



锡基合金体系 组元活度及气-液平衡的模型预测

任佳琦^{1,2,4}, 徐俊杰^{1,2,4}, 孔令鑫^{1,2,3,4}, 杨斌^{1,2,3,4}, 徐宝强^{1,2,3,4}

(1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 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 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;
4. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 采用正规溶液模型、亚正规溶液模型以及简化的分子相互作用体积模型(Simplified molecular interaction volume model, SMIVM)预测 Pb-Sn、Sb-Sn、Bi-Sn 合金组元的活度, 并计算模型的预测偏差。结果表明: SMIVM 的平均标准偏差最小, 分别为 0.0050 和 0.0046, 表明采用 SMIVM 预测锡基合金组元的活度是可靠的。在此基础上, 采用 SMIVM, 结合真空冶金及气液平衡理论, 建立二元合金体系的气-液平衡(Vapor-liquid equilibrium, VLE)预测模型。采用该模型计算上述锡基合金的 VLE 数据, 并绘制 VLE 相图(包括 $T-x(y)$ 和 $p-x(y)$ 相图), 最后采用 VLE 实验数据检验其可靠性。结果表明: 采用该方法预测锡基合金体系的气-液相平衡具有较高的可靠性。依据气-液平衡相图, 分析真空蒸馏分离锡基合金的实验条件以及不同蒸馏条件下的产物成分, 可为真空蒸馏设备的改进及蒸馏过程优化提供理论依据。

关键词: 真空蒸馏; 锡基合金; 活度; 气-液相平衡; 热力学模型

文章编号: 1004-0609(2020)-10-2399-11

中图分类号: TF131

文献标志码: A

近年来, 我国锡矿资源成分日趋复杂, 致使锡冶炼过程中产出大量的 Sn-Pb、Sn-Sb、Sn-Bi 等锡基合金。另外, 锡、铅、锑、铋主要用于制造 Pb-Sn 基、Bi-Sn 基焊料、锡基轴承合金^[1]等产品, 在二次资源回收过程中每年也会产生数十万吨的锡基合金, 而铅、锑均为环保严控的有毒元素, 这些锡基合金不仅造成了巨大的资源浪费, 还给环境带来了巨大的压力。采用传统火法或湿法工艺^[2]处理上述锡基合金存在工艺流程长, 环保压力大等问题。因此迫切需要开发一种共性处理技术, 解决锡与铅、锑、铋等元素清洁高效分离难题。

真空蒸馏具有流程短、金属直收率高、环境友好等优点^[3-4], 目前被广泛应用于 Sn-Pb 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 Sn-Sb、Sn-Bi 等锡基合金时, 由于组元物理化学性质相似、组元间相互作用较强^[5-6], 无法有效分离, 直接影响真空蒸馏技术在锡基合金分离

中的应用。

为了能够通过一次或多次蒸馏直接获得纯度较高的金属, 避免后续处理, 缩短工艺流程, 需对真空蒸馏设备进行改进, 并对蒸馏过程控制进行优化。由于金属蒸气属于凝结性气体, 采用实验测定合金体系的气-液平衡存在诸多困难, 且难以获得准确可靠的实验数据。因此, 在有限实验测定的基础上, 采用理论预测合金体系的气-液相平衡就显得尤为重要, 这对指导真空蒸馏设备改进及过程控制、优化具有重要的意义。现有的气液相平衡成分图^[7]($y-x$ 图)能反映真空蒸馏气-液相平衡的间断过程以及预测产品成分, 但无法提供一种简便的方法来地阐述蒸馏过程中产品成分在气液相的动态变化^[8-9]。另外, 在计算活度因子时, 传统方法并没有充分考虑合金组分、温度及真空度对活度因子的影响, 完全从分离系数推导出的气液相平衡成分公式没有严谨地从气-液平衡角度来分析合金的蒸馏过程, 因此, 只能粗略判断合金的分离程度,

