



铅基合金体系组元活度及 气-液平衡的模型预测

高晶宝^{1,2,3}, 徐俊杰^{1,2,3}, 游彦军^{1,2,3}, 孔令鑫^{1,2,3}, 杨 斌^{1,2,3}, 徐宝强^{1,2,3}, 李一夫^{1,2,3}

(1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室昆明, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 云南省有色金属真空冶金重点实验室昆明, 昆明 650093;

3. 昆明理工大学 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 采用正规溶液模型、亚正规溶液模型以及分子相互作用体积模型(MIVM)预测了 Pb-Sb、Pb-Sn、Pb-Bi、Pb-Ag、Pb-Cu 合金组元的活度, 并计算了模型的预测偏差。结果表明: MIVM 的平均相对偏差均小于 10.7550%, 绝对偏差小于 0.0481, 采用 MIVM 预测铅基合金组元的活度是可靠的。在此基础上, 采用 MIVM, 结合真空冶金及气液平衡理论, 建立了二元合金体系的气-液平衡(Vapor-liquid equilibrium, VLE)预测模型。采用模型计算了上述铅基合金的 VLE 数据, 并绘制了 VLE 相图(包括 $T-x(y)$ 和 $p-x(y)$ 相图), 最后采用 VLE 实验数据对其可靠性进行了检验, 结果表明: VLE 的模型预测值与实验值吻合, 本文建立的铅基合金体系气-液平衡预测模型是可靠的, 为铅基合金真空蒸馏设备的改进及过程控制、优化提供了可靠的模型。

关键词: 真空蒸馏; 铅基合金; 活度; VLE; 热力学模型

文章编号: 1004-0609(2019)-04-0837-14

中图分类号: TF131

文献标志码: A

铅、锡、铋是重要的战略金属, 具有良好的化学稳定性和较高的延展性, 主要用于生产铅酸蓄电池、低熔点焊料及合金等产品, 广泛应用于汽车、通讯、机械制造、国防军工、航空航天、核反应堆、电子信息等领域, 已成为国民经济发展和国防建设不可或缺的战略资源^[1]。我国是全球最大的铅、锡、铋生产国, 其供需状况对全球市场有着极其重要的影响, 近年来, 随着全球经济的快速发展, 各领域对铅、锡、铋的需求不断增长, 然而随着资源开发的不断深入, 我国矿产资源急剧减少, 经济发展与资源短缺的矛盾日益加深。目前, 我国铅、锡、铋、铜等有色金属矿产资源以共伴生矿居多, 且成分复杂, 冶炼过程中每年均会产出几十万吨的 Pb-Sb、Pb-Sn、Pb-Bi、Pb-Ag、Pb-Cu、Pb-Cu-Ag 等铅基合金。另外, 铅、锡、铋主要用于制造铅酸蓄电池中的 Pb-Sb 合金板、铅基轴承合金^[2]、核反应堆冷却及计算机芯片散热用 Pb-Bi 合金、Pb-Sn 基焊料以及锌电积用 Pb-Ag 合金阳极等产品, 在二次资源回收过程中每年也会产生数十万吨的铅基合金, 而铅、铋均为环保严控的首要污染物, 这些铅基合金不仅造成了巨大的资源浪费, 还给环境带来了很大的压力。因此, 对有色金属冶炼及二次资源回收过程中

产生的铅基合金进行清洁高效综合利用是我国冶金、环保及二次资源回收行业的当务之急, 也是我国经济可持续发展的必由之路。

国内外先后采用电解法、氧化法^[3]、氯化法^[4-5]处理铅基合金, 这些方法虽能分离铅基合金, 但均存在流程长、能耗高、环境影响大等不足。真空蒸馏具有流程短、金属直收率高、环境友好等优点^[6-7], 目前被广泛应用于 Pb-Sn 合金的分离提纯, 取得了显著的经济和环境效益。然而, 采用传统真空蒸馏技术处理 Pb-Sb、Pb-Bi 等铅基合金时, 由于组元物理化学性质相似、组元间相互作用较强^[8-9], 无法有效分离, 直接影响真空蒸馏技术在铅基合金分离中的应用。

为了实现铅基合金的有效分离, 需对真空蒸馏设备进行改进, 并对蒸馏过程进行优化。合金体系的气-液平衡(Vapor-liquid equilibrium, VLE)是研究真空蒸馏过程中合金组元在气、液相间迁移、分布的重要工具, 若能获得可靠的 VLE 数据, 则可准确选取真空蒸馏分离合金的最优工艺参数(如温度、压力等), 同时还能准确预测产品成分, 这对真空蒸馏设备的改进及过程控制、优化具有重要的指导意义。原有的气液平衡成分图^[10]($y-x$ 图)只能反映真空蒸馏气-液相平衡

基金项目: 昆明理工大学高层次人才平台建设项目(KKKP201752023)

收稿日期: 2018-04-04; **修订日期:** 2018-07-04

通信作者: 孔令鑫, 副教授, 博士; 电话: 15987180307; E-mail: kkmust@126.com;

的间断过程,无法简便、直观地描述蒸馏过程中气、液相成分动态变化^[11-12]。另外,传统方法在计算活度系数时没有充分考虑合金组分、温度及真空度对活度系数的影响,仅采用分离系数推导出的气液相平衡成分公式没有严谨地从气-液平衡角度考虑合金的蒸馏过程,因此,只能估算出合金的大概分离程度,无法准确指导真空蒸馏高效分离合金。

目前,气-液平衡研究方法主要包括实验测定和模型预测两大类。由于金属蒸汽属于凝结性气体,采用实验测定合金体系的气-液平衡存在诸多困难。另外,此类实验属于高温、低压实验,准确测定 VLE 难度较大,这也是导致合金体系 VLE 数据缺乏的主要原因之一。因此,通过建立气-液平衡预测模型来计算合金体系的 VLE 就显得尤为重要。可靠的活度预测模型是建立气-液平衡预测模型的基础,目前广泛应用于合金体系组元活度预测的模型有正规溶液模型(RSM)、正规溶液模型(SRSM)、Wilson 方程、Wagner 公式以及分子相互作用体积模型(MIVM)等。由于铅基合金的活度相互作用参数缺乏,Wagner 公式难以应用。鉴于 MIVM 包含了 Wilson 方程,且物理意义清晰。因此,本文将首先采用 RSM、SRSM 和 MIVM 预测上述铅基合金组元的活度,然后采用活度实验值对模型进行偏差分析,筛选出预测精度较高的热力学模型。在此基础上,结合真空冶金及气-液平衡理论,建立合金体系气-液平衡预测模型,计算并绘制 VLE 相图,最后采用 VLE 实验值对气-液平衡预测模型的可靠性进行检验。

1 铅基合金组元活度预测

1.1 正规溶液模型

根据正规溶液模型^[13],二元系 i - j 的过剩摩尔混合吉布斯自由能可表示为

$$G_m^E = x_i G_i^E + x_j G_j^E = \Omega_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

式中: Ω_{ij} 为组元 i 和 j 之间的相互作用参数, x_i 和 x_j 分别为摩尔分数。

组元 i 和 j 的偏摩尔吉布斯自由能分别为

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = \Omega_{ij} x_j^2 \quad (2)$$

$$\bar{G}_j^E = RT \ln \gamma_j = \Omega_{ij} x_i^2 \quad (3)$$

式中: R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度。

对于二元体系,正规溶液模型仅需要 Ω_{ij} 一个参数,就可以获得组元活度系数,继而获得合金组元活

度。由式(1)可知,可知 Ω_{ij} 和 $x_i x_j$ 成线性关系,所以令 $y = G_m^E$, $x = x_i x_j$, 则建立线性关系 $y = bx + \varepsilon$, $\varepsilon \sim (0, \sigma^2)$, 其中参数 b 和 σ^2 不依赖于 x , 只要选取合适的 b 值,使对于不同的 x 值与 bx 相差尽可能小,得到的 b 值即为 Ω_{ij} 值。

