

УДК 661.85.847:661.887:669.053.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ Pb–Bi СПЛАВА ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2020 г. А. А. Королев^{a, b}, К. Л. Тимофеев^{a, b}, Г. И. Мальцев^{a, b, *}^aАкционерное общество “Уралэлектромедь”, Верхняя Пышма, Россия^bНегосударственное частное образовательное учреждение высшего образования
“Технический университет УГМК”, Верхняя Пышма, Россия

*e-mail: mgi@elem.ru

Поступила в редакцию 06.09.2019 г.

После доработки 15.10.2019 г.

Принята к публикации 29.10.2019 г.

При обезвисмучивании свинца образуется Pb–Bi продукт, требующий комплексной переработки, с получением товарных моноэлементных материалов. Одним из возможных способов переработки является вакуумная перегонка, считающаяся одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов. Для предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов при вакуумной перегонке используют фазовые диаграммы. Цель работы состоит в расчете равновесных состояний “газ–жидкость” *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), включая зависимости состава фаз от температуры (*T–x*) при заданном давлении для бинарных сплавов Pb–Bi при вакуумной перегонке на основе моделей *MIVM* (*molecular interaction volume model*) и упрощенной – *SMIVM* (*simple molecular interaction volume model*), включающей меньшее число изменяющихся параметров системы, в частности, при фиксированных значениях координационных чисел Z_i и молекулярного объема V_{mi} компонентов сплавов. В результате подтверждена адекватность модели *SMIVM* в используемом расчетном методе. На фазовых диаграммах *VLE* кривые паровой и жидкой фаз расположены достаточно близко друг к другу, потому что разница между температурами кипения Bi (1837 К) и Pb (2022 К) составляет всего 185 К. Исходя из *T–x* и *P–x* диаграмм, даже при небольшом исходном содержании свинца (1–10 мол. % Pb) в составе Pb–Bi сплава в Bi-конденсат переходит 36–51% свинца при заданном давлении 13.3–1330 Па и температуре 1093–1418 К или при фиксированных значениях температуры 1073–1473 К и давлении 8–2600 Па. Следовательно, качественно разделить сплав Pb–Bi обычной дистилляцией или фракционированием в одну стадию не представляется возможным, поскольку Pb и Bi испаряются практически одновременно в газовую фазу при нагревании сплава в вакууме. Для эффективного разделения Pb–Bi сплава должен использоваться процесс подобный ректификации, осуществляемый в вакуумных аппаратах с вертикальной насадкой, состоящей из большого числа испарительных тарелей, и градиентом температур по высоте. Жидкая фаза сплава, подаваемая на верхнюю тарель с минимально заданной предварительно обоснованной температурой, по мере продвижения вниз и увеличения температуры расплава будет обогащаться трудно возгоняемым компонентом сплава, а движущаяся ей навстречу газовая фаза – легко возгоняемым металлом, который конденсируется в составе возгона в верхнем сегменте насадки.

Ключевые слова: свинец, висмут, равновесная фазовая диаграмма, вакуумная дистилляция, обычная и упрощенная молекулярные объемные модели взаимодействия

DOI: 10.31857/S0235010620030056

ВВЕДЕНИЕ

На металлургических предприятиях производят большое количество сплавов на основе свинца, которые представляют интерес для их разделения и повторного использования [1]. Поскольку свинец широко используют для изготовления батарей, сплавов и средств защиты от радиоактивного рентгеновского излучения, то эффективное извлечение и повторное использование свинца и других сопутствующих металлов является актуальной задачей. Также в производстве тяжелых металлов при обезвистмучивании свинца образуются Pb–Bi-дроссы, при переплавке которых (осуществляемой обычно в котлах при 450–600°C под слоем щелочного или солевого флюса) получают висмутистый свинец с содержанием 5–20% висмута [2]. Вакуумная дистилляция признана передовой технологией [3], используемой для разделения компонентов различных отработанных сплавов вследствие короткой продолжительности процесса, низкого энергопотребления и отсутствия электрического потенциала (в отличие от других традиционных методов плавки, таких как пиро- и электро-рафинирование. Равновесие “газ–жидкость” (*VLE*) описывает распределение химического вещества между газовой и жидкой фазами, поэтому адекватные данные *VLE* имеют важное значение для проектирования и эксплуатации различных процессов, в частности для вакуумной перегонки отработанных сплавов. На протяжении десятилетий большое число исследований в химической технологии было посвящено экспериментальному определению данных *VLE* для бинарных и многокомпонентных систем в силу их важного практического использования. Однако выявление параметров для различных сплавов оказалось достаточно трудоемким вследствие высоких температур, низкого давления в системе и особых характеристик паров металлов, таких как плохая текучесть и сильная адгезивность. Альтернативным, более удобным и экономичным вариантом является модельное прогнозирование данных для *VLE* различных сплавов.

Для расчета параметров *VLE* обычно используют уравнения коэффициентов активности согласно объемной модели молекулярного взаимодействия (*MIVM*), которая считается одной из наиболее адекватных для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных растворных систем с использованием только обычных физических количеств чистых жидких металлов и связанная с ними активность бинарных коэффициентов для бесконечно разбавленных систем [4, 5]. В ряде предыдущих исследований [6–9] *MIVM* использовали для прогнозирования термодинамических свойств сплавов, с констатацией их надежности для различных цветных металлов – компонентов сплавов. Поскольку процесс расчета *MIVM* является относительно сложным, особенно расчет первых координационных чисел Z_i и молекулярного объема V_{mi} компонентов сплавов, использовали метод прогнозирования, включающий меньшее число параметров системы, так называемый упрощенный *MIVM* или *SMIVM*. Таким образом, в данной работе активность компонентов сплавов Pb–Bi и фазовые диаграммы *VLE* были рассчитаны с использованием двух моделей – *MIVM* и *SMIVM*. Основной целью настоящего исследования является подтверждение адекватности модели *SMIVM* ранее использованной модели *MIVM* в расчетном методе, который позволит достаточно точно и быстро определять *VLE* при вакуумной перегонке. Фазовые диаграммы *VLE*, полученные в этом исследовании, обеспечивают интуитивно понятный и простой способ прогнозирования распределения компонентов Pb–Bi сплавов между фазами, в зависимости от состава изделий, температуры и давления в системе вакуумной перегонки. Оптимальные параметры процесса можно оперативно получить из *VLE* фазовых диаграмм.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет VLE