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFC0400400); 国家自然科学基金联合基金项目(U1502271); 昆明理工大学高层次人才平台建设项目(KKKP201752023); 昆明理工大学分析测试基金资助项目(2017T20160030)

收稿日期: 2019-05-30; 修订日期: 2020-03-31

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

无法准确指导真空蒸馏高效分离合金。

目前, 气-液平衡研究方法包括理论计算和实验测定两大类, 其中理论计算方法包括状态方程法(EOS法)和状态方程加活度因子法(EOS+ γ 法)^[10-11]。EOS法主要用于中、高压气液相平衡, 而EOS+ γ 法主要用于中低压下的气液平衡计算。真空蒸馏分离合金通常在5~50 Pa条件下进行, 属于低压范围, 因此, 采用EOS+ γ 法预测气液平衡。正规溶液模型(Regular solution model, RSM)、亚正规溶液模型(Sub-regular solution model, SRSM)、Wilson方程、Wagner公式以及分子相互作用体积模型(Molecular interaction volume model, MIVM)是目前广泛应用于合金体系组元活度预测的热力学模型^[12-13]。采用Wagner公式预测合金体系的活度时, 通常需要活度的相互作用参数, 而锡基合金体系的活度相互作用参数缺乏, 因此, Wagner公式难以应用。MIVM不仅具备了Wilson方程的诸多优点, 而且物理意义清晰, 近年来, 在合金体系热力学性质预测方面得到了广泛应用, 取得了良好的效果。因此, 本文作者将首先采用RSM、SRSM、SMIVM预测上述锡基合金组元的活度, 然后采用活度实验值对模型进行误差分析, 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 锡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^[14], 二元系*i-j*的过剩摩尔混合吉布斯自由能可表示为

表1 1050 K下铅锡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-Sn alloy at 1050 K

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

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

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

组元 i 和 j 的过剩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 为温度。

对于二元合金体系, 正规溶液模型仅需要 Ω_{ij} 一个参数, 就可获得组元活度因子, 继而获得合金组元活度。由式(1)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 的偏导数:

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

由此求得 b 的值:

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

把 b 值以及 R 和 T 代入式(2)和(3), 即可求得组元 i 和 j 的活度因子(γ)及活度(a)(见表 1~3)。

表2 905 K下锑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 Sb-Sn alloy at 905 K

| x_{Sb} | $\gamma_{\text{Sb},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sb},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sb},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sb},\text{cal}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sn},\text{cal}}$ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.9 | 0.991 | 0.991 | 0.892 | 0.892 | 0.486 | 0.482 | 0.049 | 0.048 |
| 0.8 | 0.965 | 0.965 | 0.772 | 0.772 | 0.561 | 0.562 | 0.112 | 0.112 |
| 0.7 | 0.923 | 0.922 | 0.646 | 0.646 | 0.647 | 0.643 | 0.194 | 0.193 |
| 0.6 | 0.847 | 0.866 | 0.508 | 0.519 | 0.726 | 0.723 | 0.290 | 0.289 |
| 0.5 | 0.800 | 0.798 | 0.400 | 0.399 | 0.800 | 0.798 | 0.400 | 0.399 |
| 0.4 | 0.726 | 0.723 | 0.290 | 0.289 | 0.867 | 0.866 | 0.520 | 0.519 |
| 0.3 | 0.647 | 0.643 | 0.194 | 0.193 | 0.923 | 0.922 | 0.646 | 0.646 |
| 0.2 | 0.566 | 0.562 | 0.113 | 0.112 | 0.965 | 0.965 | 0.772 | 0.772 |
| 0.1 | 0.486 | 0.482 | 0.049 | 0.048 | 0.991 | 0.991 | 0.892 | 0.892 |