利用最小二乘法,取函数:

$$Q(b, \varepsilon) = \sum_{i=1}^n (y_i - bx_i)^2 \quad (4)$$

对式(4)求关于 b 偏导数:

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - bx_i) x_i = 0 \quad (5)$$

由此求得 b 的值:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (6)$$

把 b 值以及 R 和 T 代入式(2)和(3)即可求得组元 i 和 j 的活度系数及活度(见表 1~5)。

1.2 亚正规溶液模型

HARDY^[14]在正规溶液模型基础上提出了亚正规溶液模型,认为两组元的相互作用参数与组元成分呈线性函数关系,即:

$$\Omega_{ij} = A_{ij} x_i + A_{ji} x_j \quad (7)$$

对于 i - j 二元体系,其摩尔过剩混合吉布斯自由能可以表示为

$$G_m^E = (A_{ij} x_i + A_{ji} x_j) x_i x_j \quad (8)$$

则组元 i 和 j 的偏摩尔吉布斯自由能可分别表示为

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = 2A_{ij}(x_j^2 - x_j^3) + A_{ji}(2x_j^3 - x_j^2) \quad (9)$$

$$\bar{G}_j^E = RT \ln \gamma_j = 2A_{ji}(x_i^2 - x_i^3) + A_{ij}(2x_i^3 - x_i^2) \quad (10)$$

由式(10)可得:

$$\frac{RT \ln \gamma_i}{(1-2x_i)(1-x_i)^2} = \frac{2x_i}{1-2x_i} A_{ij} + A_{ji} \quad (11)$$

$$\text{令 } y = \frac{RT \ln \gamma_i}{(1-2x_i)(1-x_i)^2}, \quad x = \frac{2x_i}{1-2x_i}, \quad k = A_{ij},$$

$$b = A_{ji}.$$

则公式(11)可以看成一次函数: $y = kx + b$, 代入全组分的组元 i 的活度系数和 x_i 获得一次函数表达式,则一次函数的斜率为 A_{ij} , 截距为 A_{ji} , 将其代入式(7)可求得 Ω_{ij} 参数,接着代入式(9)和(10)可求得组元 i 和 j 的活度系数(见表 6~10)。

表 1 905 K 下铅锑合金活度正规溶液模型计算值与实验值

Table 1 Calculated results of regular solution model and experimental data of activity of Pb-Sb alloy at 905 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Sb,exp}}$	$\gamma_{\text{Sb,cal}}$	$a_{\text{Sb,exp}}$	$a_{\text{Sb,cal}}$
0.1	0.817	0.817	0.082	0.082	0.998	0.998	0.898	0.898
0.2	0.852	0.852	0.170	0.171	0.990	0.990	0.792	0.792
0.3	0.885	0.885	0.266	0.266	0.978	0.978	0.685	0.685
0.4	0.914	0.914	0.366	0.366	0.961	0.961	0.577	0.577
0.5	0.939	0.940	0.470	0.470	0.939	0.940	0.470	0.470
0.6	0.961	0.961	0.578	0.577	0.914	0.914	0.366	0.366
0.7	0.978	0.978	0.685	0.685	0.885	0.885	0.266	0.266
0.8	0.990	0.990	0.792	0.792	0.852	0.852	0.170	0.171
0.9	0.998	0.998	0.898	0.898	0.817	0.817	0.082	0.082

表 2 1050 K 下铅锡合金活度正规溶液模型计算值与实验值

Table 2 Calculated results of regular solution model and experimental data of activity of Pb-Sn alloy at 1050 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Sn,exp}}$	$\gamma_{\text{Sn,cal}}$	$a_{\text{Sn,exp}}$	$a_{\text{Sn,cal}}$
0.1	2.043	2.554	0.204	0.255	1.004	1.012	0.904	0.910
0.2	1.899	2.098	0.380	0.420	1.017	1.047	0.814	0.838
0.3	1.764	1.763	0.529	0.529	1.042	1.110	0.729	0.777
0.4	1.641	1.517	0.656	0.607	1.084	1.204	0.650	0.722
0.5	1.514	1.336	0.757	0.668	1.156	1.336	0.578	0.668
0.6	1.382	1.204	0.829	0.722	1.293	1.517	0.517	0.607
0.7	1.246	1.110	0.872	0.777	1.571	1.763	0.471	0.529
0.8	1.124	1.047	0.899	0.838	2.151	2.098	0.430	0.420
0.9	1.035	1.012	0.932	0.910	3.458	2.554	0.346	0.255

表 3 700 K 下铅铋合金活度正规溶液模型计算值与实验值

Table 3 Calculated results of regular solution model and experimental data of activity of Pb-Bi alloy at 700 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Bi,exp}}$	$\gamma_{\text{Bi,cal}}$	$a_{\text{Bi,exp}}$	$a_{\text{Bi,cal}}$
0.1	0.518	0.518	0.052	0.052	0.994	0.992	0.895	0.893
0.2	0.582	0.595	0.116	0.119	0.974	0.968	0.779	0.774
0.3	0.654	0.672	0.196	0.202	0.937	0.930	0.656	0.651
0.4	0.730	0.747	0.292	0.299	0.882	0.878	0.529	0.527
0.5	0.809	0.816	0.405	0.408	0.812	0.816	0.406	0.408
0.6	0.879	0.878	0.527	0.527	0.773	0.747	0.309	0.299
0.7	0.939	0.930	0.657	0.651	0.649	0.672	0.195	0.202
0.8	0.978	0.968	0.782	0.774	0.574	0.595	0.115	0.119
0.9	0.996	0.992	0.896	0.893	0.518	0.518	0.052	0.052

表4 1273 K 下铅银合金活度正规溶液模型计算值与实验值

Table 4 Calculated results of regular solution model and experimental data of activity of Pb-Ag alloy at 1273 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Ag,exp}}$	$\gamma_{\text{Ag,cal}}$	$a_{\text{Ag,exp}}$	$a_{\text{Ag,cal}}$
0.1	1.337	1.508	0.134	0.151	0.985	1.005	0.887	0.905
0.2	1.389	1.384	0.278	0.277	0.984	1.021	0.787	0.816
0.3	1.358	1.282	0.407	0.385	0.992	1.047	0.694	0.733
0.4	1.281	1.200	0.512	0.480	1.025	1.085	0.615	0.651
0.5	1.190	1.135	0.595	0.568	1.089	1.135	0.545	0.568
0.6	1.146	1.085	0.688	0.651	1.139	1.200	0.456	0.480
0.7	1.088	1.047	0.762	0.733	1.257	1.282	0.377	0.385
0.8	1.039	1.021	0.831	0.816	1.443	1.384	0.289	0.277
0.9	1.010	1.005	0.909	0.905	1.696	1.508	0.170	0.151

表5 1473 K 下铅铜合金活度正规溶液模型计算值与实验值

Table 5 Calculated results of regular solution model and experimental data of activity of Pb-Cu alloy at 1473 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Cu,exp}}$	$\gamma_{\text{Cu,cal}}$	$a_{\text{Cu,exp}}$	$a_{\text{Cu,cal}}$
0.1	4.166	3.926	0.417	0.393	1.013	1.017	0.912	0.915
0.2	3.148	2.947	0.630	0.589	1.065	1.070	0.852	0.856
0.3	2.278	2.287	0.683	0.686	1.188	1.164	0.832	0.815
0.4	1.772	1.836	0.709	0.734	1.359	1.310	0.815	0.786
0.5	1.472	1.525	0.736	0.763	1.581	1.525	0.791	0.763
0.6	1.273	1.310	0.764	0.786	1.883	1.836	0.753	0.735
0.7	1.143	1.164	0.800	0.815	2.304	2.287	0.691	0.686
0.8	1.060	1.070	0.848	0.856	2.884	2.946	0.577	0.589
0.9	1.015	1.017	0.914	0.915	3.702	3.926	0.370	0.393