Летучесть (фугитивность) каждого компонента в газовой и жидкой фазах равны, когда система достигает равновесия. Соотношение общего равновесия для *VLE* может быть выражено следующим образом [10]:

$$\hat{\phi}_i(y_i p) = \phi_i^{\text{sat}}(x_i \gamma_i) \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right], \quad (1)$$

где $\hat{\phi}_i$ и ϕ_i^{sat} – коэффициенты летучести (фугитивности) *i*-компонента в газовой фазе и при давлении насыщенного пара; x_i и y_i – молярные доли жидкой и газовой фазы *i*-компонента; p и T – общее давление и температура в равновесной системе; γ_i – коэффициент активности в жидкой фазе; p_i^{sat} – давление насыщенного пара чистого *i*-компонента при температуре T ; V_i^L – молярный объем жидкости; R – универсальная газовая постоянная.

При низком давлении ($p \leq 1330$ Па), используемом в данном исследовании, коэффициент Поинтинга $\exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \approx 1$. В добавлении, газовая фаза может рассматриваться как идеальный газ и зависимостью фугитивности жидкой фазы от давления можно пренебречь. Уравнение (1) может быть выражено следующим образом:

$$y_i p = x_i \gamma_i p_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (2)$$

Если жидкая смесь идеальна, то по закону Рауля $\gamma_i = 1$. Для бинарного сплава *i–j*:

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

$$p = p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + p_j^{\text{sat}} \gamma_j x_j = p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + p_j^{\text{sat}} \gamma_j (1 - x_i). \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (4) можно выразить x_i и y_i , как:

$$x_i = \frac{P - P_j^{\text{sat}} \gamma_j}{P_i^{\text{sat}} \gamma_i - P_j^{\text{sat}} \gamma_j}, \quad y_i = \frac{P_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i}{P}. \quad (5)$$

Упрощенный MIVM (SMIVM)

MIVM считается одной из наиболее удобных и надежных моделей [11–13]. Однако, до сих пор ее практическое применение было затруднено из-за сложного процесса расчета координационных чисел (Z) и отсутствия молярных объемов в жидком состоянии (V_i^L) некоторых компонентов (например, С, Та, V_2O_5 , Cu_2S , $CaSiO_3$). Упрощение *MIVM* достигнуто путем придания обоим Z_i и Z_j значений, равных 10, и заменой молярного объема *i*-компонента в жидком состоянии на его молярный объем в твердом состоянии (V_i) [14, 15].

При расчете *VLE* коэффициент активности компонента в жидкой фазе является существенным параметром. Согласно *MIVM*, молярный избыток энергии Гиббса G_m^E жидкой смеси i – j может быть выражена как [16, 17]:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln \left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) + x_j \ln \left(\frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) - \frac{x_i x_j}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right), \quad (6)$$

где x_i и x_j – молярные доли i - и j -компонентов; Z_i и Z_j – первые координационные числа, V_{mi} и V_{mj} – молярные объемы i - и j -компонентов в жидкой фазе; B_{ij} и B_{ji} – параметры потенциальной энергии парного взаимодействия (ур. (7)); R – универсальная газовая постоянная.

$$B_{ij} = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{kT} \right) \right], \quad B_{ji} = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{kT} \right) \right], \quad (7)$$

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

Координационное число определяли следующим образом [18]:

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2}\pi}{3} \left(\frac{r_{mi}^3 - r_{oi}^3}{r_{mi} - r_{oi}} \right) \rho_i r_{mi} \exp \left(\frac{\Delta H_{mi} (T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right), \quad (8)$$

где $\rho_i = N_i/V_i = 0.6022$ – 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; $r_{oi} = 0.918 d_{\text{covi}}$ – доля атомного ковалентного диаметра (d_{covi}); $r_{mi} = \sigma_i$, где σ_i – атомный диаметр.

Для бинарной смеси i – j , с помощью термодинамического соотношения $(\partial G_m^E / \partial x_i) T, p, x_j \neq i$, коэффициенты активности i - и j -компонентов могут быть получены из уравнения (6), соответственно, как:

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

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

Необходимые двоичные параметры B_{ij} и B_{ji} могут быть рассчитаны из уравнений (10) и (11) с помощью метода Ньютона–Рафсона, если коэффициенты активности бесконечного разбавления, а именно: γ_i^∞ и γ_j^∞ бинарных жидких сплавов и соответствующие параметры их компонентов, например, V_{mi} и Z_i доступны.

Значения B_{ij} и B_{ji} при любой температуре могут быть рассчитаны из уравнения (11) предполагая, что $-\left(\frac{\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}}{k}\right)$ и $-\left(\frac{\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}}{k}\right)$ в уравнении (7) не зависят от температуры:

$$B_{ij(2)} = (B_{ij(1)})^{T(1)/T(2)}; \quad B_{ji(2)} = (B_{ji(1)})^{T(1)/T(2)}. \quad (11)$$

Координационное число Z_i жидких металлов может быть рассчитано из уравнения (8), однако, это несколько сложнее, поскольку ряда параметров, включая молекулярные объемы для некоторых компонентов, нет в литературе. Следовательно, упрощение *MIVM* необходимо для расширения области его применения, поскольку метод прогнозирования, включающий только некоторые параметры, является очень нужным.