表3 600 K下铋锡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 Bi-Sn alloy at 600 K

| x_{Bi} | $\gamma_{\text{Bi},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Bi},\text{cal}}$ | $a_{\text{Bi},\text{exp}}$ | $a_{\text{Bi},\text{cal}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sn},\text{cal}}$ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.9 | 1.000 | 1.002 | 0.900 | 0.902 | 1.159 | 1.196 | 0.116 | 0.120 |
| 0.8 | 1.002 | 1.009 | 0.802 | 0.807 | 1.145 | 1.152 | 0.229 | 0.230 |
| 0.7 | 1.009 | 1.020 | 0.706 | 0.714 | 1.122 | 1.114 | 0.337 | 0.334 |
| 0.6 | 1.021 | 1.036 | 0.613 | 0.622 | 1.097 | 1.083 | 0.439 | 0.433 |
| 0.5 | 1.039 | 1.057 | 0.519 | 0.528 | 1.075 | 1.057 | 0.538 | 0.528 |
| 0.4 | 1.065 | 1.083 | 0.426 | 0.433 | 1.053 | 1.036 | 0.632 | 0.622 |
| 0.3 | 1.104 | 1.114 | 0.331 | 0.334 | 1.033 | 1.020 | 0.723 | 0.714 |
| 0.2 | 1.160 | 1.152 | 0.232 | 0.230 | 1.016 | 1.009 | 0.813 | 0.807 |
| 0.1 | 1.241 | 1.196 | 0.124 | 0.120 | 1.004 | 1.002 | 0.904 | 0.902 |

1.2 亚正规溶液模型

HARDY^[15]在正规溶液模型基础上提出了亚正规溶液模型, HARDY^[15]认为两组元的相互作用参数与组元成分成线性函数关系, 即

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

对于 $i-j$ 二元体系, 其过剩摩尔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 的过剩偏摩尔吉布斯自由能可分别表示为

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

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

由式(10)可得

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

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

$$b = A_{ji}$$

则式(11)可以看成一次函数: $y=bx+k$, 代入全组分的组元 i 的活度因子和 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 的活度因子(见表 4~6)。

1.3 简化的分子相互作用体积模型

根据分子相互作用体积模型^[16], 对于 $i-j$ 二元合金体系, 溶液体积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 分别为纯物质 i 和 j 的摩尔分数; V_{mi} 和

表4 1050 K 下铅锡合金活度亚正规溶液模型计算值与实验值

Table 4 Calculated results of sub-regular solution model and experimental data of activity of Pb-Sn alloy at 1050 K

| x_{Pb} | $\gamma_{\text{Pb},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Pb},\text{cal}}$ | $a_{\text{Pb},\text{exp}}$ | $a_{\text{Pb},\text{cal}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sn},\text{cal}}$ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.9 | 1.035 | 1.016 | 0.932 | 0.915 | 3.458 | 3.738 | 0.346 | 0.374 |
| 0.8 | 1.124 | 1.063 | 0.899 | 0.850 | 2.151 | 2.642 | 0.430 | 0.528 |
| 0.7 | 1.246 | 1.135 | 0.872 | 0.795 | 1.571 | 1.994 | 0.471 | 0.598 |
| 0.6 | 1.382 | 1.231 | 0.829 | 0.738 | 1.293 | 1.596 | 0.517 | 0.638 |
| 0.5 | 1.514 | 1.346 | 0.757 | 0.673 | 1.156 | 1.346 | 0.578 | 0.673 |
| 0.4 | 1.641 | 1.474 | 0.656 | 0.590 | 1.084 | 1.188 | 0.650 | 0.713 |
| 0.3 | 1.764 | 1.607 | 0.529 | 0.482 | 1.042 | 1.091 | 0.729 | 0.764 |
| 0.2 | 1.899 | 1.732 | 0.380 | 0.346 | 1.017 | 1.035 | 0.814 | 0.828 |
| 0.1 | 2.043 | 1.834 | 0.204 | 0.183 | 1.004 | 1.008 | 0.904 | 0.907 |