表6 905 K 下铅锑合金活度亚正规溶液模型计算值与实验值

Table 6 Calculated results of sub-regular solution model and experimental data of activity of Pb-Sb alloy at 905 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Sb,exp}}$	$\gamma_{\text{Sb,cal}}$	$a_{\text{Sb,exp}}$	$a_{\text{Sb,cal}}$
0.1	0.817	0.819	0.082	0.082	0.998	0.998	0.898	0.898
0.2	0.852	0.855	0.170	0.171	0.990	0.990	0.792	0.792
0.3	0.885	0.887	0.266	0.266	0.978	0.978	0.685	0.685
0.4	0.914	0.916	0.366	0.366	0.961	0.962	0.577	0.577
0.5	0.939	0.941	0.470	0.471	0.939	0.941	0.471	0.471
0.6	0.961	0.962	0.577	0.577	0.914	0.916	0.366	0.367
0.7	0.978	0.979	0.685	0.685	0.885	0.888	0.266	0.267
0.8	0.990	0.990	0.792	0.792	0.852	0.857	0.170	0.171
0.9	0.998	0.998	0.898	0.898	0.817	0.823	0.082	0.082

表 7 1050 K 条件下铅锡合金活度亚正规溶液模型计算值与实验值

Table 7 Calculated results of sub-regular solution model and experimental data of activity of Pb-Sn alloy at 1050 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Sn,exp}}$	$\gamma_{\text{Sn,cal}}$	$a_{\text{Sn,exp}}$	$a_{\text{Sn,cal}}$
0.1	2.043	1.834	0.204	0.183	1.004	1.008	0.904	0.907
0.2	1.899	1.732	0.380	0.347	1.017	1.035	0.814	0.828
0.3	1.764	1.607	0.529	0.482	1.042	1.091	0.729	0.764
0.4	1.641	1.474	0.656	0.590	1.084	1.188	0.650	0.713
0.5	1.514	1.346	0.757	0.673	1.156	1.346	0.578	0.673
0.6	1.382	1.231	0.829	0.739	1.293	1.596	0.517	0.638
0.7	1.246	1.135	0.872	0.795	1.571	1.994	0.471	0.598
0.8	1.124	1.063	0.899	0.850	2.151	2.642	0.430	0.528
0.9	1.035	1.016	0.932	0.915	3.458	3.738	0.346	0.374

表 8 700 K 条件下铅铋合金活度亚正规溶液模型计算值与实验值

Table 8 Calculated results of sub-regular solution model and experimental data of activity of Pb-Bi alloy at 700 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Bi,exp}}$	$\gamma_{\text{Bi,cal}}$	$a_{\text{Bi,exp}}$	$a_{\text{Bi,cal}}$
0.1	0.518	0.536	0.052	0.054	0.994	0.992	0.895	0.893
0.2	0.582	0.604	0.116	0.121	0.974	0.969	0.779	0.775
0.3	0.654	0.674	0.196	0.202	0.937	0.930	0.656	0.651
0.4	0.730	0.744	0.292	0.298	0.882	0.877	0.529	0.526
0.5	0.809	0.811	0.405	0.405	0.812	0.811	0.406	0.405
0.6	0.879	0.872	0.527	0.523	0.773	0.734	0.309	0.294
0.7	0.939	0.924	0.657	0.647	0.649	0.651	0.195	0.195
0.8	0.978	0.965	0.782	0.772	0.574	0.565	0.115	0.113
0.9	0.996	0.991	0.896	0.892	0.518	0.478	0.052	0.048

表 9 1273 K 条件下铅银合金活度亚正规溶液模型计算与实验值

Table 9 Calculated results of sub-regular solution model and experimental data of activity of Pb-Ag alloy at 1273 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Ag,exp}}$	$\gamma_{\text{Ag,cal}}$	$a_{\text{Ag,exp}}$	$a_{\text{Ag,cal}}$
0.1	1.377	1.228	0.138	0.123	0.985	1.003	0.887	0.902
0.2	1.389	1.226	0.278	0.245	0.984	1.013	0.787	0.810
0.3	1.358	1.207	0.407	0.362	0.992	1.035	0.694	0.725
0.4	1.281	1.176	0.512	0.470	1.025	1.075	0.615	0.645
0.5	1.190	1.137	0.595	0.569	1.089	1.137	0.545	0.569
0.6	1.146	1.097	0.688	0.658	1.139	1.232	0.456	0.493
0.7	1.088	1.060	0.762	0.7419	1.257	1.372	0.377	0.412
0.8	1.039	1.029	0.831	0.823	1.443	1.577	0.289	0.315
0.9	1.010	1.008	0.909	0.907	1.696	1.876	0.170	0.188

表 10 1473 K 条件下铅铜合金活度亚正规溶液模型计算与实验值

Table 10 Calculated results of sub-regular solution model and experimental data of activity of Pb-Cu alloy at 1473 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Cu,exp}}$	$\gamma_{\text{Cu,cal}}$	$a_{\text{Cu,exp}}$	$a_{\text{Cu,cal}}$
0.1	4.166	4.152	0.417	0.415	1.013	1.018	0.912	0.916
0.2	3.148	3.043	0.630	0.609	1.065	1.072	0.852	0.858
0.3	2.278	2.323	0.683	0.697	1.188	1.167	0.832	0.817
0.4	1.772	1.845	0.709	0.738	1.359	1.313	0.815	0.788
0.5	1.472	1.523	0.736	0.761	1.581	1.523	0.791	0.761
0.6	1.273	1.305	0.764	0.783	1.883	1.820	0.753	0.728
0.7	1.143	1.160	0.800	0.812	2.304	2.239	0.691	0.672
0.8	1.060	1.067	0.848	0.854	2.884	2.831	0.579	0.566
0.9	1.015	1.016	0.914	0.915	3.702	3.675	0.370	0.368

1.3 分子相互作用体积模型

根据分子相互作用体积模型^[15], 对于 i - j 二元合金体系, 溶液体系的摩尔过剩吉布斯能可表示为

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln \left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) + x_j \ln \left(\frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) - \frac{x_i x_j}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right) \quad (12)$$

式中: x_i 和 x_j 是纯物质 i 和 j 的摩尔分数; V_{mi} 和 V_{mj} 分别是纯物质 i 和 j 的摩尔体积; B_{ij} 和 B_{ji} 表示对势能相互作用参数; Z_i 表示液态金属的配位数。

由式(12)可得组元 i 、 j 的活度系数表达式为

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) + x_j \left(\frac{V_{mj} B_{ji}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} - \frac{V_{mi} B_{ij}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) - \frac{x_j^2}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right) \quad (13)$$

$$\ln \gamma_j = \ln \left(\frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) - x_i \left(\frac{V_{mj} B_{ji}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} - \frac{V_{mi} B_{ij}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) - \frac{x_i^2}{2} \left(\frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right) \quad (14)$$

采用分子相互作用体积模型计算组元活度系数时, 首先要获得配位数 Z , 然后用无限稀活度系数法

和牛顿迭代方法^[16]计算获得 B 参数, 最后把配位数 Z , 对势能相互作用参数 B 和组元摩尔体积代入式(13)和(14)即可获得 i 和 j 的活度系数。其中配位数的函数表达式为