Фактически, в решеточной теории растворов Z имеет одно и то же постоянное значение между 6 и 12. Кроме того, $Z \approx 10$ для типичных жидкостей в обычных условиях [11, 15, 17, 19]. Установлено, что разница между координационными числами компонентов незначительно влияет на точность прогнозирования *MIVM* [11]. Однако лучшие результаты получены, когда Z близко к 10. Таким образом, в целях упрощения *MIVM* значения Z_i и Z_j могут быть равны 10. Кроме того, молярный объем i -компонента в жидком состоянии V_{mi} может быть заменен его молярным объемом в твердом состоянии V_i [11, 12], поскольку разность плотностей для вещества между жидким и твердым состояниями небольшая, то уравнение (7) можно упростить:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln \left(\frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) + x_j \ln \left(\frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - 5x_i x_j \left(\frac{B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right). \quad (12)$$

Уравнения (9) и (10) также можно упростить до (13) и (14):

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \left(\frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) - \left(\frac{x_i V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} + \frac{x_j V_i B_{ij}}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - 5x_j^2 \left(\frac{B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right), \quad (13)$$

$$\ln \gamma_j = 1 + \ln \left(\frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - \left(\frac{x_j V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} + \frac{x_i V_j B_{ji}}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) - 5x_i^2 \left(\frac{B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right). \quad (14)$$

Уравнения (13), (14) *SMIVM* не содержат координационного числа чистого компонента, что делает ее более удобной, по сравнению с *MIVM*.

Давление насыщенных паров

Давление насыщенных паров чистых компонентов, необходимое для расчета *VLE*, может быть получено следующим образом [3–5]:

$$\lg p^{\text{sat}} = AT^{-1} + B \lg T + CT + D, \quad (15)$$

где p^{sat} – давление насыщенных паров чистого компонента в Па; T – абсолютное значение температуры в Кельвинах; коэффициенты A – D являются константами испарения (табл. 1) [20].

Для проверки адекватности расчетных значений содержания компонентов сплавов в жидкой и газовой фазах, полученных по модели *SMIVM* сравнили их с данными, по-

Таблица 1. Значения $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, p_i^{\text{sat}}, p_j^{\text{sat}}, Z_{i,j}, V_{i,j}$ сплава Pb–Bi

Металл	T, K	$\gamma_{\text{Pb}}^\infty$	$\gamma_{\text{Bi}}^\infty$	$Z_{\text{Pb, Bi}}$	$B_{\text{Pb–Bi}}$	$B_{\text{Bi–Pb}}$
	650	0.331	0.421	10.0	1.3185	0.8602
	A	B	C	D	$V_{i,j} \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$	
Pb	–10130	–0.985	–	13.28	18.17	
Bi	–10400	–1.26	–	14.47	21.30	

лученными по модели *MIVM*. Для этого были вычислены показания среднего относительного отклонения (S_i) и среднего квадратичного отклонения (S_i^*):

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x(y)_{i,SMIVM} - x(y)_{i,MIVM}}{x(y)_{i,SMIVM}} \right| \cdot 100 \%, \quad (16)$$

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [x(y)_{i,SMIVM} - x(y)_{i,MIVM}]^2 \right]^{0.5}, \quad (17)$$

где $x(y)_{i,SMIVM}$ и $x(y)_{i,MIVM}$ – значения содержания i -компонента в жидкой (x) и газовой (y) фазах, рассчитанные по моделям *SMIVM* и *MIVM*; n – количество рассчитанных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активность

Для проверки адекватности *SMIVM* и представительности расчета, значения активности компонентов бинарной системы Pb–Bi в жидком сплаве были рассчитаны с использованием как *SMIVM*, так и *MIVM*.

Для бесконечно разбавленных растворов коэффициенты активности $\gamma_{\text{Pb}}^\infty$ и $\gamma_{\text{Bi}}^\infty$ сплава Pb–Bi приведены в табл. 1. Бинарные параметры B_{ji} и B_{ij} рассчитаны из уравнений (13) и (14) по методу Ньютона–Рафсона с использованием значений $\gamma_{\text{Pb}}^\infty$ и $\gamma_{\text{Bi}}^\infty$ (табл. 1). Подставляя параметры B_{ij}, B_{ji}, V_i и V_j в уравнения (13) и (14), можно определить активность компонентов сплава Pb–Bi. Точное определение коэффициентов активности имеет важное значение для прогнозирования *VLE*, расчетные значения активности по модели *SMIVM* и соответствующие данные, полученные по модели *MIVM*, для сравнения приведены на рис. 1.

Рисунок 1 показывает, что рассчитанные по моделям *MIVM* и *SMIVM* результаты находятся в хорошем согласии, подтверждающем, что упрощение *MIVM* обосновано и рассчитанные активности компонентов сплавов на основе Pb с использованием *SMIVM* надежны. По уравнениям (18) и (19) были рассчитаны средние отклонения: относительные (S) и стандартные (S^*), для значений, полученных с помощью моделей *MIVM* и *SMIVM*, для их точной проверки и сравнения (табл. 2).

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{a_{i,SMIVM} - a_{i,MIVM}}{a_{i,SMIVM}} \right| \cdot 100\%, \quad (18)$$

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [a_{i,SMIVM} - a_{i,MIVM}]^2 \right]^{0.5}, \quad (19)$$

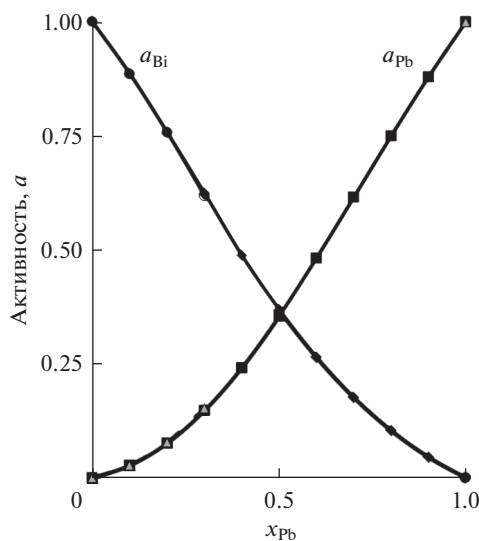


Рис. 1. Активности (a) компонентов Pb–Bi сплава при 1173 К, рассчитанные по: $MIVM$ (линии); $SMIVM$ (маркеры).

где $a_{i,exp}$ и $a_{i,cal}$ экспериментальные и расчетные значения активности; n – количество точек данных.