表5 905 K 条件下锑锡合金活度亚正规溶液模型计算值与实验值

Table 5 Calculated results of sub-regular solution model and experimental data of activity of Sb-Sn alloy at 905 K

| x_{Sb} | $\gamma_{\text{Sb},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sb},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sb},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sb},\text{cal}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sn},\text{cal}}$ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.9 | 0.991 | 0.991 | 0.892 | 0.892 | 0.486 | 0.481 | 0.049 | 0.048 |
| 0.8 | 0.965 | 0.964 | 0.772 | 0.772 | 0.561 | 0.561 | 0.112 | 0.112 |
| 0.7 | 0.923 | 0.922 | 0.646 | 0.646 | 0.647 | 0.643 | 0.194 | 0.193 |
| 0.6 | 0.847 | 0.866 | 0.508 | 0.520 | 0.726 | 0.723 | 0.290 | 0.289 |
| 0.5 | 0.800 | 0.799 | 0.400 | 0.399 | 0.800 | 0.799 | 0.400 | 0.399 |
| 0.4 | 0.726 | 0.724 | 0.290 | 0.290 | 0.867 | 0.866 | 0.520 | 0.520 |
| 0.3 | 0.647 | 0.645 | 0.194 | 0.194 | 0.923 | 0.923 | 0.646 | 0.646 |
| 0.2 | 0.566 | 0.564 | 0.113 | 0.113 | 0.965 | 0.965 | 0.772 | 0.772 |
| 0.1 | 0.486 | 0.486 | 0.049 | 0.049 | 0.991 | 0.991 | 0.892 | 0.892 |

表6 600 K 条件下铋锡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 Bi-Sn alloy at 600 K

| x_{Bi} | $\gamma_{\text{Bi},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Bi},\text{cal}}$ | $a_{\text{Bi},\text{exp}}$ | $a_{\text{Bi},\text{cal}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sn},\text{cal}}$ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.9 | 1.000 | 1.002 | 0.900 | 0.901 | 1.159 | 1.142 | 0.116 | 0.114 |
| 0.8 | 1.002 | 1.007 | 0.802 | 0.806 | 1.145 | 1.121 | 0.229 | 0.224 |
| 0.7 | 1.009 | 1.018 | 0.706 | 0.712 | 1.122 | 1.099 | 0.337 | 0.330 |
| 0.6 | 1.021 | 1.034 | 0.613 | 0.620 | 1.097 | 1.077 | 0.439 | 0.431 |
| 0.5 | 1.039 | 1.057 | 0.520 | 0.528 | 1.075 | 1.057 | 0.538 | 0.528 |
| 0.4 | 1.065 | 1.089 | 0.426 | 0.435 | 1.053 | 1.038 | 0.632 | 0.623 |
| 0.3 | 1.104 | 1.130 | 0.331 | 0.339 | 1.033 | 1.023 | 0.723 | 0.716 |
| 0.2 | 1.160 | 1.184 | 0.232 | 0.237 | 1.016 | 1.011 | 0.813 | 0.808 |
| 0.1 | 1.241 | 1.253 | 0.124 | 0.125 | 1.004 | 1.003 | 0.904 | 0.902 |

V_{mj} 分别是纯物质 i 和 j 的液态摩尔体积; B_{ij} 和 B_{ji} 表示对势能相互作用参数; Z_i 和 Z_j 表示液态金属的配位数。

由式(12)可得组元 i , j 的活度因子表达式为

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) +$$

$$x_j \left(\frac{V_{mj} B_{ji}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} - \frac{V_{mi} B_{ij}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) -$$

$$\frac{x_j^2}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right) \quad (13)$$

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

从式(13)和(14)可知, 采用分子相互作用体积模型计算组元活度因子时, 首先要获得液态金属的配位数 Z_i 、 Z_j , 其中配位数的函数表达式为

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

式(15)为修正的配位数方程。 $Z_c = 12$ 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 为热力学温度; 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。从式(15)可以看出, 配位数的计算过程十分繁琐, 且某些配位数参数很难找到, 这大大阻碍了分子相互作用体积模型在实际合金体系中的应用。基于上述考虑, 本文对分子相互作用体积模型进行简化, 然后采用简化的分子相互作用体积模型计算 Pb-Sn、Sb-Sn、Bi-Sn 二元合金各组元的活度。