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left(\frac{r_{mi}^3 - r_{0i}^3}{r_{mi} - r_{0i}} \right) \rho_i r_{mi} \exp \left(\frac{\Delta H_{mi} (T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right) \quad (15)$$

式中: $Z_c=12$ 为密堆配位数; $\rho_i=N_i/V_i=0.6022/V_{mi}$ 为分子(或原子)数密度; ΔH_{mi} 为金属的熔化焓; T_{mi} 为熔化温度; T 为绝对温度; r_{0i} 和 r_{mi} 分别为熔点附近径向距离的起始值和第一峰值。

MIVM 计算配位数所需相关参数^[17-18]如表 11 所列, 无限稀活度系数法计算获得的 Z 、 B 参数如表 12 所列, 活度系数计算结果如表 13~17 所列。

1.4 模型预测偏差

为了检验正规溶液模型、亚正规溶液模型以及分子相互作用体积模型的可靠性, 分别计算了各模型的平均相对偏差 S_i 和平均标准偏差 S_i^* , 并与实验值^[19]进行了偏差分析。 S_i 和 S_i^* 的表达式分别为

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{a_{i,\text{exp}} - a_{i,\text{cal}}}{a_{i,\text{exp}}} \right| \quad (16)$$

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[a_{i,\text{exp}} - a_{i,\text{cal}} \right]^2 \right]^{1/2} \quad (17)$$

计算结果如表 18~20 所列。从表 18~20 可看出, 这三种模型在计算铅基二合金活度时, 平均标准偏差基本接近; 对标准偏差取平均值可知, MIVM 的平均相对偏差最小, 分别为 0.0203 和 0.0220。另外, 杨红卫

表 11 MIVM 计算配位数所需相关参数^[17-18]

Table 11 Required parameters for calculation of coordination number				
i	$\Delta H_{mi}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_{mi}/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$r_{oi}/(10^{-8}\text{cm})$	$r_{mi}/(10^{-8}\text{cm})$
Pb	4.81	$19.4[1+1.24\times 10^{-4}(T-600)]$	2.76	3.26
Sb	39.70	$18.8[1+1.30\times 10^{-4}(T-904)]$	2.58	3.26
Sn	7.07	$17.0[1+0.87\times 10^{-4}(T-505)]$	2.68	3.14
Bi	10.88	$20.8[1+1.17\times 10^{-4}(T-544)]$	2.78	3.34
Ag	11.09	$11.6[1+0.98\times 10^{-4}(T-1234)]$	2.34	2.82
Cu	13.00	$7.94[1+1.00\times 10^{-4}(T-1356)]$	2.06	2.50

表 12 无限稀活度系数法计算获得的 Z 、 B 参数

Table 12 Parameters of Z and B obtained by infinite dilute activity coefficient method							
$i-j$	T/K	γ_i^∞	γ_j^∞	Z_i	Z_j	B_{ij}	B_{ji}
Pb-Sb	905	0.779	0.779	10.29	8.74	0.5908	1.6236
Pb-Sn	1050	2.195	6.816	9.61	8.82	0.5198	1.2204
Pb-Bi	700	0.467	0.496	10.13	7.07	0.5036	1.6659
Pb-Ag	1273	0.994	2.031	9.55	11.19	0.475	1.5474
Pb-Cu	1473	4.872	5.271	8.90	10.61	0.7657	0.8678

表 13 905 K 条件下铅锡合金活度分子相互作用体积模型计算值与实验值

Table 13 Calculated results of MIVM and experimental data of activity of Pb-Sb alloy at 905 K								
x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Sb,exp}}$	$\gamma_{\text{Sb,cal}}$	$a_{\text{Sb,exp}}$	$a_{\text{Sb,cal}}$
0.1	0.817	0.812	0.082	0.081	0.998	0.998	0.898	0.898
0.2	0.852	0.845	0.170	0.169	0.990	0.991	0.792	0.793
0.3	0.885	0.877	0.266	0.263	0.978	0.979	0.685	0.685
0.4	0.914	0.907	0.366	0.363	0.961	0.961	0.577	0.577
0.5	0.939	0.935	0.470	0.467	0.939	0.938	0.470	0.469
0.6	0.961	0.958	0.577	0.575	0.914	0.910	0.366	0.364
0.7	0.978	0.977	0.685	0.684	0.885	0.877	0.266	0.263
0.8	0.990	0.991	0.792	0.793	0.852	0.824	0.170	0.165
0.9	0.998	0.998	0.898	0.898	0.817	0.808	0.082	0.081

表 14 1050 K 条件下铅锡合金活度分子相互作用体积模型计算值与实验值

Table 14 Calculated results of MIVM and experimental data of activity of Pb-Sn alloy at 1050 K								
x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Sn,exp}}$	$\gamma_{\text{Sn,cal}}$	$a_{\text{Sn,exp}}$	$a_{\text{Sn,cal}}$
0.1	2.043	2.084	0.204	0.208	1.004	1.003	0.904	0.903
0.2	1.899	1.956	0.380	0.391	1.017	1.014	0.814	0.812
0.3	1.764	1.816	0.529	0.545	1.042	1.040	0.729	0.728
0.4	1.641	1.668	0.656	0.667	1.084	1.090	0.650	0.654
0.5	1.514	1.517	0.757	0.758	1.156	1.178	0.578	0.589
0.6	1.382	1.370	0.829	0.822	1.293	1.336	0.517	0.534
0.7	1.246	1.234	0.872	0.864	1.571	1.624	0.471	0.487
0.8	1.124	1.119	0.899	0.895	2.151	2.189	0.430	0.438
0.9	1.035	1.035	0.932	0.931	3.458	3.441	0.346	0.344

表 15 700 K 条件下铅铋合金活度分子相互作用体积模型计算值与实验值

Table 15 Calculated results of MIVM and experimental data of activity of Pb-Bi alloy at 1050 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Bi,exp}}$	$\gamma_{\text{Bi,cal}}$	$a_{\text{Bi,exp}}$	$a_{\text{Bi,cal}}$
0.1	0.518	0.529	0.052	0.053	0.994	0.993	0.895	0.894
0.2	0.582	0.597	0.116	0.119	0.974	0.972	0.779	0.778
0.3	0.654	0.669	0.196	0.201	0.937	0.936	0.656	0.655
0.4	0.730	0.743	0.292	0.297	0.882	0.885	0.529	0.531
0.5	0.809	0.815	0.405	0.408	0.812	0.820	0.406	0.410
0.6	0.879	0.882	0.527	0.529	0.773	0.744	0.309	0.298
0.7	0.939	0.937	0.657	0.656	0.649	0.665	0.195	0.199
0.8	0.978	0.976	0.782	0.781	0.574	0.589	0.115	0.118
0.9	0.996	0.996	0.896	0.896	0.518	0.527	0.052	0.053

表 16 1273 K 条件下铅银合金活度分子相互作用体积模型计算值与实验值

Table 16 Calculated results of MIVM and experimental data of activity of Pb-Ag alloy at 1273 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Ag,exp}}$	$\gamma_{\text{Ag,cal}}$	$a_{\text{Ag,exp}}$	$a_{\text{Ag,cal}}$
0.1	1.377	1.027	0.138	0.103	0.985	0.998	0.887	0.899
0.2	1.389	1.058	0.278	0.212	0.984	0.993	0.787	0.795
0.3	1.358	1.084	0.407	0.325	0.992	0.985	0.694	0.690
0.4	1.281	1.103	0.512	0.441	1.025	0.976	0.615	0.586
0.5	1.190	1.111	0.595	0.556	1.089	0.971	0.545	0.485
0.6	1.146	1.106	0.688	0.664	1.139	0.977	0.456	0.391
0.7	1.088	1.086	0.762	0.760	1.257	1.011	0.377	0.303
0.8	1.039	1.055	0.831	0.844	1.443	1.108	0.289	0.222
0.9	1.010	1.019	0.909	0.918	1.696	1.354	0.170	0.135

