

Металлургия и материаловедение

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

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ Pb-Sb-Sn СПЛАВА ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

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

АО «Уралэлектромедь»

Россия, 624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1

Аннотация. В интервале температур 823–1073 К для Sn-Sb и Pb-Sb сплавов рассчитаны давления насыщенного пара (Па) для Sb ($3,95–273,66$), Pb ($2,63 \cdot 10^{-4}–14,86 \cdot 10^{-2}$) и Sn ($3,32 \cdot 10^{-9}–8,12 \cdot 10^{-5}$). Высокие значения соотношения $(p^*_{Sb} / p^*_{Pb}) \cdot 10^3 = 15,04–1,83$ и $p^*_{Sb} / p^*_{Sn} = 1,19 \cdot 10^9–3,37 \cdot 10^6$ создают теоретические предпосылки для последовательного селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда сурьма, а затем и свинец обогащаются в газовой фазе, а олово – в жидкой. Для фазовых диаграмм VLE (vapor liquid equilibrium) может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. При расчете параметров тройного сплава по уравнению Вильсона достаточно использовать показатели, полученные для бинарных систем. Определены доленая свободная энергия Гиббса, кДж/моль ($-_{\Delta}G_{Pb/Sb/Sn} = 13,8–42,6/2,6–15,1/2,1–26,4$), энтальпия, Дж/моль [$\pm_{\Delta}H_{Pb/Sb/Sn} = (1,3–70,2)/(1,56–107,1)/(2,8–48,5)$] и энтропия, Дж/К·моль ($_{\Delta}S_{Pb/Sb/Sn} = 15,8–25,0/3,0–17,4/2,4–15,8$) для компонентов в Pb-Sb-Sn сплавах. По мере увеличения долей металлов в исходном сплаве величины свободной энергии Гиббса снижаются. Отрицательные и положительные значения энтальпии свидетельствуют об экзо- и эндотермическом характере процессов в сплаве при дистилляции компонентов. Показано удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными величинами термодинамических параметров: среднее относительное отклонение 1,9%; среднее квадратичное отклонение 0,1 кДж/моль.

Ключевые слова: газ, жидкость, равновесие, диаграмма, модель, вакуум, сплав, температура, дистилляция, свинец, сурьма, олово, 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 традицион-

Алексей Анатольевич Королев, главный инженер.

Сергей Александрович Краюхин (к.т.н.), начальник Исследовательского центра (ИЦ).

Геннадий Иванович Мальцев (д.т.н.), главный специалист ИЦ.

ными методами, например пирометаллургической переработкой и электролизом [1–4].

Равновесные фазовые диаграммы «жидкость – газ» (*vapor liquid equilibrium – VLE*), включая зависимости состава от температуры ($T-x$) при заданном давлении, рассчитаны для бинарных сплавов Pb-Sb и Sn-Sb при вакуумной перегонке на основе модели *VLE* и молекулярной модели объемного взаимодействия (*molecular interaction volume model – MIVM*). Объективные *VLE* зависимости важны для выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения в вакуумной перегонке. Определение термодинамических характеристик из экспериментальных данных занимает много времени и требует значительных финансовых затрат. Следовательно, теоретический расчет является альтернативным и эффективным способом получения информации о термодинамических свойствах сплавов, особенно для многокомпонентных систем [5–8]. Цель работы – расчет с помощью уравнения Вильсона доли свободной энергии Гиббса для макрокомпонентов (сурьма/олово) в расплавах Sb-Sn-Pb и Sn-Sb-Pb после восстановительной плавки с соотношением компонентов 70–75/15–12,5/15–12,5; получение *VLE* диаграммы для тройного сплава Pb-Sb-Sn в зависимости от глубины вакуума с использованием данных для бинарных (двоичных) систем; оценка степени достоверности предварительного анализа на основе уравнения Вильсона бинарных и тройных систем (сплавов) после сопоставления результатов расчетов с опытными данными.

Материалы и методы

Образцы сплавов Sn-Sb, Pb-Sb, Pb-Sb-Sn для эксперимента массой 50–100 г каждый были подготовлены с использованием чистых олова, свинца (99,99 мас. %) и сурьмы (99,9 мас. %). Навески исходных металлов были проплавлены в индукционной печи в атмосфере аргона высокой чистоты для получения бинарных сплавов состава, мол. %: 10–90 Sb; 90–10 Sn/Pb и тройного сплава, мол. %: 70–12,5 Sb; 15–75 Sn; 15–5 Pb.

Лабораторные эксперименты по дистилляции компонентов сплавов проводились в вертикальной вакуумной печи [9]. Степень вакуума в печи на время эксперимента составляла 1,33–133 Па, температура 823–1073 К. Состав образцов возгонов и остатков определяли из предварительно полученных растворов атомно-абсорбционным методом на установке *GBC 933AB Plus*. В каждом эксперименте образец сплава помещали в графитовый тигель и устанавливали в зону дистилляции в вакуумной печи. Включали вакуумный насос и нагрев печи до получения заданного значения давления и температуры. Состав продуктов перегонки стабилизировался в течение $\tau = 2-10$ час в диапазонах исследованных температуры и давления, что свидетельствовало о достижении фазового равновесия. Время для достижения системой равновесного состояния увеличивается с понижением температуры перегонки.