在溶液的晶格理论中, 分子的配位数取值都相同, 在三维空间中, 分子的排列顺序不同, 配位数的取值在 6 到 12 之间变化。对于普通条件下的典型液体, 其配位数在 10 附近。TAO^[17]采用分子相互作用体积模型计算了 Cr-P、Fe-P、Mn-P 二元体系的活度, 并研究了不同配位数对分子相互作用体积模型拟合偏差的影响效果, 结果表明, 配位数的取值对分子相互作用体积模型拟合偏差影响较小。所以, 对于简化的分子相互作用体积模型, 配位数均选定为 10。此外, 采用组元的固态摩尔体积代替其液态摩尔体积, 这是因为物质的液态密度和固态密度相差很小的缘故^[17]。

根据以上分析, 对于 $i-j$ 二元合金体系, 溶液体

系的摩尔过剩吉布斯能的表达式, 即式(12)可简化如下^[17]:

$$\begin{aligned} \frac{G_m^E}{RT} &= x_i \ln \left(\frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) + x_j \ln \left(\frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - \\ &5x_i x_j \left(\frac{B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

相应地, 式(13)和(14)可分别简化如下^[17]:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= 1 + \ln \left(\frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) - \frac{x_i V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} - \\ &\frac{x_j V_i B_{ij}}{x_j V_j + x_i V_i B_{ji}} - 5x_j^2 \left[\frac{B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{B_{ij} \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_j &= 1 + \ln \left(\frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ji}} \right) - \frac{x_j V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ji}} - \\ &\frac{x_i V_j B_{ji}}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} - 5x_i^2 \left[\frac{B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{B_{ji} \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

将相应参数(表 7)分别代入式(17)和式(18), 即可得到锡基合金组元的活度, 结果如表 8~10 所示。

1.4 模型预测偏差

为了筛选出精度较高的热力学模型, 需要对计算值进行统计分析, 所以采用活度计算值与实验值的平均相对偏差 S_i 和平均标准偏差 S_i^* 作为标准来分析和比较, 其表达式分别为

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{a_{i,\text{exp}} - a_{i,\text{cal}}}{a_{i,\text{exp}}} \right| \quad (19)$$

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (a_{i,\text{exp}} - a_{i,\text{cal}})^2 \right]^{1/2} \quad (20)$$

式中: n 为实验数据个数; $a_{i,\text{exp}}$ 和 $a_{i,\text{cal}}$ 分别为活度的实验值和计算值。

表 7 无限稀活度因子法计算获得的 B 参数^[18]

Table 7 Parameters of B obtained by infinite dilute activity coefficient method^[18]

| $i-j$ | T/K | γ'_i | γ'_j | Z_i | Z_j | B_{ij} | B_{ji} |
|-------|-------|-------------|-------------|-------|-------|----------|----------|
| Pb-Sn | 1050 | 2.195 | 6.816 | 10 | 10 | 0.504 | 1.246 |
| Sb-Sn | 905 | 0.411 | 0.411 | 10 | 10 | 0.565 | 1.476 |
| Bi-Sn | 600 | 1.356 | 1.158 | 10 | 10 | 1.210 | 1.146 |

表8 1050 K条件下铅锡合金活度简化的分子相互作用体积模型计算值与实验值

Table 8 Calculated results of simplified MIVM and experimental data of activity of Sn-Pb alloy at 1050 K