表 17 1473 K 条件下铅铜合金活度分子相互作用体积模型计算值与实验值

Table 17 Calculated results of MIVM and experimental data of activity of Pb-Cu alloy at 1473 K

x_{Pb}	$\gamma_{\text{Pb,exp}}$	$\gamma_{\text{Pb,cal}}$	$a_{\text{Pb,exp}}$	$a_{\text{Pb,cal}}$	$\gamma_{\text{Cu,exp}}$	$\gamma_{\text{Cu,cal}}$	$a_{\text{Cu,exp}}$	$a_{\text{Cu,cal}}$
0.1	4.166	3.504	0.417	0.350	1.013	1.017	0.912	0.915
0.2	3.148	2.685	0.630	0.537	1.065	1.066	0.852	0.853
0.3	2.278	2.145	0.683	0.643	1.188	1.149	0.832	0.804
0.4	1.772	1.769	0.709	0.707	1.359	1.247	0.815	0.748
0.5	1.472	1.500	0.736	0.750	1.581	1.458	0.791	0.729
0.6	1.273	1.306	0.764	0.783	1.883	1.728	0.753	0.691
0.7	1.143	1.168	0.800	0.817	2.304	2.127	0.691	0.638
0.8	1.060	1.074	0.848	0.859	2.884	2.735	0.577	0.547
0.9	1.015	1.019	1.015	0.917	3.702	3.693	0.370	0.369

表 18 铅基二元组元合金活度正规溶液模型预测偏差

Table 18 Average relative deviations S and average standard deviations S^* of activity of components for Pb-based alloys calculated using regular solution model

$i-j$	T/K	$\Omega_{ij}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\pm S_i^*$	$\pm S_j^*$	$\pm S_i/\%$	$\pm S_j/\%$
Pb-Sb	905	-1878.5577	0.0001	0.0002	0.0242	0.0628
Pb-Sn	1050	10106.3999	0.0661	0.0630	9.7525	10.5562
Pb-Bi	700	-4727.1853	0.0047	0.0050	1.1748	1.4694
Pb-Ag	1273	5368.4982	0.0234	0.0249	4.2034	4.8779
Pb-Cu	1473	20678.5544	0.0220	0.0183	2.8571	2.3959
Average value			0.0233	0.0223	3.6024	3.8724

表 19 铅基二元组元合金活度亚正规溶液模型预测偏差

Table 19 Average relative deviations S and average standard deviations S^* of activity of components for Pb-based binary alloys calculated using sub-regular solution mode

$i-j$	T/K	$\Omega_{ij}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\pm S_i^*$	$\pm S_j^*$	$\pm S_i/\%$	$\pm S_j/\%$
Pb-Sb	905	-1800.0299	0.0006	0.0033	0.1562	0.5269
Pb-Sn	1050	14211.4876	0.0598	0.0785	8.4729	12.6784
Pb-Bi	700	-5401.4777	0.0096	0.0059	2.0890	1.8797
Pb-Ag	1273	8221.1264	0.0273	0.0310	6.4430	6.1428
Pb-Cu	1473	19680.9154	0.0172	0.0185	1.9947	2.0938
Average value			0.0229	0.0274	3.8312	4.6643

表 20 铅基二元组元合金活度 MIVM 预测偏差

Table 20 Average relative deviations S and average standard deviations S^* of activity of components for Pb-based binary alloys calculated using MIVM

$i-j$	T/K	$\pm S_i^*$	$\pm S_j^*$	$\pm S_i/\%$	$\pm S_j/\%$
Pb-Sb	905	0.0016	0.0013	0.4356	0.4420
Pb-Sn	1050	0.0084	0.0091	1.3367	1.3285
Pb-Bi	700	0.0029	0.0045	1.1184	1.3103
Pb-Ag	1273	0.0472	0.0472	10.7550	10.6815
Pb-Cu	1473	0.0415	0.0481	4.9523	5.1842
Average value		0.0203	0.0220	3.7196	3.7893

等^[20]采用 Wilson 和第一性原理计算了 Pb-Cu、Pb-Ag 和 Pb-Sn 合金组元活度, 其平均标准偏差 S_i^* 均大于分子相互作用体积模型, 表明采用分子相互作用体积模型计算铅基二元合金组元活度具有较高的可靠性。其次, MIVM 的平均相对偏差分别为 3.7196 和 3.7893, 小于亚正规溶液模型的预测偏差, 但是组元铅的平均标准偏差 S_{Pb}^* 略大于正规溶液模型, 这主要是由于 MIVM 在计算 Pb-Ag 合金活度时其相对偏差较大, 为 10.7550%。

2 气-液平衡预测模型建立

二元合金体系达到气液相平衡的热力学条件是两组元在气相和液相中的逸度相等^[21], 数学表达式如下:

$$\hat{f}_i^V(T, p, y_i) = \hat{f}_i^L(T, p, x_i)$$

(18)

忽略压力的影响, 引入气液相逸度表达式, 可得:

$$\hat{f}_i^V(T, p, y_i) = \hat{\Phi}_i^V p y_i;$$

$$\hat{f}_i^L(T, p, x_i) = \gamma_i x_i p_i^* \Phi_i^* \exp\left(\frac{V_i^L(p - p_i^*)}{RT}\right) \quad (19)$$

基于式(18)和(19)可得:

$$\hat{\Phi}_i^V p y_i = \Phi_i^* p_i^* \gamma_i x_i \exp\left(\frac{V_i^L(p - p_i^*)}{RT}\right) \quad (20)$$

式中: $\hat{\Phi}_i^V$ 、 Φ_i^* 分别为组元 i 在气相中的逸度系数和组元 i 的饱和液态逸度系数; T 和 p 分别为温度和系统压力; p_i^* 为组元 i 在温度 T 时的饱和蒸汽压, γ_i 为组元 i 在液相中的活度系数, x_i 和 y_i 分别为组元 i 在液相和气相中的摩尔分数; V_i^L 为纯组分 i 的摩尔体积; R 为摩尔气体常数。

$$\text{在真空条件下逸度系数等于 1, } \exp\left(\frac{V_i^L(p - p_i^*)}{RT}\right)$$

也近似等于 1, 所以式(20)简化为

$$p y_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (21)$$

对于二元合金体系 $i-j$:

$$x_i + x_j = 1; \quad y_i + y_j = 1 \quad (22)$$

$$p = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j x_j = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j (1 - x_i) \quad (23)$$

联立式(22)和(23), 可得到组元 i 在液相和气相中的摩尔分数 x_i 和 y_i 分别为

$$x_i = \frac{p - p_j^* \gamma_j}{p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j} \quad (24)$$

$$y_i = \frac{p_i^* \gamma_i x_i}{p} \quad (25)$$

从活度计算结果可知, MIVM 预测精度最高, 因此, 在下面气液平衡计算过程中均采用 MIVM 计算铅基合金组元的活度系数, 将活度系数代入式(24)和(25)即可得到铅基合金的气液平衡数据。

3 铅基合金气-液平衡预测

3.1 二元合金体系 VLE

金属的饱和蒸汽压是随温度变化的函数, 其表达式为

$$\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D \quad (26)$$

式中: A 、 B 、 C 、 D 为蒸发常数, 具体数值列于表 21。

气液平衡相图包括 T - x - y 相图和 p - x - y 相图。其

表 21 铅基二元合金组元饱和蒸汽压蒸发常数及温度范围

Table 21 Evaporation constant and temperature range of saturated vapor pressure of Pb-based binary alloy