Расчет *VLE*

При равновесии летучесть (фугитивность) компонента в жидкости равна фугитивности компонента в газовой фазе [10–12]:

$$\bar{f}_i^L(x_i, T, P) = \bar{f}_i^V(y_i, T, P), \quad (1)$$

где \bar{f}_i^L и \bar{f}_i^V – фугитивность компонента i в жидкой и газовой фазах в зависимости

от температуры (T), давления (P) и состава; x_i и y_i – мольная доля компонента i в жидкой и газовой фазах.

Вакуумная перегонка сплава обусловлена испарением, которое рассчитывается по уравнению давления насыщенного пара и определяемому коэффициенту активности. В процессе дистилляции металл в газовой фазе может иметь различные формы, такие как ион, атом и даже атомный кластер и т. д. Формы металлов в газовой фазе нужно учитывать для дальнейшего подтверждения. Для процесса испарения при вакуумной перегонке конкретная форма газовой фазы и ее интерактивное воздействие были включены в макроскопический процесс парообразования. При вакуумной перегонке жидкая фаза часто не является идеальным раствором, но давление достаточно низкое, поэтому пар ведет себя как идеальный газ. При низком давлении, когда коэффициент фугитивности (летучести) равен 1, имеем

$$x_i \gamma_i(x_i, T, P) P_i^* = y_i P, \quad (2)$$

где γ_i – коэффициент активности компонента i , в зависимости от температуры, давления и мольной доли компонента x_i ;

$P_i^*(T)$ – давление насыщенных паров чистого компонента i при температуре T .

Связь между x_i и y_i может быть выражена как

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

$$x_i = \frac{P - P_j \gamma_j}{P_i^* \gamma_i - P_j^* \gamma_j}; y_i = \frac{(x_i \gamma_i P_i^*)}{P}. \quad (4)$$

Уравнение Вильсона

Особенностью уравнения Вильсона [13] является то, что для многокомпонентной системы достаточно параметров двоичной системы, вследствие чего избыточная энергия Гиббса G^E в многокомпонентном растворе определяется как

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln(1 - \sum_j x_j A_{ji}), \quad (5)$$

где A_{ji} – положительный подгоночный параметр ($A_{ii} = A_{jj} = 1$).

Для бинарной смеси i - j коэффициенты активности рассчитывают как

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + x_j A_{ij}) + x_j [(A_{ij} / (x_i + x_j A_{ij}) - A_{ji} / (x_j + x_i A_{ji}))]; \quad (6)$$

$$\ln \gamma_j = -\ln(x_j + x_i A_{ji}) - x_i [(A_{ij} / (x_i + x_j A_{ij}) - A_{ji} / (x_j + x_i A_{ji}))]. \quad (7)$$

Параметры Вильсона A_{ij} и A_{ji} выражаются как

$$A_{ij} = V_{mi} / V_{mj} \exp[-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji}) / RT]; \quad (8)$$

$$A_{ji} = V_{mj} / V_{mi} \exp[-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) / RT], \quad (9)$$

где V_{mi} и V_{mj} – молярные объемы компонентов i и j , являющиеся функцией от температуры;

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

Параметр взаимодействия ε_{ij} пропорционален энергии взаимодействия между молекулами i и j .

Параметры A_{ij} и A_{ji} бинарных систем могут быть получены из уравнений (5) и (6) с помощью методики Ньютона – Рафсона, если известны эксперименталь-

ные значения коэффициентов активности. Начальные значения A_{ij} и A_{ji} могут быть получены путем подбора экспериментальных данных, взятых из литературы. Целевая функция ($O.F.$) выбрана для расчета оптимальных значений A_{ij} и A_{ji} :

$$O.F. = \pm \left[\frac{1}{m} \sum_1^m (\gamma_{exp} - \gamma_{cal})^2 \right]^{0,5} \leq \lambda_a, \quad (10)$$

где γ_{exp} и γ_{cal} – коэффициенты активности экспериментальные и рассчитанные;

m – число экспериментальных данных;

λ_a – максимальное значение целевой функции.

Была рассмотрена температурная зависимость бинарных параметров взаимодействия. Если мы предположим, что $(\epsilon_{ij} - \epsilon_{ii})$ и $(\epsilon_{ji} - \epsilon_{jj})$ в уравнениях (7) и (8) не зависят от температуры T , то значения A_{ij}^* и A_{ji}^* при другой температуре T^* должны быть рассчитаны следующим образом:

$$A_{ij}^* = \frac{V_j^*}{V_i^*} \left(\frac{A_{ij} V_i}{V_j} \right)^{\frac{T}{T^*}}, A_{ji}^* = \frac{V_i^*}{V_j^*} \left(\frac{A_{ji} V_j}{V_i} \right)^{\frac{T}{T^*}}. \quad (11)$$

Подставляя параметры A_{ij}^* и A_{ji}^* при различных температурах в уравнения (5) и (6), можно рассчитать коэффициенты активности γ_i и γ_j .