В табл. 2 показаны небольшие по абсолютной величине средние отклонения: относительные (S) и стандартные (S^*), полученные при сопоставлении данных по моделям $SMIVM$ и $MIVM$ для сплавов Pb–Bi, которые подтверждают обоснованность упрощения $MIVM$ до $SMIVM$ без потери точности прогнозирования.

Простота вычислений является еще одним важным показателем оценки термодинамических моделей. Желателен метод прогнозирования, включающий лишь несколько необходимых параметров; кроме того, Z_i и V_i не нужно вычислять в $SMIVM$. Таким образом, $SMIVM$ превосходит $MIVM$ в простоте вычислений без утраты точности выполнения расчетов.

VLE сплавов

Невозможно предсказать степень разделения металлов и состав продуктов вакуумной перегонки, сравнивая давления насыщенных паров компонентов сплавов. Модель $MIVM$ использовалась для прогнозирования термодинамических свойств сплавов и для расчета диаграммы состава бинарных сплавов при сложном процессе вакуумной перегонки [9, 12]. Данное исследование, посвященное надежности $SMIVM$ и расчету VLE бинарных сплавов на основе Pb при вакуумной дистилляции, расширит диапазон практического применения моделей объемного взаимодействия для характеристики

Таблица 2. Рассчитанные средние отклонения: относительные (S) и стандартные (S^*) моделей $MIVM$ и $SMIVM$ для активности компонентов сплава Pb–Bi

$i-j$	T, K	$\pm S_i$ (%)	$\pm S_j$ (%)	$\pm S_i^*$	$\pm S_j^*$
Pb–Bi	1173	0.9370	0.8400	0.0018	0.0022

диаграмм состава без прерывания процесса возгонки. Использование метода *SMIVM* обеспечит удобный способ прогнозирования процесса вакуумной переработки сплавов, включая многоступенчатые перегонки [22–24].

Для бинарной системы сплава i – j общая процедура построения T – x фазовой диаграммы доступна в работах [16–18] и реализуется с помощью интерактивного алгоритма. Подставляя соответствующие значения p , γ и p^{sat} при различных температурах в уравнения (5), можно получить T – x диаграмму для Pb–Bi сплава (рис. 2а). Давления насыщенного пара Pb и Bi можно высчитать по уравнению (15).

Установлено, что для сплавов состава 1–99 мол. % каждого из компонентов с понижением давления (P , Па): 1330/133/13.3, уменьшаются температуры плавления и кипения металлических систем в диапазонах (T , К): 1410–1438/1231–1250/1093–1106, а также максимальная разница между температурами плавления и кипения ($T_{\text{liq}} - T_{\text{gas}}$, К): 4.2/3.1/2.5, соответственно. В результате даже при небольшом исходном содержании свинца (1–10 мол. % Pb) в составе Pb–Bi сплава в Bi-конденсат переходит 36–51% свинца при давлении 13.3–1330 Па и температуре 1093–1418 К (табл. 3). При содержании свинца в исходном сплаве от 80 мол. % и более, он полностью переходит в состав возгонов вместе с висмутом при исследованном давлении и температуре 1106–1440 К.

Расчет диаграммы P – x аналогичен вычислению диаграммы T – x ; значения γ можно определить по уравнениям (13) и (14) для ряда значений x_i при определенной температуре системы; p^{sat} может быть рассчитана по формуле (15) при той же температуре. Давление p системы может быть получено путем замены этих значений в уравнении (4); y_i можно рассчитать по формуле (5). Таким образом, диаграмма P – x для системы бинарного сплава Pb–Bi может быть установлена с помощью x_i , y_i и p , как показано на рис. 2б.

При расчете диаграмм P – x показано, что с понижением заданной температуры (T , К): 1473/1273/1073 уменьшаются значения давлений плавления и кипения металлических систем в интервалах (P , Па): 2600–1875/243–175/9.0–6.6, а также максимальная разность между давлениями плавления и кипения ($P_{\text{liq}} - P_{\text{gas}}$, Па): 101/9.8/0.4, соответственно. В итоге, подтверждается информация, полученная ранее из T – x диаграмм: при содержании свинца (1–10 мол. % Pb) в составе Pb–Bi сплава в Bi-конденсат переходит 36–51% свинца при температуре 1073–1473 К и давлении 8–2600 Па (табл. 4). При содержании свинца в исходном сплаве от 80 мол. % и более он полностью переходит в состав возгонов вместе с висмутом при исследованной температуре и давлении 6.7–1880 Па.

По определению при равновесии “пар–жидкость” температура и давление любого компонента в газовой фазе должны быть равны аналогичным показателям в жидкой фазе при достижении системой равновесия. Понятно, что вакуумная дистилляция не является равновесным состоянием, поскольку температура и давление газовой фазы сильно различаются для жидкой фазы вследствие наличия конденсата. Кроме того, при расчете *VLE* используются два ключевых параметра γ и p^{sat} , в которых γ является точным и надежным, особенно при использовании модели *SMIVM* (табл. 2). Однако существует погрешность в давлении насыщенных паров, поскольку расчетные давления насыщенных паров чистых компонентов сплавов не были проверены из-за отсутствия экспериментальных данных; это основная причина возможного отклонения рассчитанного *VLE* от опытного. Кроме того, предположения, принятые при расчете *VLE*, также могут приводить к некоторым неточностям.