| x_{Pb} | $\gamma_{\text{Pb},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Pb},\text{cal}}$ | $a_{\text{Pb},\text{exp}}$ | $a_{\text{Pb},\text{cal}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sn},\text{cal}}$ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.9 | 1.035 | 1.034 | 0.932 | 0.931 | 3.458 | 3.448 | 0.346 | 0.345 |
| 0.8 | 1.124 | 1.119 | 0.899 | 0.895 | 2.151 | 2.194 | 0.430 | 0.439 |
| 0.7 | 1.246 | 1.235 | 0.872 | 0.864 | 1.571 | 1.626 | 0.471 | 0.488 |
| 0.6 | 1.382 | 1.371 | 0.829 | 0.822 | 1.293 | 1.336 | 0.517 | 0.535 |
| 0.5 | 1.514 | 1.518 | 0.757 | 0.759 | 1.156 | 1.178 | 0.578 | 0.589 |
| 0.4 | 1.641 | 1.670 | 0.656 | 0.668 | 1.084 | 1.089 | 0.650 | 0.654 |
| 0.3 | 1.764 | 1.818 | 0.529 | 0.545 | 1.042 | 1.040 | 0.729 | 0.728 |
| 0.2 | 1.899 | 1.958 | 0.380 | 0.392 | 1.017 | 1.014 | 0.814 | 0.811 |
| 0.1 | 2.043 | 2.085 | 0.204 | 0.208 | 1.004 | 1.003 | 0.904 | 0.903 |

表9 905 K条件下锑锡合金活度简化的分子相互作用体积模型计算值与实验值

Table 9 Calculated results of simplified MIVM and experimental data of activity of Sb-Sn alloy at 905 K

| x_{Sb} | $\gamma_{\text{Sb},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sb},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sb},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sb},\text{cal}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sn},\text{cal}}$ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.9 | 0.991 | 0.993 | 0.892 | 0.893 | 0.486 | 0.469 | 0.049 | 0.047 |
| 0.8 | 0.965 | 0.967 | 0.772 | 0.773 | 0.561 | 0.544 | 0.112 | 0.109 |
| 0.7 | 0.923 | 0.922 | 0.64 | 0.645 | 0.647 | 0.628 | 0.194 | 0.188 |
| 0.6 | 0.847 | 0.860 | 0.508 | 0.516 | 0.726 | 0.714 | 0.290 | 0.286 |
| 0.5 | 0.800 | 0.787 | 0.400 | 0.393 | 0.800 | 0.796 | 0.400 | 0.398 |
| 0.4 | 0.726 | 0.708 | 0.290 | 0.283 | 0.867 | 0.868 | 0.520 | 0.521 |
| 0.3 | 0.647 | 0.628 | 0.194 | 0.188 | 0.923 | 0.926 | 0.646 | 0.648 |
| 0.2 | 0.566 | 0.550 | 0.113 | 0.110 | 0.965 | 0.967 | 0.772 | 0.774 |
| 0.1 | 0.486 | 0.478 | 0.049 | 0.048 | 0.991 | 0.992 | 0.892 | 0.893 |

表10 600 K条件下铋锡合金活度简化的分子相互作用体积模型计算值与实验值

Table 10 Calculated results of simplified MIVM and experimental data of activity of Bi-Sn alloy at 600 K

| x_{Bi} | $\gamma_{\text{Bi},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Bi},\text{cal}}$ | $a_{\text{Bi},\text{exp}}$ | $a_{\text{Bi},\text{cal}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $\gamma_{\text{Sn},\text{cal}}$ | $a_{\text{Sn},\text{exp}}$ | $a_{\text{Sn},\text{cal}}$ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.9 | 1.000 | 1.001 | 0.900 | 0.900 | 1.159 | 1.146 | 0.116 | 0.115 |
| 0.8 | 1.002 | 1.003 | 0.802 | 0.802 | 1.145 | 1.132 | 0.229 | 0.226 |
| 0.7 | 1.009 | 1.008 | 0.706 | 0.706 | 1.122 | 1.114 | 0.337 | 0.334 |
| 0.6 | 1.021 | 1.018 | 0.613 | 0.611 | 1.097 | 1.095 | 0.439 | 0.438 |
| 0.5 | 1.039 | 1.034 | 0.520 | 0.517 | 1.075 | 1.074 | 0.538 | 0.537 |
| 0.4 | 1.065 | 1.059 | 0.426 | 0.424 | 1.053 | 1.053 | 0.632 | 0.632 |
| 0.3 | 1.104 | 1.097 | 0.331 | 0.329 | 1.033 | 1.034 | 0.723 | 0.724 |
| 0.2 | 1.160 | 1.153 | 0.232 | 0.231 | 1.016 | 1.017 | 0.813 | 0.814 |
| 0.1 | 1.124 | 1.235 | 0.112 | 0.124 | 1.004 | 1.005 | 0.904 | 0.904 |