Для трехкомпонентной смеси i - j - k коэффициенты активности компонента i могут быть выражены как

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & 1 - \ln(x_i + x_j A_{ji} + x_k A_{ki}) - [x_i / (x_i + x_j A_{ji} + x_k A_{ki})] - \\ & - [A_{ij} x_j / (x_i A_{ij} + x_j + x_k A_{kj})] - [A_{ik} x_k / (x_i A_{ik} + x_j A_{jk} + x_k)]. \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда парциальная молярная свободная энергия Гиббса для компонента i в троичной системе выражается как

$$\Delta G_i = \bar{G}_i - G_i^o = RT \ln(\gamma_i x_i). \quad (13)$$

Для проверки адекватности расчетных значений содержания компонентов сплавов в жидкой и газовой фазах их сравнивали с экспериментальными данными. Для этого были вычислены показания среднего относительного отклонения (S_i) и среднего квадратичного отклонения (S_i^*):

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}}{x(y)_{i,exp}} \right| \cdot 100 \%; \quad (14)$$

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}]^2 \right]^{0,5}, \quad (15)$$

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

Результаты и их обсуждение

Необходимые параметры для расчета бинарных сплавов Pb-Sb и Sn-Sb даны в табл. 1.

Рассчитанные значения коэффициентов активности компонентов сплавов Pb-Sb и Sn-Sb (табл. 2, 3) позволили определить активности свинца, серебра и сурьмы в расплаве (рис. 1) [14–21].

Таблица 1

Значения γ_i^∞ , γ_j^∞ , B_{ij} , B_{ji} , Z_i , Z_j , ρ_i^* , ρ_j^* , $V_m(i,j)$ компонентов сплавов Pb-Sb и Sn-Sb

<i>i-j</i> сплав	<i>T, K</i>	$\gamma_{Pb}^\infty/\gamma_{Sn}^\infty/\gamma_{Sb}^\infty$		<i>B*</i>				<i>Z**</i>
				Pb-Sb	Sb-Pb	Sn-Sb	Sb-Sn	
Pb-Sn-Sb	1300	1,1/0,411/1,1		0,9517	1,0997	1,1095	1,0937	
Металл	$-A^{***}$	$-B$	C	D	$V_m = f(T)$, см ³ /моль			
Pb	10130	0,985	–	11,6	19,4[1 + 1,24·10 ⁻⁴ (<i>T</i> -600)]			8,91
Sn	15500	–	–	10,355	17,0[1 + 0,87·10 ⁻⁴ (<i>T</i> -505)]			6,5512
Sb	6500	–	–	8,495	18,8[1 + 1,3·10 ⁻⁴ (<i>T</i> -904)]			6,9698

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

** *Z* – координационное число жидких металлов.

$$*** \lg P^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D.$$

При сравнении активностей компонентов, рассчитанных по уравнению Вильсона, и экспериментальных из литературы [22] видно, что средние относительные отклонения $a_{Pb,cal}$, $a_{Sn,cal}$ и $a_{Sb,cal}$ по формуле (14) не превышают 4 %, а средние квадратичные отклонения $a_{Pb,cal}$, $a_{Sn,cal}$ и $a_{Sb,cal}$ по формуле (15) – менее 0,003. Как видно из выполненных расчетов, прогнозируемые по уравнению Вильсона значения активностей компонентов исследованных сплавов хорошо соотносятся с экспериментальными данными.

Таблица 2

Рассчитанные значения коэффициентов активности Pb и Sb в расплаве

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

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициентов активности Sn и Sb в расплаве

<i>T, K</i>	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

T, K	γ	x_{Sn}								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	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

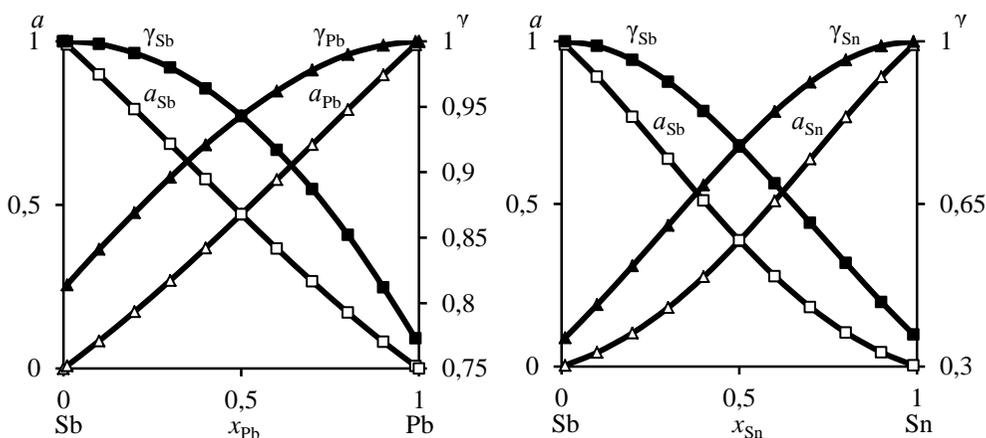


Рис. 1. Рассчитанные (линии) и опытные (символы) [22] активности (a) и коэффициенты активности (γ) сплавов Pb-Sb и Sn-Sb при 973 K

Для построения T - x -диаграмм бинарной системы i - j используют интерактивный алгоритм различных значений x_i для определенной температуры до тех пор, пока сумма парциальных давлений не станет равной внешнему давлению (1,33–133 Па) [23–30]. Подставляя соответствующие величины γ_{Pb} , γ_{Sn} , γ_{Sb} , P , P_{Pb}^* , P_{Sn}^* и P_{Sb}^* при различных температурах (табл. 4–7) в уравнения (3) и (4), получаем T - x -фазовые диаграммы сплавов Pb-Sb и Sn-Sb (рис. 2). Для сравнения приведены диаграммы при нормальном давлении (кривые 4) [23, 24].