Таким образом, кривые паровой и жидкой фаз расположены достаточно близко друг к другу (рис. 2а–2е), потому что разница между температурами кипения Bi (1837 К) и Pb (2022 К) составляет всего 185 К. Следовательно, не представляется возможным качественно разделить сплав Pb–Bi обычной дистилляцией в одну ступень [25], поскольку Pb и Bi испаряются практически одновременно в газовую фазу при нагрева-

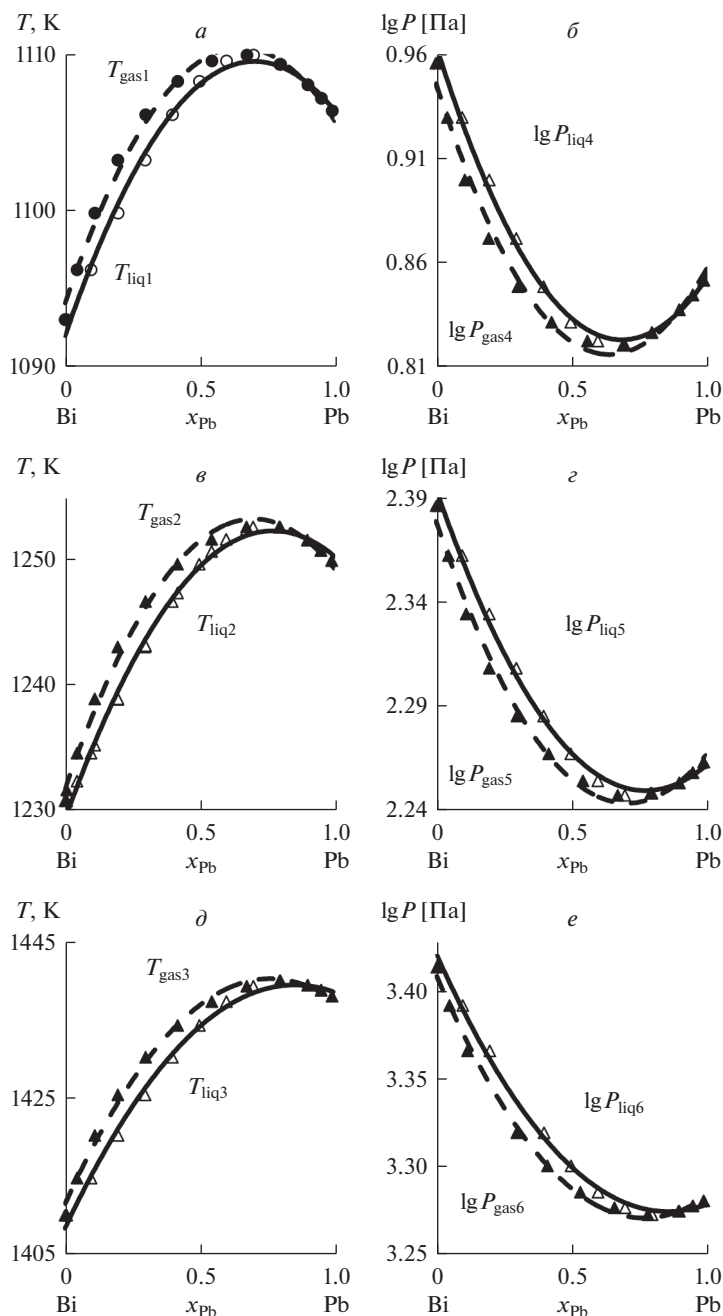


Рис. 2. Фазовые диаграммы T - x (*a*, *в*, *д*) при P , Па: 13.3 (1); 133 (2); 1330 (3) и P - x (*б*, *г*, *е*) при T , К: 1073 (4); 1273 (5); 1473 (6).

нии сплава в вакууме. Для эффективного разделения РЬ–ВІ сплава должен использоваться процесс подобный ректификации, осуществляемый в вакуумных аппаратах с вертикальной насадкой, состоящей из большого числа испарительных тарелок, и гра-

Таблица 3. Рассчитанные значения T_{liq} , T_{gas} , γ_{Pb} , γ_{Bi} , γ_{Pb} Pb–Bi сплава для “ T - x ” диаграмм

P , Па	x_{Pb}	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
1330	T_{liq} , К	1410.05	1414.78	1420.23	1425.40	1430.20	1434.26
	T_{gas} , К	1411.96	1418.32	1424.44	1429.56	1433.68	1436.80
	γ_{Pb}	0.593	0.650	0.709	0.765	0.814	0.859
	γ_{Bi}	1.0	0.995	0.980	0.958	0.929	0.894
	γ_{Pb}	0.0044	0.051	0.118	0.201	0.300	0.414
133	T_{liq} , К	1230.79	1234.60	1238.92	1243.07	1246.71	1249.67
	T_{gas} , К	1232.12	1237.27	1242.15	1246.15	1249.26	1251.48
	γ_{Pb}	0.531	0.596	0.665	0.73	0.789	0.841
	γ_{Bi}	1.0	0.994	0.977	0.95	0.916	0.876
	γ_{Pb}	0.0040	0.048	0.114	0.199	0.302	0.42
13.3	T_{liq} , К	1093.05	1096.22	1099.84	1103.23	1106.11	1108.25
	T_{gas} , К	1094.40	1098.54	1102.41	1105.50	1107.83	1109.40
	γ_{Pb}	0.471	0.543	0.622	0.696	0.763	0.823
	γ_{Bi}	1.0	0.993	0.972	0.941	0.902	0.857
	γ_{Pb}	0.0037	0.045	0.111	0.198	0.305	0.428
P , Па	x_{Pb}	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95	0.99
1330	T_{liq} , К	1437.29	1439.25	1439.95	1439.41	1438.76	1437.98
	T_{gas} , К	1438.92	1440.04	1440.16	1439.41	1438.76	1437.98
	γ_{Pb}	0.898	0.931	0.959	0.982	0.991	0.998
	γ_{Bi}	0.856	0.814	0.770	0.724	0.701	0.682
	γ_{Pb}	0.536	0.662	0.785	0.9	0.95	0.99
133	T_{liq} , К	1251.67	1252.66	1252.64	1251.61	1250.78	1249.97
	T_{gas} , К	1252,82	1253.28	1252.85	1251.61	1250.78	1249.97
	γ_{Pb}	0.886	0.925	0.956	0.981	0.991	0.998
	γ_{Bi}	0.832	0.784	0.735	0.685	0.660	0.641
	γ_{Pb}	0.546	0.675	0.797	0.9	0.95	0.99
13.3	T_{liq} , К	1109.54	1109.91	1109.33	1108.03	1107.17	1106.37
	T_{gas} , К	1110.19	1110.21	1109.33	1108.03	1107.17	1106.37
	γ_{Pb}	0.875	0.918	0.954	0.981	0.991	0.998
	γ_{Bi}	0.807	0.755	0.702	0.648	0.622	0.601
	γ_{Pb}	0.558	0.688	0.8	0.9	0.95	0.99

