*** Corresponding author**
Maltsev Gennady I., D.Sc. (Engineering), Associate Professor
JSC "Uralelektromed",
1 Prospect Uspensky,
624091, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation
Tel.: 8 (922) 144-60-65, **e-mail:** mgi@elem.ru

References

1. Berman A. *Total pressure measurements in vacuum technology*. 1st ed. New York, Academic Press, 1985. 412 p. ISBN 9781483273792.

2. Winkler O., Bakish R. *Vacuum metallurgy*. Amsterdam, Elsevier Science Ltd., 1971. 906 p. ISBN-10: 0444408576. ISBN-13: 978-0444408570.

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, pp. 1822–1831. doi: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7.

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. doi: 10.1016/j.vacuum.2014.07.013.

5. Dai Y.N. *Vacuum metallurgy of nonferrous metals*. Beijing, Metallurgical Industry Press, 2009, p 72.

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. doi: 10.1016/S1003-6326(15)63730-X.

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. doi: 10.1016/j.phpro.2012.03.570.

8. Dai Y.N., Yang B. *Non-ferrous metals and vacuum metallurgy.* Beijing, Metallurgical Industry Press, 2000, p. 40.

9. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 6th ed. New York, McGraw-Hill, 2001. 749 p. ISBN-10: 0000053759, ISBN-13: 978-0000053756.

10. Tao D.P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys. *Thermochimica Acta*, 2000, vol. 363, iss. 1–2, pp. 105–113. doi: 10.1016/S0040-6031(00)00603-1.

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. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 76, pp. 8–15. doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.139.

12. Newhouse J.M., Poizeau S., Kim H., Spatocco B.L., Sadoway D.R. Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 91, pp. 293–301. doi: 10.1016/j.electacta.2012.11.063.

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. doi: 10.1016/ j.jallcom.2016.08.227.

14. Gerold V., ed. *Materials science and technology: a comprehensive treatment*. Vol. 1. *Structure of solids*. Weinheim, VCH, 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*. 1st ed. Metals Park, OH, American Society for Metals, 1973. 1435 p.

16. Dai Y., Yang B. *Vacuum metallurgy for non-ferrous metals and materials*. Beijing, Metallurgical industry Press, 2000. 124 p. (In Chinese).

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. doi:10.1016/j.vacuum.2011.11.017.

18. Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. Ravnovesnye sistemy "gaz–zhidkost'" dlya splava Sb-Ag pri vakuumnoi distillyatsii [The equilibrium of the system "gas–liquid" for alloy Sb-Ag under vacuum distillation]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2017. no. 4 (77), pp. 68–83. doi: 10.17212/1994-6309-2017-4-68-83.

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. doi: 10.1016/j.fluid.2017.03.016.

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. 141, pp. 10–14. doi: 10.1016/j.vacuum.2017.03.004.

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, vol. 415, pp. 176–183. doi: 10.1016/j.fluid.2016.02.012.

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, vol. 135, pp. 109–114. doi: 10.1016/j.vacuum.2016.10.035.

23. Song B., Xu N., Jiang W., Yang B., Chen X., Xu B., Kong L., Liu D., Dai Y. Study on azeotropic point of Pb–Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation. *Vacuum*, 2016, vol. 125, pp. 209–214. doi: 10.1016/j.vacuum.2016.01.004.

24. Zhang C., Jiang W.L., Yang B., 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, vol. 405, pp. 68–72. doi: 10.1016/j.fluid.2015.07.043.

25. Lyakishev N.P., ed. *Diagrammy sostoyaniya dvoinykh metallicheskikh sistem*. V 3 t. T. 1 [Phase diagrams of binary metallic systems. In 3 vol. Vol. 1]. Reference book. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996. 992 p. ISBN 5-217-02688-X.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2018 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).