Таблица 4

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

$P, \text{Па}$	x_{Pb}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
133	T_{liq}, K	1028	1037	1047	1060	1075	1094	1120	1157
	γ_{Pb}	0,850	0,878	0,904	0,928	0,949	0,967	0,982	0,992
	γ_{Sb}	0,998	0,992	0,982	0,967	0,949	0,928	0,904	0,879
13,3	T_{liq}, K	887	894	902	911	923	937	957	984
	γ_{Pb}	0,825	0,857	0,887	0,915	0,939	0,961	0,978	0,99
	γ_{Sb}	0,998	0,990	0,978	0,961	0,938	0,914	0,884	0,854

$P, \text{Па}$	x_{Pb}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
1,33	T_{liq}, K	781	786	792	800	809	820	835	857
	γ_{Pb}	0,801	0,836	0,870	0,901	0,929	0,954	0,974	0,988
	γ_{Sb}	0,997	0,989	0,975	0,955	0,929	0,899	0,864	0,828

Таблица 5

Рассчитанные значения $\gamma_{\text{Pb}}, \gamma_{\text{Sb}}, T_{\text{liq}}, y_{\text{Pb}}$ Pb-Sb сплава для T - x -диаграмм

$P, \text{Па}$	x_{Pb}	0,90	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99
133	T_{liq}, K	1225	1296	1319,5	1350,3	1394	1464
	$y_{\text{Pb}} \cdot 10^{-3}$	13,1	37,3	51,0	75,4	126,9	271,9
13,3	T_{liq}, K	1034	1086	1103	1126	1159	1216
	$y_{\text{Pb}} \cdot 10^{-3}$	4,6	13,7	18,9	28,9	51,2	126,6
1,33	T_{liq}, K	894	932	946	963	988,5	1034
	$y_{\text{Pb}} \cdot 10^{-3}$	1,55	4,68	6,59	10,11	18,6	50,8

Таблица 6

Рассчитанные значения $\gamma_{\text{Sn}}, \gamma_{\text{Sb}}, T_{\text{liq}}$ Sn-Sb сплава для T - x -диаграмм

$P, \text{Па}$	x_{Sn}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
133	T_{liq}, K	1028	1038	1051	1066	1086	1110	1141	1186
	γ_{Sn}	0,52	0,599	0,679	0,756	0,826	0,887	0,937	0,973
	γ_{Sb}	0,99	0,969	0,932	0,884	0,828	0,767	0,704	0,645
13,3	T_{liq}, K	888	896	905	919	932	951	975	1009
	γ_{Sn}	0,46	0,549	0,636	0,720	0,799	0,869	0,926	0,967
	γ_{Sb}	0,99	0,964	0,921	0,841	0,801	0,732	0,661	0,593
1,33	T_{liq}, K	781	787,4	795,2	804,8	816,9	831,6	850,8	877,3
	γ_{Sn}	0,41	0,501	0,593	0,684	0,772	0,850	0,915	0,962
	γ_{Sb}	0,99	0,958	0,909	0,847	0,775	0,698	0,620	0,547

Таблица 7

Рассчитанные значения $\gamma_{\text{Sn}}, \gamma_{\text{Sb}}, T_{\text{liq}}, y_{\text{Sn}}$ Sn-Sb сплава для T - x -диаграмм

$P, \text{Па}$	x_{Sn}	0,90	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99
133	T_{liq}, K	1263,8	1345,2	1372,6	1409	1464	1563
	$y_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	0,83	4,85	8,33	16,47	43,15	204,2
13,3	T_{liq}, K	1065,6	1123,9	1143,2	1168,9	1206,2	1275,3
	$y_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	0,04	0,26	0,45	0,91	2,36	11,82
1,33	T_{liq}, K	921,4	965,3	979,6	999,2	1025,9	1075,3
	$y_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	0,002	0,014	0,025	0,051	0,13	0,65

Из рис. 2 следует, что диапазон температур жидкой и газовой фаз (область Г+Ж) уменьшается по мере снижения давления в системе, что указывает на благоприятное влияние низкого давления на разделение Pb и Sb, Sn и Sb соответственно. Например, для получения конденсата сурьмы ($\text{Sb} \sim 0,995$) из Pb-Sb сплава и, соответственно, остатка свинца ($\text{Pb} \sim 0,995$) при $P = 13,3 \text{ Па}$ температура возгонки не должна превышать $\sim 1035 \text{ K}$. Для сплава заданного состава ($x_{\text{Pb}} = 0,9$)

содержание Pb, остающегося в жидкой фазе, при $P \leq 13,33$ Па и $T \leq 1035$ K выше, чем при $P \leq 133,3$ Па и $T \leq 1225$ K, что свидетельствует о том, что чем ниже давление, тем выше эффективность возгонки сурьмы и ее отделения от свинца. С помощью T - x -фазовых диаграмм можно анализировать протекание дистилляции; например, при $P = 133,3/13,3/1,33$ Па для сплавов с $x_{Pb} = 0,01-0,99$ минимальная температура процесса должна быть не менее $1021/882/777$ K. По формулам (14) и (15) вычислены средние отклонения: относительное ($S_i = 1,4\%$) и квадратичное ($S_i^* = 7,5$ K) между рассчитанными и экспериментальными значениями температур.