диентом температур по высоте. Жидкая фаза сплава, подаваемая на верхнюю тарель с минимально заданной предварительно обоснованной температурой, по мере продвижения вниз и увеличения температуры расплава будет обогащаться трудно возгоняемым компонентом сплава, а движущаяся ей навстречу газовая фаза – легко возгоняемым металлом, который конденсируется в составе возгона в верхнем сегменте насадки. Например, для отделения свинца и висмута от олова из сплава состава, мас. %: 50.9 Sn; 45.3 Pb; 3.8 Bi, предложен вакуумный аппарат с 10 испарительными тарелями. В результате содержание олова в кубовом остатке возросло до 99.5 мас. %, свинца и висмута в конденсате – 91.5 и 6.8 мас. % соответственно [26]. Очевидно, что для улучшения разделения близких по свойствам свинца и висмута необходимо увеличить

Таблица 4. Рассчитанные значения P_{liq} , P_{gas} , γ_{Pb} , γ_{Bi} , y_{Pb} Pb–Bi сплава для “ P – x ” диаграмм

T , К	x_{Pb}	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
1473	P_{liq} , Па	2602	2470	2329	2202	2089	2000
	P_{gas} , Па	2559	2382	2228	2104	2014	1941
	γ_{Pb}	0.611	0.664	0.720	0.772	0.819	0.862
	γ_{Bi}	1.0	0.995	0.981	0.960	0.931	0.898
	y_{Pb}	0.0045	0.051	0.118	0.201	0.300	0.413
1273	P_{liq} , Па	243.04	229.90	215.89	203.31	192.94	184.98
	P_{gas} , Па	237.68	220.8	206.06	194.54	185.78	179.89
	γ_{Pb}	0.541	0.609	0.675	0.736	0.793	0.844
	γ_{Bi}	1.0	0.994	0.977	0.951	0.918	0.879
	y_{Pb}	0.0041	0.049	0.115	0.200	0.302	0.419
1073	P_{liq} , Па	9.041	8.504	7.943	7.453	7.063	6.794
	P_{gas} , Па	8.790	8.128	7.568	7.145	6.839	6.653
	γ_{Pb}	0.461	0.533	0.612	0.687	0.756	0.818
	γ_{Bi}	1.0	0.992	0.971	0.939	0.898	0.851
	y_{Pb}	0.0036	0.045	0.110	0.198	0.306	0.430
T , К	x_{Pb}	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95	0.99
1473	P_{liq} , Па	1932	1891	1875	1884	1895	1910
	P_{gas} , Па	1897	1871	1866	1884	1895	1910
	γ_{Pb}	0.899	0.932	0.959	0.982	0.991	0.998
	γ_{Bi}	0.859	0.818	0.775	0.730	0.707	0.689
	y_{Pb}	0.535	0.661	0.784	0.898	0.95	0.99
1273	P_{liq} , Па	179.54	176.76	176.84	179.08	181.11	183.10
	P_{gas} , Па	176.60	174.99	176.20	179.08	181.11	183.10
	γ_{Pb}	0.888	0.925	0.957	0.981	0.991	0.998
	γ_{Bi}	0.835	0.788	0.740	0.690	0.666	0.646
	y_{Pb}	0.545	0.673	0.795	0.9	0.95	0.99
1073	P_{liq} , Па	6.646	6.623	6.707	6.883	7.005	7.114
	P_{gas} , Па	6.561	6.577	6.707	6.883	7.005	7.114
	γ_{Pb}	0.871	0.917	0.953	0.980	0.991	0.998
	γ_{Bi}	0.800	0.746	0.692	0.638	0.611	0.590
	y_{Pb}	0.562	0.693	0.8	0.9	0.95	0.99

число испарительных тарелей и предварительно обосновать расчетным путем выбор температуры в зонах испарения сплава и конденсации возгонов, для минимизации количества установочных опытов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По моделям *SMIVM* и *MIVM* рассчитана активность компонентов бинарного жидкого сплава Pb–Bi. Небольшие по абсолютной величине средние отклонения: относительные (S) и стандартные (S^*), полученные при сопоставлении данных по моделям *SMIVM* и *MIVM*, подтверждают обоснованность упрощения *MIVM* до *SMIVM* без потери точности прогнозирования.

На основе теории *VLE* и модели *SMIVM* рассчитаны фазовые диаграммы системы Pb–Bi. Возможные отклонения между расчетными *VLE* и экспериментальными данными, в основном, обусловлены неточностями как экспериментальных данных *VLE*, так и расчетными значениями давления насыщенных паров чистых компонентов сплавов. В последующих исследованиях будут экспериментально уточнены давления насыщенных паров чистых металлов и опытным путем проверен метод определения параметров *VLE* сплавов.