Element	Vapor pressure equation/Pa	Temperature range/K
Pb	$\lg p^{\text{sat}} = -10130T^{-1} - 0.985 \lg T + 13.285$	601–2022
Sn	$\lg p^{\text{sat}} = -15500T^{-1} + 10.355$	505–2875
Sb	$\lg p^{\text{sat}} = -6500T^{-1} + 8.495$	904–1860
Cu	$\lg p^{\text{sat}} = -17520T^{-1} - 1.21 \lg T + 15.33$	1083–2570
Bi	$\lg p^{\text{sat}} = -10400T^{-1} - 1.26 \lg T + 14.47$	27–1564
Ag	$\lg p^{\text{sat}} = -14400T^{-1} - 0.85 \lg T + 13.82$	960.8–2147

中 T - x - y 相图的计算步骤如下:

① 首先采用式(26)计算组元 i 、 j 的饱和温度 $T_{i,b}$;

② 设置一系列的 x_i 值, 并采用 $T = \sum_{i=1}^c x_i T_{i,b}$ 计算

得到一个近似温度 T , 且保证 $\sum_{i=1}^c x_i = 1$;

③ 采用式(13)和(14)计算温度 T 时组元 i 、 j 的活度系数 γ_i 、 γ_j ;

④ 采用式(26)计算温度 T 时组元 i 、 j 的饱和蒸汽压 p_i^* 、 p_j^* ;

⑤ 将 γ_i 、 γ_j 及 p_i^* 、 p_j^* 代入式(23)计算得到 p , 若 p 与设定体系压力 p° 的偏差在允许偏差范围内, 则输出 T 、 x_i 和 y_i 。若不收敛, 则重新估算一个新的温度 T , 并返回步骤③重复上述过程, 直至收敛。基于上述步骤, 即可计算得到铅基合金体系的气液平衡数据, 从而得到 Pb-Sb^[22]、Pb-Sn^[23]、Pb-Bi、Pb-Ag^[24]、Pb-Cu^[25] 的 T - x - y 图, 如图 1 所示。

气液相平衡成分图^[1,7,10-12,16]反映的是真空蒸馏气-液相平衡的间断过程, 无法简便、直观地描述蒸馏过程中气、液相成分动态变化。而采用气液平衡相图则可有效避免上述问题, 基于气液平衡相图, 可预测蒸馏产品成分。例如, 对于 Pb-Sn 体系(见图 1(b)), 在 1304 K、5 Pa 条件下达到平衡时, 残留物(液相)中锡含量为 0.992, 挥发物(气相)中铅含量为 0.994, 表明此条件下采用真空蒸馏可有效分离铅锡合金。另外, 从图 1(b)可看出, 在同一系统压力下, 随着蒸馏温度升高, 残留物中锡含量逐渐升高, 但相应地气相中铅含量逐渐降低。因此, 为了获得纯度较高的锡, 则需在较高温度下进行, 如 5 Pa 条件下, 若需获得纯度为 0.999 的锡, 则蒸馏温度不应低于 1474 K。相反, 若需获得纯度为 0.999 的铅, 则蒸馏温度不应高于 1226 K。可见, 气液平衡相图不仅可预测产品成分, 还能根据所需产品简便地选择最优蒸馏参数。

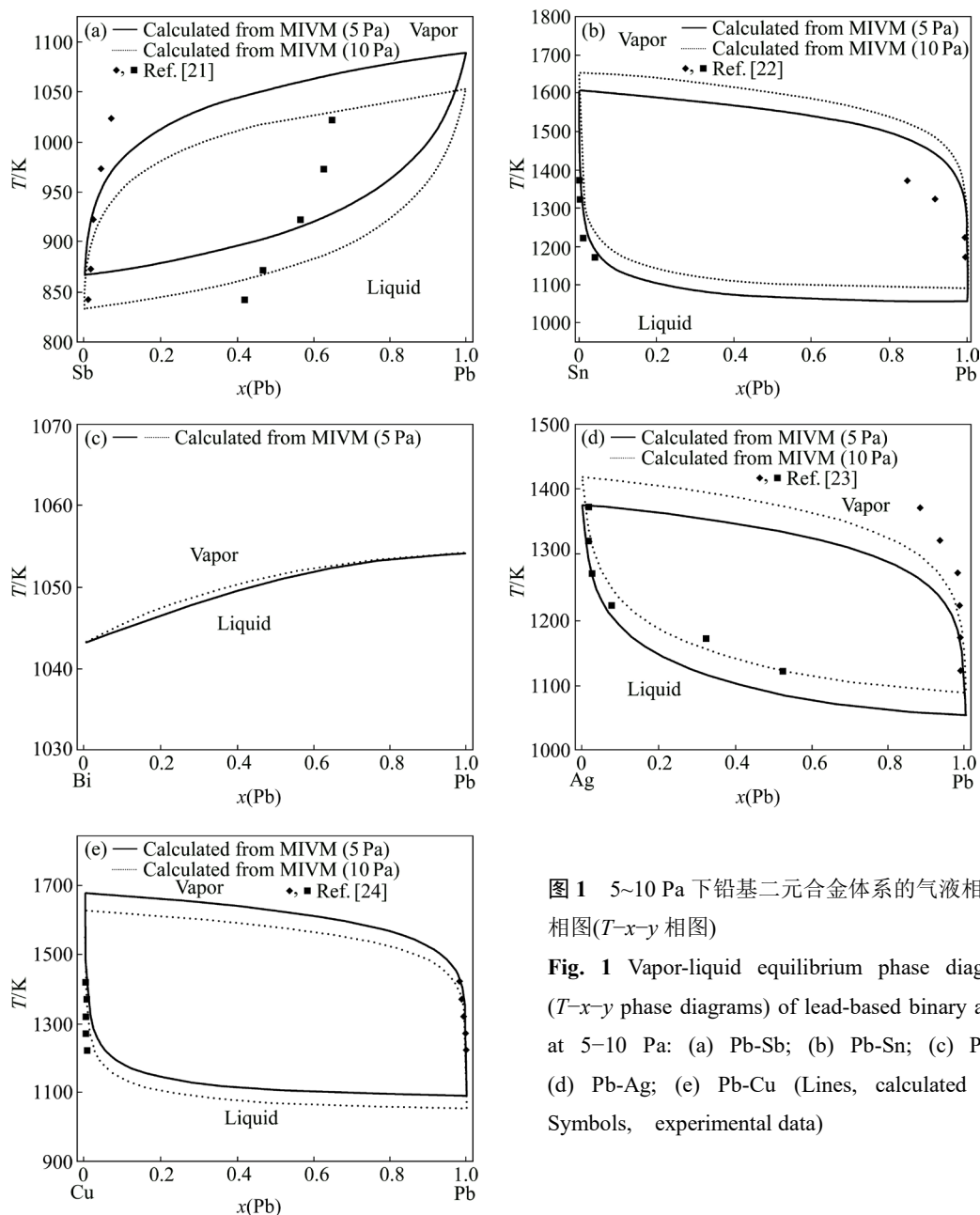


图1 5~10 Pa下铅基二元合金体系的气液相平衡相图(T - x - y 相图)

Fig. 1 Vapor-liquid equilibrium phase diagrams (T - x - y phase diagrams) of lead-based binary alloys at 5~10 Pa: (a) Pb-Sb; (b) Pb-Sn; (c) Pb-Bi; (d) Pb-Ag; (e) Pb-Cu (Lines, calculated data; Symbols, experimental data)

从铅基二元合金气液相平衡相图(T - x - y 图)可看出,气液平衡预测值与实验值吻合,但也存在偏差,造成偏差的主要原因有:

1) 本文所采用的实验数据是采用真空蒸馏方法测定的,由于金属蒸汽的特殊性,蒸馏过程中气相存在冷凝,且冷凝液无法回流,实验误差较大;