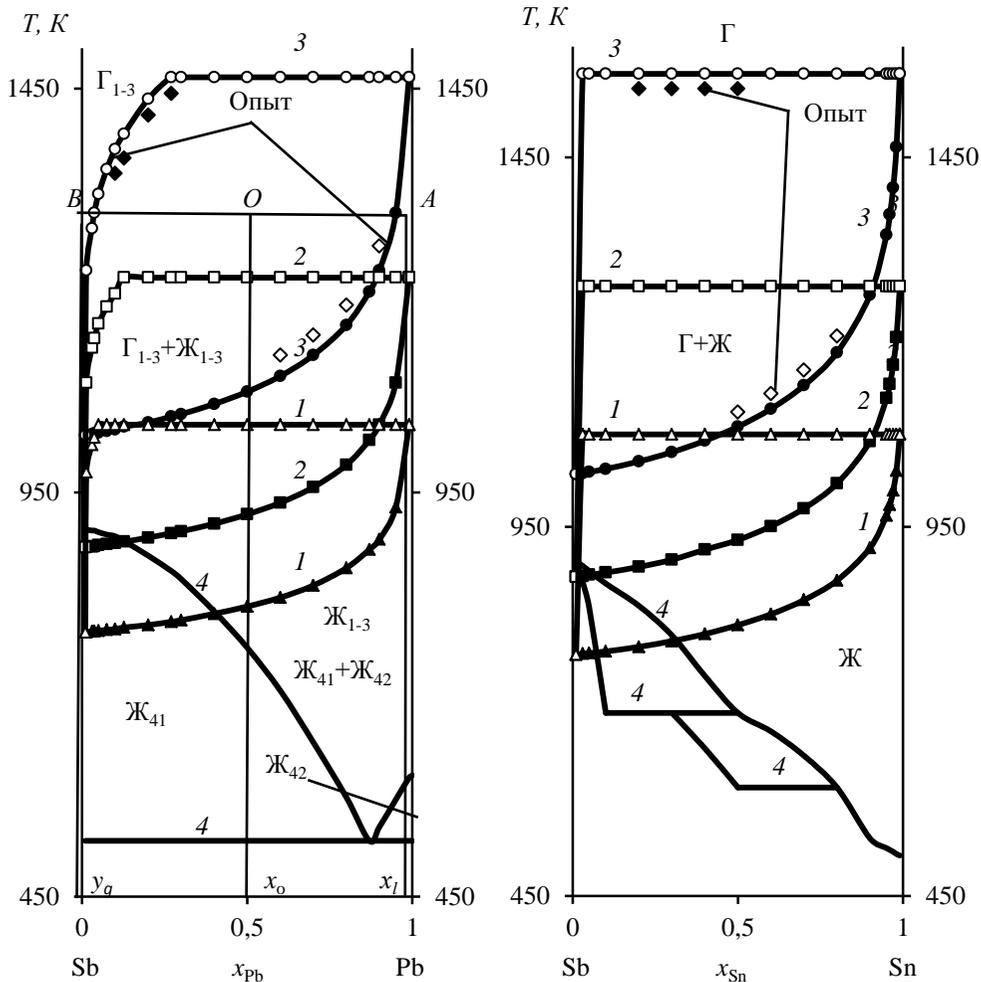


Рис. 2. Фазовые диаграммы T - x -сплавов Pb-Sb и Sn-Sb при P , Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3); 98000 (4)

Для фазовых диаграмм VLE может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. В предположении, что мольная доля Pb в сплаве Pb-Sb $x_{Pb} = x_0 = 0,5$, соответствующая температура перегонки ~ 1300 K и давление 133 Па, по правилу «рычага» может быть построена линия связи AB на T - x -диаграмме (см. рис. 2), 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:

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

где $n_l = 0,463$ и $n_g = 0,45$ – количество вещества в остатках и возгонах; $|OB|$ и $|OA|$ – длины соответствующих отрезков на линии AB . Если общее количество молей вещества исходного сплава n , то $n = n_l + n_g$:

$$n_l = \frac{x_o - y_g}{x_l - y_g} n = \frac{|OB|}{|AB|} n = \frac{0,463}{0,913} n = 0,507n, n_g = \frac{x_l - x_o}{x_l - y_g} n = \frac{|OA|}{|AB|} n = \frac{0,45}{0,913} n = 0,493n.$$

Для тройного сплава Pb-Sb-Sn коэффициенты активности любого компонента можно рассчитать с помощью уравнения (12), в котором используют только бинарные параметры трех компонентов, входящих в двоичные файлы. Для того чтобы проверить адекватность результатов, полученных расчетным путем, подставили параметры Вильсона для компонентов двоичной системы (табл. 8) в уравнение (12), а затем по уравнению (13) определили долевую свободную энергию Гиббса для Pb, Sb и Sn в жидких Pb-Sb-Sn расплавах.