Для эффективного разделения Pb–Bi сплава должен использоваться процесс подобный ректификации, осуществляемый в вакуумных аппаратах с вертикальной насадкой, состоящей из большого числа испарительных тарелок, и градиентом температур по высоте. Жидкая фаза сплава, подаваемая на верхнюю тарелку с минимально заданной предварительно обоснованной температурой, по мере продвижения вниз и увеличения температуры расплава будет обогащаться трудно возгоняемым компонентом сплава, а движущаяся ей навстречу газовая фаза – легко возгоняемым металлом, который конденсируется в составе возгона в верхнем сегменте насадки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang R., Wilson V.L., Hou A.X., Meng G. Source of lead pollution, its influence on public health and the countermeasures // *Int. J. Health, Animal science and Food safety*. 2015. № 2. P. 18–31.
2. Грейвер Н.С., Сажин Н.П., Стригин И.А., Троицкий А.В. Основы металлургии. Т. 5. М.: Металлургия. 1968.
3. Dai Y., Yang B. *Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals*. Beijing, Metallurgical Industry Press. 2009.
4. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. OH, ASM Metals Park. 1973.
5. Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group IV: Physical Chemistry; V. 11: Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Subvolume D: Iron Systems*. P. 1. Berlin-Heidelberg: Publisher Springer. 2008.
6. Awe O.E., Oshakuade O.M. Theoretical prediction of thermodynamic activities of all components in the Bi–Sb–Sn ternary lead-free solder system and Pb–Bi–Sb–Sn quaternary system // *Thermochimica Acta*. 2014. **589**. P. 47–55.
7. Awe O.E., Oshakuade O.M. Theoretical prediction of thermodynamic activities of liquid Au–Sn–X (X = Bi, Sb, Zn) solder systems // *Physica B: Condensed Matter*. 2017. **507**. P. 84–94.
8. Kong L., Yang B., Xu B., Li Y. Application of Molecular Interaction Volume Model for Phase Equilibrium of Sn-Based Binary System in Vacuum Distillation // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2014. **45**. № 10. P. 4405–4410.
9. Kong L., Xu J., Xu B., Xu S., Yang B., Li Y., Liu D., Hu R. Application of MIVM for Sn–Ag and Sn–In Alloys in Vacuum Distillation // *TMS 2016: 145-th Annual Meeting & Exhibition: Supplemental Proceedings*. P. 367–374.
10. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., Swihart M.T. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. New York: McGraw-Hill Education. 2018.
11. Poizeau S., Sadoway D.R. Application of the Molecular Interaction Volume Model (MIVM) to Calcium–Based Liquid Alloys Liquid Alloys of Systems Forming High-Melting Intermetallics // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. **135**. № 22. P. 8260–8265.
12. Yang B., Kong L., Xu B., Liu D., Dai Y. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015. **25**. № 4. P. 1315–1324.
13. Liu K., Wu J.J., Wei K., Ma W. Application of molecular interaction volume model on removing impurity aluminum from metallurgical grade silicon by vacuum volatilization // *Vacuum*. 2015. **114**. P. 6–12.
14. Tao D-P. Correct Expressions of Enthalpy of Mixing and Excess Entropy from MIVM and Their Simplified Forms // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016. **47**. № 1. P. 1–9.
15. Mao Z., Tao D. Prediction of melt activity of Mn-based ferroalloys // *Journal of Kunming University of Science and Technology (natural science)*. 2015. № 3. P. 9–20.
16. Tao D-P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys // *Thermochimica Acta*. 2000. **363**. № 1–2. P. 105–113.

17. Yang H., Xu B., Yang B., Ma W., Tao D-P. Calculation of phase equilibrium in vacuum distillation by molecular interaction volume model // *Fluid Phase Equilibria*. 2012. **314**. № 5. P. 78–81.
18. Tao D-P. Prediction of the coordination numbers of liquid metals // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005. **36**. № 12. P. 3495–3497.
19. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Azevedo E.G.D. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria* (third edition). New Jersey, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River. 1999.
20. Gao J., Xu J., Kong L., Xu B., Yang B. Calculation of vapor-liquid equilibria of binary lead-based alloys in vacuum distillation using simplified molecular interaction volume model // *Fluid Phase Equilibria*. 2019. **483**. P. 189–196.
21. 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**. P. 19–24.
22. Grenner A., Klauk M., Meinhardt R., Schumann R., Schmelzer J. Ternary Liquid–Liquid (–Liquid) Equilibria of Aniline + Cyclohexylamine + Water, Aniline + Cyclohexylamine + Octane, Aniline + Water + Toluene, and Aniline + Water + Octane // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. **51**. № 3. P. 1009–1014.
23. Diaf A., Aburideh H., Tigrine Z., Tassalit D., Alaoui F. Effect of temperature on the performance of multi-stage distillation // *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Environmental and Ecological Engineering*. 2012. **6**. № 6. P. 348–351.
24. Baig H., Antar M.A., Zubair S.M. Performance characteristics of a once-through multi-stage flash distillation process // *Desalination and water treatment*. 2010. **13**. P. 174–185.
25. Kong L.-x., Yang B., Li Y.-f., Xu B.-q., Han L., Liu D.-c., Dai Y.-n. Application of molecular interaction volume model in separation of Sn–Zn alloy by vacuum distillation // *J. Cent. South Univ*. 2013. **20**. P. 3372–3378.
26. Дьяков В.Е. Вакуумный аппарата для очистки отходов свинцово-оловянных сплавов от висмута // *Научный альманах*. 2016. № 3–3(17). С. 61–66.

PHASE EQUILIBRIUM FOR Pb–Bi ALLOY DURING VACUUM DISTILLATION

A. A. Korolev^{1, 2}, K. L. Timofeev^{1, 2}, G. I. Maltsev^{1, 2}

¹Joint stock company “Uralelectromed”, Verkhnyaya Pyshma, Russia

²Private higher education institution “The technical University of UMMC”, Verkhnyaya Pyshma, Russia

During the bismuth removal from lead, Pb–Bi product is formed, which requires complex processing, with the production of commercial mono-element materials. One possible method of its processing is vacuum distillation, which is considered one of the most efficient and environmentally friendly method for the separation and purification, processing and refining of various metals. Phase diagrams are used for the preliminary select on of the temperature and pressure of the system and to evaluate the efficiency of component separation during vacuum distillation. The aim of the work is to calculate the equilibrium states of “gas–liquid” *VLE* (vapor liquid equilibrium), including the dependence of the phase composition on temperature (T – x) at a given pressure for binary Pb–Bi alloys in vacuum distillation based on models *MIVM* (molecular interaction volume model) and simplified – *SMIVM* (simple molecular interaction volume model), which includes a smaller number of changing parameters of the system, in particular, at fixed values of coordination Z_i numbers and molecular volume of V_{mi} components of alloys. As a result, the adequacy of the *SMIVM* model in the used calculation method is confirmed. In the *VLE* phase diagrams, the steam and liquid phase curves are close enough to each other because the difference between the boiling temperatures of Bi (1837 K) and Pb (2022 K) is only 185 K. Based on the T – x and P – x diagrams, even with a small initial lead content (1–10 mol % Pb) in the Pb–Bi alloy in Bi-condensate passes 36–51% lead at a given pressure of 13.3–1330 Pa and a temperature of 1093–1418 K or at a fixed temperature of 1073–1473 K and a pressure of 8–2600 Pa. Qualitatively separate the Pb–Bi alloy by conventional distillation or fractionation in one stage is not possible, since Pb and Bi evaporate almost simultaneously into the gas phase when the alloy is heated in vacuum. For effective separation of Pb–Bi alloy a similar process of rectification should be used, carried out in vacuum apparatus with a vertical nozzle, consisting of a

large number evaporative containers and a temperature gradient in height. The liquid phase of the alloy feeding to the upper plate with the minimum specified temperature as you move down and increase in temperature will be enriched sublimation hard component of the alloy, and moving her towards the gas phase easily sublimation metal that condenseries in the composition of the sublimate in the upper segment of the nozzle.