本文所有的活度计算结果均采用平均相对偏差和平均相对标准偏差进行比较。

表11~13所示为采用不同热力学模型计算锡基二元合金组元活度的预测偏差。

从表11~13可看出,这三种模型在计算锡基二元合金活度时,对标准偏差以及相对偏差取平均值可知,

简化的分子相互作用体积模型的平均标准偏差及平均相对偏差均小于正规溶液模以及亚正规溶液模型,平均标准偏差分别为0.0050和0.0046,平均相对偏差分别为1.0847%和1.0344%。表明采用简化的分子相互作用体积模型计算锡基二元合金组元活度具有较高的可靠性。

表 11 锡基二元合金组元活度正规溶液模型预测偏差

Table 11 Calculated average relative deviations S and average standard deviations S^* of regular solution model of activity of components in Sn-based binary alloys

| $i-j$ | T/K | $\pm S_i^*$ | $\pm S_j^*$ | $\pm S_i / \%$ | $\pm S_j / \%$ |
|---------------|------|-------------|-------------|----------------|----------------|
| Pb-Sn | 1050 | 0.0661 | 0.0630 | 9.7526 | 10.5560 |
| Sb-Sn | 905 | 0.0038 | 0.0008 | 0.5832 | 0.2819 |
| Bi-Sn | 600 | 0.0038 | 0.0008 | 0.5832 | 0.2819 |
| Average value | | 0.0246 | 0.0215 | 3.6397 | 3.7066 |

表 12 锡基二元合金组元活度亚正规溶液模型预测偏差

Table 12 Calculated average relative deviations S and average standard deviations S^* of sub-regular solution model of activity of components in Sn-based binary alloys

| $i-j$ | T/K | $\pm S_i^*$ | $\pm S_j^*$ | $\pm S_i / \%$ | $\pm S_j / \%$ |
|---------------|------|-------------|-------------|----------------|----------------|
| Pb-Sn | 1050 | 0.0598 | 0.0785 | 8.4729 | 12.6780 |
| Sb-Sn | 905 | 0.0038 | 0.0006 | 0.3893 | 0.2664 |
| Bi-Sn | 600 | 0.0064 | 0.0064 | 1.3544 | 1.3402 |
| Average value | | 0.0233 | 0.0285 | 3.4055 | 4.7615 |

表 13 锡基二元合金组元活度简化的分子相互作用体积模型预测偏差

Table 13 Calculated average relative deviations S and average standard deviations S^* of simplified MIVM of activity of components in Sn-based binary alloys

| $i-j$ | T/K | $\pm S_i^*$ | $\pm S_j^*$ | $\pm S_i / \%$ | $\pm S_j / \%$ |
|---------------|------|-------------|-------------|----------------|----------------|
| Pb-Sn | 1050 | 0.0087 | 0.0094 | 1.3866 | 1.3487 |
| Sb-Sn | 905 | 0.0047 | 0.0030 | 1.5012 | 1.3627 |
| Bi-Sn | 600 | 0.0016 | 0.0014 | 0.3664 | 0.3920 |
| Average value | | 0.0050 | 0.0046 | 1.0847 | 1.0344 |

2 气-液平衡预测模型建立

2.1 二元合金体系气液平衡

二元合金体系达到气液相平衡的热力学条件是各组元在气相和液相中的逸度相等^[19], 数学表达式如下:

$$\hat{f}_i^v(T, p, y_i) = \hat{f}_i^l(T, p, x_i) \quad (21)$$

忽略压力的影响, 引入气液相逸度表达式, 可得

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

$$\hat{f}_i^l(T, p, x_i) = \gamma_i x_i p_i^* \Phi_i^* \exp\left(\frac{V_i^l(p - p_i^*)}{RT}\right) \quad (22)$$