Таблица 8

Рассчитанные значения $A_{i,j}$ сплава Pb-Sb-Sn

Система	$A_{i,j}$				
	T, K				
	873	1073	1273	1473	1673
Pb-Sb	1,071	1,069	1,067	1,065	1,063
Sb-Pb	0,934	0,935	0,937	0,939	0,941
Sn-Sb	0,937	0,929	0,921	0,913	0,906
Sb-Sn	1,067	1,077	1,086	1,095	1,104
Pb-Sn	1,143	1,151	1,159	1,166	1,174
Sn-Pb	0,875	0,869	0,863	0,857	0,852

Показано (рис. 3), что наблюдается удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными данными ($S_i = 1,9\%$; $S_i^* = 0,1$ кДж/моль). По мере увеличения мольных долей металлов в Pb-Sb-Sn сплаве величина их свободной энергии Гиббса снижается (табл. 9, см. рис. 3).

Таблица 9

Значения ΔG (кДж/моль), ΔH (Дж/моль), ΔS (Дж/К·моль) компонентов Pb-Sb-Sn

Состав сплава Pb/Sb/Sn	$-\Delta G_{Pb/Sb/Sn}$			
	T, K			
	873	1073	1273	1673
15/70/15	13,8/2,6/13,8	16,9/3,2/17,0	20,1/3,8/20,1	26,4/5/26,4
$-\Delta H_{Pb/Sb/Sn}$	1,33/1,56/-28,9			
$\Delta S_{Pb/Sb/Sn}$	15,8/3,0/15,8			
$\gamma_{Pb/Sb/Sn}$	0,997-0,998/1,0/0,998-0,996			
10/50/40	16,7/5,0/6,7	20,6/6,2/8,2	24,4/7,3/9,7	32,1/9,7/12,8
$-\Delta H_{Pb/Sb/Sn}$	-19,2/-107,1/-7,7			
$\Delta S_{Pb/Sb/Sn}$	19,2/5,85/7,6			
$\gamma_{Pb/Sb/Sn}$	0,996-0,995/1,0-0,999/0,999-0,998			

Состав сплава Pb/Sb/Sn	$-\Delta G_{\text{Pb/Sb/Sn}}$			
	T, K			
	873	1073	1273	1673
5/30/65	22,2/8,7/3,1	27,3/10,8/3,9	32,4/12,8/4,6	42,6/16,8/6
$-\Delta H_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	-25,9/-77,3/-2,8			
$\Delta S_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	25,0/10,1/3,6			
$\gamma_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	0,994-0,992/0,999-0,998/1,0-0,999			
12,5/12,5/75	15,1/15,1/2,1	18,6/18,6/2,6	22,1/22,0/3,0	29/29/4
$-\Delta H_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	-70,2/-46,6/48,5			
$\Delta S_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	17,4/17,4/2,4			
$\gamma_{\text{Pb/Sb/Sn}}$	0,994-0,992/0,999-0,998/1,0-0,999			

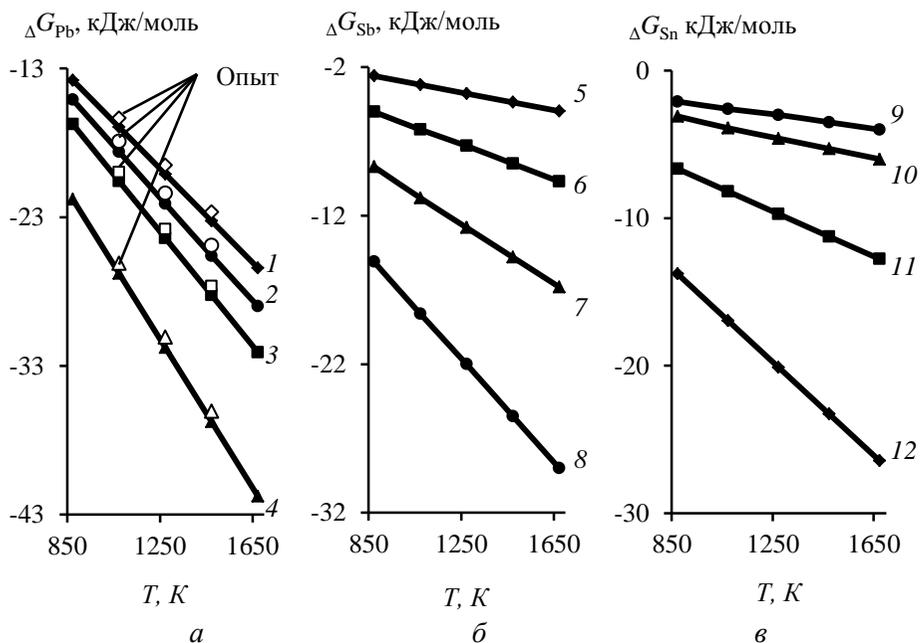


Рис. 3. Зависимость свободной энергии Гиббса для Pb (а), Sb (б), Sn (в) от T, K и содержания металлов в Pb-Sb-Sn сплаве при мольных долях:
Pb – 0,15 (1); 0,125 (2); 0,1 (3); 0,05 (4);
Sb – 0,7 (5); 0,5 (6); 0,3 (7); 0,125 (8);
Sn – 0,75 (9); 0,65 (10); 0,40 (11); 0,15 (12)

Выявлены минимальные мольные доли компонентов сплава, соответствующие переходу от положительных значений энтальпии к отрицательным и, соответственно, от эндотермических процессов к экзотермическим в расплаве при дистилляции указанных металлов: $\text{Pb} \geq 0,15$; $\text{Sb} \geq 0,70$; $\text{Sn} \geq 0,75$.