Keywords: lead, bismuth, equilibrium phase diagram, vacuum distillation, conventional and simplified molecular volumetric models of interaction

REFERENCES

1. Zhang R., Wilson V.L., Hou A.X., Meng G. Source of lead pollution, its influence on public health and the countermeasures // *Int. J. Health, Animal science and Food safety*. 2015. № 2. P. 18–31.
2. Greyver N.S., Sazhin N.P., Strigin I.A., Troitskiy A.V. *Osnovy metallurgii* [The basics of metallurgy]. V. 5. M.: Metallurgiya. 1968. (In Russian).
3. Dai Y., Yang B. *Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals*. Beijing, Metallurgical Industry Press. 2009.
4. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. OH, ASM Metals Park. 1973.
5. Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Group IV: Physical Chemistry; V. 11: Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Subvolume D: Iron Systems. P. 1. Berlin-Heidelberg: Publisher Springer. 2008.
6. Awe O.E., Oshakuade O.M. Theoretical prediction of thermodynamic activities of all components in the Bi–Sb–Sn ternary lead-free solder system and Pb–Bi–Sb–Sn quaternary system // *Thermochimica Acta*. 2014. **589**. P. 47–55.
7. Awe O.E., Oshakuade O.M. Theoretical prediction of thermodynamic activities of liquid Au–Sn–X (X = Bi, Sb, Zn) solder systems // *Physica B: Condensed Matter*. 2017. **507**. P. 84–94.
8. Kong L., Yang B., Xu B., Li Y. Application of Molecular Interaction Volume Model for Phase Equilibrium of Sn-Based Binary System in Vacuum Distillation // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2014. **45**. № 10. P. 4405–4410.
9. Kong L., Xu J., Xu B., Xu S., Yang B., Li Y., Liu D., Hu R. Application of MIVM for Sn–Ag and Sn–In Alloys in Vacuum Distillation // *TMS 2016: 145-th Annual Meeting & Exhibition: Supplemental Proceedings*. P. 367–374.
10. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., Swihart M.T. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. New York: McGraw-Hill Education. 2018.
11. Poizeau S., Sadoway D.R. Application of the Molecular Interaction Volume Model (MIVM) to Calcium–Based Liquid Alloys Liquid Alloys of Systems Forming High-Melting Intermetallics // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. **135**. № 22. P. 8260–8265.
12. Yang B., Kong L., Xu B., Liu D., Dai Y. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015. **25**. № 4. P. 1315–1324.
13. Liu K., Wu J.J., Wei K., Ma W. Application of molecular interaction volume model on removing impurity aluminum from metallurgical grade silicon by vacuum volatilization // *Vacuum*. 2015. **114**. P. 6–12.
14. Tao D-P. Correct Expressions of Enthalpy of Mixing and Excess Entropy from MIVM and Their Simplified Forms // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016. **47**. № 1. P. 1–9.
15. Mao Z., Tao D. Prediction of melt activity of Mn-based ferroalloys // *Journal of Kunming University of Science and Technology (natural science)*. 2015. № 3. P. 9–20.
16. Tao D-P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys // *Thermochimica Acta*. 2000. **363**. № 1–2. P. 105–113.
17. Yang H., Xu B., Yang B., Ma W., Tao D-P. Calculation of phase equilibrium in vacuum distillation by molecular interaction volume model // *Fluid Phase Equilibria*. 2012. **314**. № 5. P. 78–81.
18. Tao D-P. Prediction of the coordination numbers of liquid metals // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005. **36**. № 12. P. 3495–3497.
19. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Azevedo E.G.D. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria* (third edition). New Jersey, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River. 1999.
20. Gao J., Xu J., Kong L., Xu B., Yang B. Calculation of vapor-liquid equilibria of binary lead-based alloys in vacuum distillation using simplified molecular interaction volume model // *Fluid Phase Equilibria*. 2019. **483**. P. 189–196.

21. 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**. P. 19–24.
22. Grenner A., Klauck M., Meinhardt R., Schumann R., Schmelzer J. Ternary Liquid–Liquid (–Liquid) Equilibria of Aniline + Cyclohexylamine + Water, Aniline + Cyclohexylamine + Octane, Aniline + Water + Toluene, and Aniline + Water + Octane // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. **51**. № 3. P. 1009–1014.
23. Diaf A., Aburideh H., Tigrine Z., Tassalit D., Alaoui F. Effect of temperature on the performance of multi-stage distillation // *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Environmental and Ecological Engineering*. 2012. **6**. № 6. P. 348–351.
24. Baig H., Antar M.A., Zubair S.M. Performance characteristics of a once-through multi-stage flash distillation process // *Desalination and water treatment*. 2010. **13**. P. 174–185.
25. Kong L.-x., Yang B., Li Y.-f., Xu B.-q., Han L., Liu D.-c., Dai Y.-n. Application of molecular interaction volume model in separation of Sn–Zn alloy by vacuum distillation // *J. Cent. South Univ.* 2013. **20**. P. 3372–3378.
26. D'yakov V.Ye. Vakuurnyy apparata dlya ochistki otkhodov svintsovo-olovyannykh splavov ot vismuta [Vacuum apparatus for cleaning waste of lead-tin alloys from bismuth] // *Nauchnyy al'manakh*. 2016. № 3–3(17). P. 61–66. (In Russian).