2) 气液平衡计算过程中所做的假设也会产生一定偏差。从 T - x - y 图可准确选取真空蒸馏分离合金的最优工艺参数(如温度、压力等),同时还能准确预测产品成分,这对真空蒸馏设备的改进及过程控制、优化具有重要的指导意义。

3.2 p - x - y 相图计算

p - x - y 相图的计算是已知 T 、 x_i 求解 p 、 y_i 。由于温度 T 是已知量,所以设置一系列 x_i 值,采用式(13)和(14)计算得到活度系数 γ_i 、 γ_j ,另外采用式(26)计算得到温度 T 时的 p_i^* 、 p_j^* 。将 γ_i 、 γ_j 和 p_i^* 、 p_j^* 代入式(23)可计算得到一系列的 p ; y_i 则从式(25)计算得到。最后采用 p 、 x_i 、 y_i 可获得铅基体系的 p - x - y 相图,如图2所示。从 p - x - y 相图中同样可分析真空蒸馏过程中产品成分随蒸馏温度和压力的动态变化情况。换言之,若蒸馏温度和系统压力已基于 p - x - y 相图确定,则蒸馏产物中金属的含量可预先确定下来。另外,从图2(c)

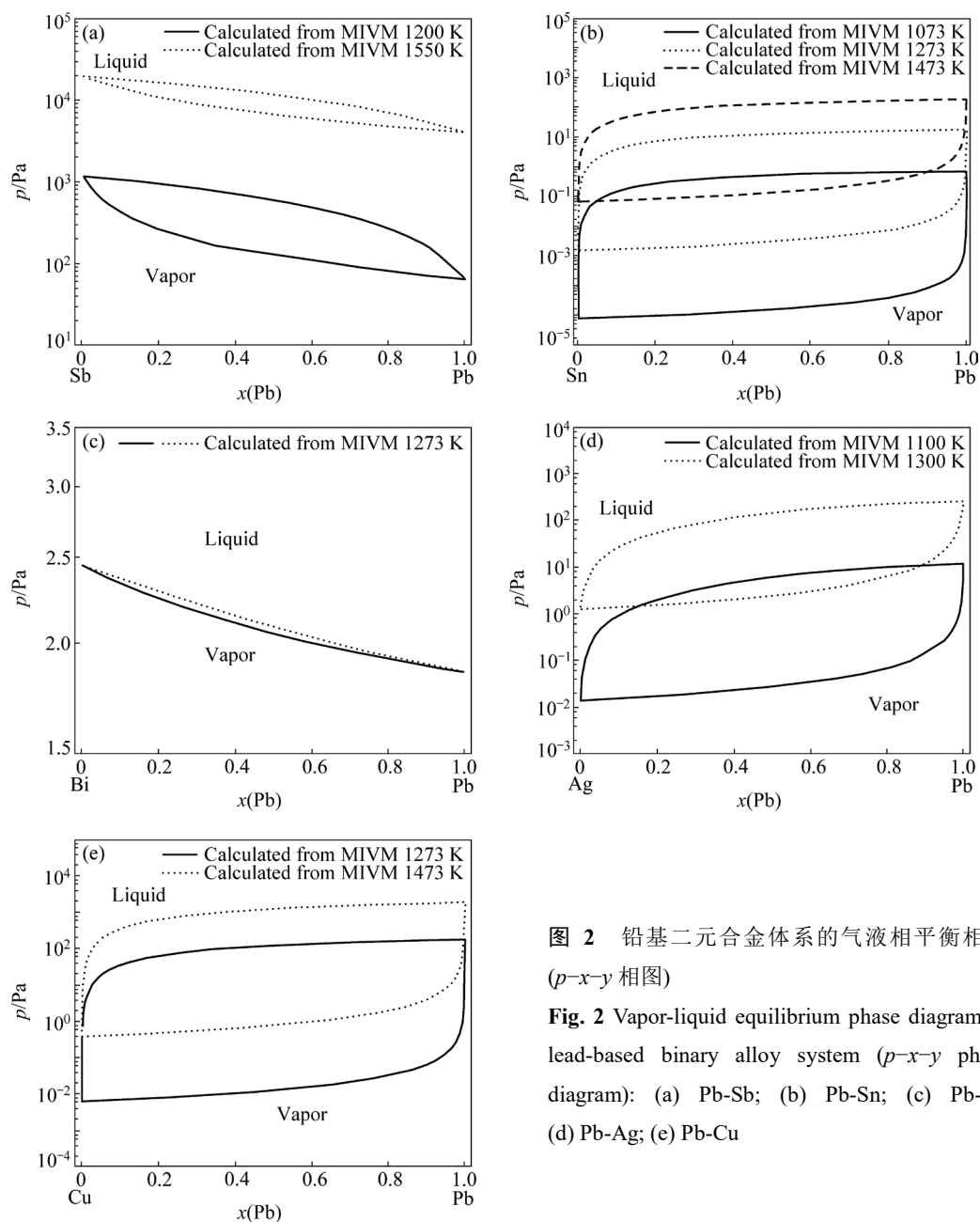


图2 铅基二元合金体系的气液相平衡相图 (p - x - y 相图)

Fig. 2 Vapor-liquid equilibrium phase diagram of lead-based binary alloy system (p - x - y phase diagram): (a) Pb-Sb; (b) Pb-Sn; (c) Pb-Bi; (d) Pb-Ag; (e) Pb-Cu

中可看出, Pb-Bi 合金气相线与液相线无限接近, 且存在共沸点, 故采用真空蒸馏无法分离 Pb-Bi 合金, 该结论与伊家飞等^[26]所得铅铋合金真空蒸馏实验结果一致, 证明本研究通过分子相互作用体积模型计算获得的铅-铋合金气液相平衡相图是正确的。

4 结论

1) 本工作采用正规溶液模型、亚正规溶液模型以及分子相互作用体积模型计算了铅基二元合金体系的活度, 并与实验值进行了偏差分析, 计算结果表明

MIVM 偏差最小, 更适用于计算铅基二元合金的活度。

2) 在此基础上采用 MIVM 和气液相平衡理论计算了铅基二元合金的气液相平衡相图, 并与实验数据进行了对比。计算结果与实验数据基本吻合, 导致偏差的原因主要归结于实验而不是计算。