По уравнению Вильсона с использованием данных для бинарных сплавов можно рассчитать равновесие «газ – жидкость» для тройной системы Pb-Sb-Sn путем подстановки соответствующих значений γ_{Pb} , γ_{Sb} , γ_{Sn} , P , P_{Pb}^* , P_{Sb}^* , P_{Sn}^* при различных температурах в уравнения (3) и (4). Из полученных результатов следует, что равновесная температура, соответствующая практически полному переходу сурьмы в возгоны (на 99,99 %), снижается с 1046–1189 до 787–828 K при

уменьшении давления 133–1,33 Па (табл. 10, рис. 4). Таким образом, достигается эффективное отделение сурьмы от свинца и олова, усиливающееся с понижением давления и, соответственно, температуры процесса.

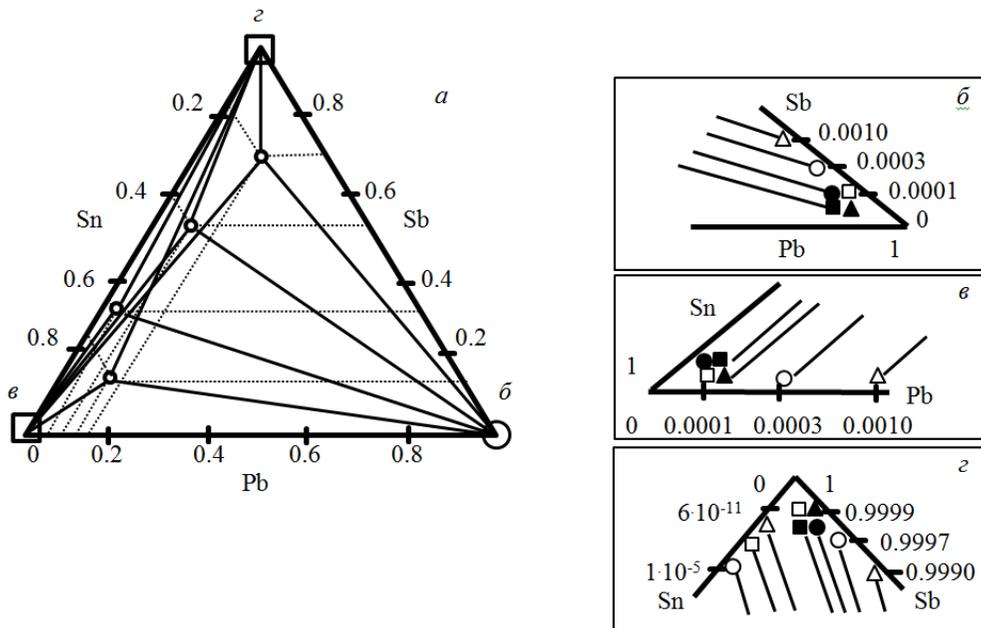


Рис. 4. Фазовая диаграмма Pb-Sb-Sn сплавов и содержание компонентов в жидкой (а, б) и газовой (в, з) фазах

Расчитанные с помощью уравнения Вильсона значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Причиной возможных ошибок при расчете могут быть используемые показатели для двойных систем, которые оказывают влияние на многокомпонентные системы, особенно асимметричные. Кроме того, для многокомпонентных систем учитываются только бинарные взаимодействия между атомами, которыми в многокомпонентных системах пренебрегают, применяя уравнение Вильсона. С другой стороны, если имеет место сильное взаимодействие между атомами различной природы и учитываются физические свойства элементов, входящих в состав сплава, применимость уравнения Вильсона ограничена.

Таблица 10

Содержание компонентов Pb-Sb-Sn сплавов в жидкой и газовой фазах

T, K	P, Pa	x_{Pb}	x_{Sb}	x_{Sn}	y_{Sb}	y_{Pb}	y_{Sn}
298	101330	0,15	0,70	0,15	—	—	—
1045,6	133	0,1499	0,0001	~0,15	0,9999	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$
900,7	13,3	> 0,1499				$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
791,1	1,33					$0,98 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$
298	101330	0,10	0,50	0,40	—	—	—
1070,7	133	0,0999	0,0001	~0,40	0,9999	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
919,2	13,3	> 0,0999				$3,4 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$
805,4	1,33					$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$

T, K	P, Па	x_{Pb}	x_{Sb}	x_{Sn}	y_{Sb}	y_{Pb}	y_{Sn}
298	101330	0,05	0,30	0,65	–	–	–
1111,5	133	0,0499	0,0001	~0,65	0,9999	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
949,2	13,3	> 0,0499				$3,7 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$
828,3	1,33					$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
298	101330	0,1250	0,125	0,75	–	–	–
1188,8	133	0,1240	0,0010	~0,75	0,9990	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
1005	13,3	0,1247	0,0003		0,9997	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
787.1	1,33	0,1249	0,0001		0,9999	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$

Максимальные и средние абсолютные отклонения температуры равновесия и мольной доли компонентов сплава Pb-Sb-Sn в газовой фазе приведены в табл. 11, из которой следует, что уравнение Вильсона можно использовать для расчета данных *VLE* трехкомпонентной системы с приемлемыми отклонениями, возникающими из-за массных потерь в ходе экспериментов и отличия экспериментальных условий от идеального состояния равновесия. Кроме того, принятые при расчетах упрощения также привносят некоторые неточности.

Таблица 11

Отклонения температур равновесия и мольной доли компонентов в возгонах для Pb-Sb-Sn системы

Максимальное отклонение			
$\Delta_{\max} T, K$	$\Delta_{\max} y_{Sb}$	$\Delta_{\max} y_{Pb}$	$\Delta_{\max} y_{Sn}$
63	0,0214	< 0,001	< 0,0001
Среднее отклонение			
$\delta T, K$	δy_{Sb}	δy_{Pb}	δy_{Sn}
41	0,0102	< 0,001	< 0,0001

$$\delta T = \left[\frac{1}{n} \sum_1^n (T_i^{exp} - T_i^{cal})^2 \right]^{0,5},$$

$$\delta y = \left[\frac{1}{n} \sum_1^n (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2 \right]^{0,5},$$

где n – число измерений; T – температура системы.

Заключение

При расчете равновесных состояний «газ – жидкость» *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), включая зависимости состава фаз от температуры ($T-x$) при заданном давлении для бинарных сплавов Pb-Sb и Sn-Sb при вакуумной перегонке на основе модели *MIVM* (*molecular interaction volume model*), а также при прогнозировании параметров тройного сплава Pb-Sb-Sn на основе уравнения Вильсона, показана возможность последовательного селективного выделения в состав возгонов сурьмы из тройного сплава Pb-Sb-Sn, свинца из бинарного сплава Pb-Sn и обогащения остатка (жидкой фазы) оловом. При расчете параметров тройного сплава по уравнению Вильсона достаточно использовать показатели, полученные для бинарных систем. Приемлемое соответствие фазовой *VLE* диаграммы данным эксперимента показывает, что использованный метод расчета является надежным способом прогнозирования условий разделения компонентов исходного сплава и состава получаемых продуктов при вакуумной дистилляции, что обеспечивает эффективный и удобный способ управления процессом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Berman A.* Total Pressure Measurements in Vacuum Technology. – New York: Academic Press. – 1985. – 380 p.
2. *Winkler O., Bakish R.* Vacuum metallurgy. – Amsterdam: Elsevier. – 1971. – 237 p.
3. *Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c.* Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. V. 23. Iss. 6. – P. 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. V. 109. – P. 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. V. 25. Iss. 4. – P. 1315–1324.
7. *Liu D.C., Yang B., Wang F., Yu Q.C., Wang L., Dai Y.N.* Research on the Removal of Impurities from Crude Nickel by Vacuum Distillation // Physics Procedia. – 2012. V. 32. – P. 363–371.
8. *Dai Y.N., Yang B.* Non-ferrous Metals and Vacuum Metallurgy. – Beijing: Metallurgical Industry Press. – 2000. – 40 p.
9. *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. V. 417. – P. 19–24.
10. *Smith J.M., Ness H.C. Van, Abbott M.M.* Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, sixth ed. – New York: McGraw-Hill. – 2001. – 749 p.
11. *Orbey H., Sandler S.I.* Modeling Vapor-liquid Equilibria: Cubic Equations of State and Their Mixing Rules. – Cambridge University Press. – 1998. – 225 p.
12. *Theodore L., Ricci F., Vanvliet T.* Thermodynamics for the Practicing Engineer. XVIII. – Hoboken: John Wiley & Sons. – 2009. – 414 p.
13. *Wilson G.M.* Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing // J. Am. Chem. Soc. – 1964. V. 86. – P. 127–130.
14. *Tao D.P.* A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys // Thermochim. Acta. – 2000. V. 363. – P. 105–113.
15. *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. V. 76. – P. 8–15.
16. *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. V. 91. – P. 293–301.
17. *Miyazaki N., Adachi N., Todaka Y., Miyazaki H., Nishino Y.* Thermoelectric property of bulk CaMgSi intermetallic compound // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. V. 691. – P. 914–918.
18. *Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J.* Materials Science and Technology. V. 1. Structure of Solids / Ed. V. Gerold. – VCH, Weinheim. – 1993. – 621 p.
19. *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.
20. *Dai Y., Yang B.* Vacuum Metallurgy for Non-Ferrous Metals and Materials – Metallurgical industry Press, Beijing. – 2000 (in Chinese). – 124 p.
21. *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. V. 86. Iss. 9. – P. 1296–1299.
22. *Predel B., Madelung O.* Landolt-bornstein. Group IV: Physical Chemistry. Vol. 12 – Berlin-Heidelberg-New York: Springer. – 2006. – 322 p.
23. *Dinsdale A.T., Watson A., Kroupa A., Vrestal J., Zemanova A., Vizdal J.* Lead-Free Solders: Atlas of phase diagrams for lead-free soldering. COST 531 – European Science Foundation. – 2008. – 277 p.
24. *Seith W., Johnen H.* State diagram of the system Pb-Zn // Z. Elektrochem. – 1952. V. 56. – P. 140–143.
25. *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. V. 442. – P. 62–67.