3) 气液相平衡相图不同于气液相成分图, 可以直观地判断分离效果以及预测最终的气液相平衡数据, 以便更好地指导真空蒸馏生产实践。

REFERENCES

- [1] 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[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1315–1324.
- [2] 薛福连. 内燃机轴承铅-锡-铜镀层退除工艺[J]. 材料保护, 2003, 36(4): 69.
XUE Fu-lian. Removal process of lead-tin-copper coating on internal combustion engine bearings[J]. Material Protection, 2003, 36 (4): 69.
- [3] 陈海大, 李连军. 双氧水氯化法处理铅阳极泥的实验[J]. 湖南有色金属, 2011, 27(5): 32–34.
CHEN Hai-da, LI Lian-jun. Experiments on hydrogen & chlorination leaching process for treating lead anode slime[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2011, 27(5): 32–34.
- [4] 李平. 铅铋合金的湿法处理工艺[C]//合作 发展 创新—2008(太原)首届中西部十二省市自治区有色金属工业发展论坛论文集. 2008.
LI Ping. Wet Treatment Process of Lead-Bismuth Alloy[C]//Cooperative Development and Innovation—2008 (Taiyuan) Papers Collection of the First Forum on Development of Non-ferrous Metals Industry in Twelve Provinces, Municipalities and Autonomous Regions of Midwest China. 2008.
- [5] 唐谟堂, 杨声海, 唐朝波, 韦明芳. 用 AC 法从高锑低银类铅阳极泥中回收银和铅[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003, 34(2): 132–135.
TANG Mo-tang YANG Sheng-hai TANG Chao-bo WEI Ming-fang Recovery of silver and lead from lead electrolysis refining anodic slime bearing high antimony and lower silver by AC process[J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science Edition), 2003, 34 (2): 132–135.
- [6] 戴永年, 杨斌. 有色金属真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
DAI Yong-nian, YANG Bin. Vacuum metallurgy of nonferrous metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [7] KONG Xiang-Feng, YANG Bin, XIONG Heng, KONG Ling-xin LIU Da-chun XU Bao-qiang. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6): 1946–1950.
- [8] SONG B Y, XU B Q, YANG B, JIANG W L, CHEN X M, XU N, LIU D C, DAI Y N. Ab initio molecular dynamics studies of Pb_mSb_n ($m+n \leq 9$) alloy clusters[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(10): 4905–4913.
- [9] SONG Bin-yi, XU Na, JIANG Wen-long, YANG Bin, CHEN Xiu-min, XU Bao-qiang, KONG Ling-xin, LIU Da-chun, DAI Yong-nian. Study on azeotropic point of Pb-Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation[J]. Vacuum, 2016, 125: 209–214.
- [10] 孔令鑫, 李一夫, 杨斌, 徐宝强, 刘大春, 戴永年. 分子相互作用体积模型在真空蒸馏分离 Pb-Sb、Pb-Ag 和 Sb-Cu 合金中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 535–542.
- KONG Ling-xin, LI Yi-fu, YANG Bin, XU Bao-qiang, LIU Da-chun, DAI Yong-nian. Application of molecular interaction volume model in separation of Pb-Sb, Pb-Ag and Sb-Cu alloys by vacuum distillation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 535–542.
- [11] KONG Ling-xin, XU Jun-jie, XU Bao-qiang, XU Shuai, YANG Bin, LI Yi-fu. Application of MIVM for Sn-Ag and Sn-In Alloys in Vacuum Distillation[C]//TMS 2016 145th, Annual Meeting & Exhibition. Springer International Publishing, 2016: 385–391.
- [12] KONG Ling-xin, WANG An-xiang, YANG Bin, XU Bao-qiang, LIU Da-chun. Application of MIVM for Cu-Ni alloy in vacuum distillation[C]//TMS 2015 144 th, Annual Meeting & Exhibition. Springer International Publishing, 2015: 833–840.
- [13] HILDEBRAND J H. Solubility. XII. Regular solutions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1929, 51(1): 66–80.
- [14] HARDY H K. A “sub-regular” solution model and its application to some binary alloy systems[J]. Acta Metallurgica, 1953, 1(2): 202–209.
- [15] TAO D P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys[J]. Thermochimica Acta, 2000, 363(1/2): 105–113.
- [16] 孔令鑫, 杨斌, 李一夫, 徐宝强, 韩龙, 李亮, 刘大春. MIVM 在真空蒸馏分离锡锌合金中的应用及实验研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(5): 483–489.
KONG Ling-xin, YANG Bin, LI Yi-fu, XU Bao-qiang, HAN Long, LI Liang, LIU Da-chun. Modeling and experimental study of tin-zinc alloy separation by vacuum distillation[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(5): 483–489.
- [17] IIDA T, GUTHRIE R I L. The physical properties of liquid metals[M]. Oxford: Oxford University Press, 1988.
- [18] FERRO R, SACCONI A. Structure of solids[M]. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1993: 704–713.
- [19] HULTGREN R R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys[J]. 1973, 66(1): 55–98.
- [20] YANG Xiao-mei, CHEN Xiu-min, ZHANG Chen, XIE Xiao-guang, YANG Bin, XU Bao-qiang, LIU Da-chun, YANG Hong-wei. Prediction of vapor-liquid equilibria for the Pb-X (X=Ag, Cu and Sn) systems in vacuum distillation using ab initio methods and Wilson equation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 417: 25–28.
- [21] SMITH J M, VAN NESS H C, ABBOTT M M. Introduction to chemical engineering thermodynamics[M]. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [22] XU Jun-jie, KONG Lin-xing, XU Bao-qiang, YANG Bin, YOU Yan-jun, XU Shuai, ZHOU Yue-zhen, LI Yi-fu, LIU Da-chun. (Vapor + Liquid) equilibrium (VLE) for binary

- lead-antimony system in vacuum distillation: new data and modeling using Nonrandom two-liquid (NRTL) model[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2016, 47(9): 4494–4501.
- [23] JIA G B, YANG B, LIU D C. Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6): 1822–1831.
- [24] 蒋文龙, 陈金杰, 李一夫, 杨 斌, 刘大春. 铅银合金真空分离的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2014, 34(5): 533–537.
- JIANG Wen-long, CHEN Jin-jie, LI Yi-fu, YANG Bin, LIU Da-chun. Separation of lead-silver alloy deposited in hydrometallurgy of non-ferrous metals by vacuum distillation[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(5): 533–537.
- [25] ZHANG Chen, JIANG Wen-Long, YANG Bin, LIU Da-chun, XU Bao-qiang, YANG Hong-wei. Experimental investigation and calculation of vapor-liquid equilibria for Cu-Pb binary alloy in vacuum distillation[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 405(15): 68–72.
- [26] 伊家飞, 刘大春, 杨 斌, 孔令鑫, 戴永年. 分子相互作用体积模型在真空蒸馏分离 Pb-Bi 二元合金中的应用[J]. *真空科学与技术学报*, 2014, 34(7): 763–767.
- YI Jia-fei, LIU Da-chun, YANG Bin, KONG Ling-xin, DAI Yong-nian. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation separation of Pb-Bi binary alloys[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(7): 763–767.

Model prediction of component activity and vapor liquid equilibrium in lead-based alloy system

GAO Jing-bao^{1, 2, 3}, XU Jun-jie^{1, 2, 3}, YOU Yan-jun^{1, 2, 3}, KONG Ling-xin^{1, 2, 3},
YANG Bin^{1, 2, 3}, XU Bao-qiang^{1, 2, 3}, LI Yi-fu^{1, 2, 3}

- (1. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Key Laboratory for Nonferrous Vacuum Metallurgy of Yunnan Province,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. State Key Laboratory Breeding Base of Complex Nonferrous Metal Resources
Clear Utilization in Yunnan Province,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: the activity of Pb-Sb, Pb-Sn, Pb-Bi, Pb-Ag, Pb-Cu alloys was predicted by the regular solution model, the sub-regular solution model and the molecular interaction volume model (MIVM). The prediction deviation of the model was calculated. The results show that the average relative deviation of MIVM is less than 10.7550% and the absolute deviation is less than 0.0481. The activity of MIVM prediction of the lead based alloy components is reliable. On this basis, the vapor liquid equilibrium prediction model of binary alloy system was established using MIVM, vacuum metallurgy and theory of vapor liquid equilibrium. The VLE data of the lead based alloy were calculated by the model, and the VLE phase diagram (including $T-X-y$ and $P-X-y$) phase diagram) was drawn. Finally, the reliability was tested by the experimental data of VLE. The results show that the predicted value of the model is in agreement with the experimental value. The prediction model of the vapor liquid equilibrium of the lead based alloy system established in this paper is feasible. It provides a reliable model for improvement and process control and optimization of lead based alloy vacuum distillation equipment.

Key words: vacuum distillation; lead based alloy; activity; VLE; thermodynamic model

Foundation item: Project(KKKP201752023) supported by the High Level Talent Platform Construction Program of Kunming University of Science and Technology, China

Received date: 2018-04-04; **Accepted date:** 2018-07-04

Corresponding author: KONG Ling-xin; Tel: +86-15987180307; E-mail: kkmust@126.com

(编辑 何学锋)