基于式(21)和(22)可得

$$\hat{\phi}_i^v p y_i = \Phi_i^* p_i^* \gamma_i x_i \exp\left(\frac{V_i^l(p - p_i^*)}{RT}\right) \quad (23)$$

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^* 是组元 i 在温度 T 时的饱和蒸气压, γ_i 是组元 i 在液相中的活度因子, x_i 和 y_i 分别是组元 i 在液相和气相中的摩尔分数; V_i^l 是纯组分 i 的摩尔体积; R 是摩尔气体常数。

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(23)简化为

$$p y_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (24)$$

对于二元合金体系 $i-j$:

$$x_i + x_j = 1; \quad y_i + y_j = 1 \quad (25)$$

$$p = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j x_j = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j (1 - x_i) \quad (26)$$

联立式(25)和(26), 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

$$x_i = \frac{p - p_j^* \gamma_j}{p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j} \quad (27)$$

$$y_i = \frac{p_i^* \gamma_i x_i}{p} \quad (28)$$

从活度计算结果可知, 简化后的 MIVM 使得计算过程大大简化, 且预测精度显著提高。表明采用简化的 MIVM 计算 Pb-Sn、Sb-Sn、Bi-Sn 二元合金体系的活度是可靠的。因此, 在下面气液平衡计算过程中, 凡涉及到活度计算的步骤均采用简化的 MIVM 计算。气液平衡相图包括 $T-x(y)$ 相图和 $p-x(y)$ 相图, 采用迭代法计算获得 γ_i 、 γ_j 及 p_i^* 、 p_j^* , 然后将 γ_i 、 γ_j 及 p_i^* 、 p_j^* 代入式(26)得到总压 p , 最后将 γ_i 、 γ_j 、 p_i^* 、 p_j^* 及 p 代入式(27)和式(28)即可获得锡基合金的气液平衡数据。

3 锡基合金气-液平衡预测

3.1 二元合金体系 VLE

金属的饱和蒸气压是随温度变化的函数, 其表达式为

$$\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D \quad (29)$$

式中: A 、 B 、 C 、 D 为蒸发常数(见表 14)。

表 14 锡基二元合金组元饱和蒸气压蒸发常数及温度范围

Table 14 Evaporation constant and temperature range of saturated vapor pressure of components of Sn-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 |
| Bi | $\lg p^{\text{sat}} = -10400T^{-1} - 1.26\lg T + 14.47$ | 27~1564 |

气液平衡相图有两种, 一种是 T - $x(y)$ 相图, 另一种是 P - $x(y)$ 相图。对于 T - $x(y)$ 相图的计算是已知 p 和 x_i , 求解 T 和 y_i , 从式(28)可知, 首先需要获得 γ_i 和 p_i^* , 而活度因子及饱和蒸气压均与温度 T 有关, 而 T 是未知量, 因此, 采用迭代法计算。

计算步骤如下:

- 1) 首先采用式(29)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(17)和式(18)计算温度 T 时组元 i 、 j 的活度因子 γ_i 、 γ_j ;

4) 采用式(29)计算温度 T 时组元 i 、 j 的饱和蒸气压 p_i^* 、 p_j^* ;

5) 将 γ_i 、 γ_j 及 p_i^* 、 p_j^* 代入式(26)计算得到 p , 若 p 与设定体系压力 p^* 的偏差在允许误差范围内, 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 , 然后返回步骤 3) 重复上述过程, 直至收敛。基于上述步骤, 即可计算得到锡基合金体系的气液平衡数据, 从而得到 Pb-Sn^[20]、Sb-Sn^[21]、Bi-Sn^[21] 的 T - x - y 图。

从锡基二元合金气液平衡相图(T - x - y 图)可看出, 气液平衡预测值与实验值基本吻合, 表明采用 SMIVM 预测锡基合金体系的 VLE 是可靠的。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, 由于金属蒸气的特殊性, 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

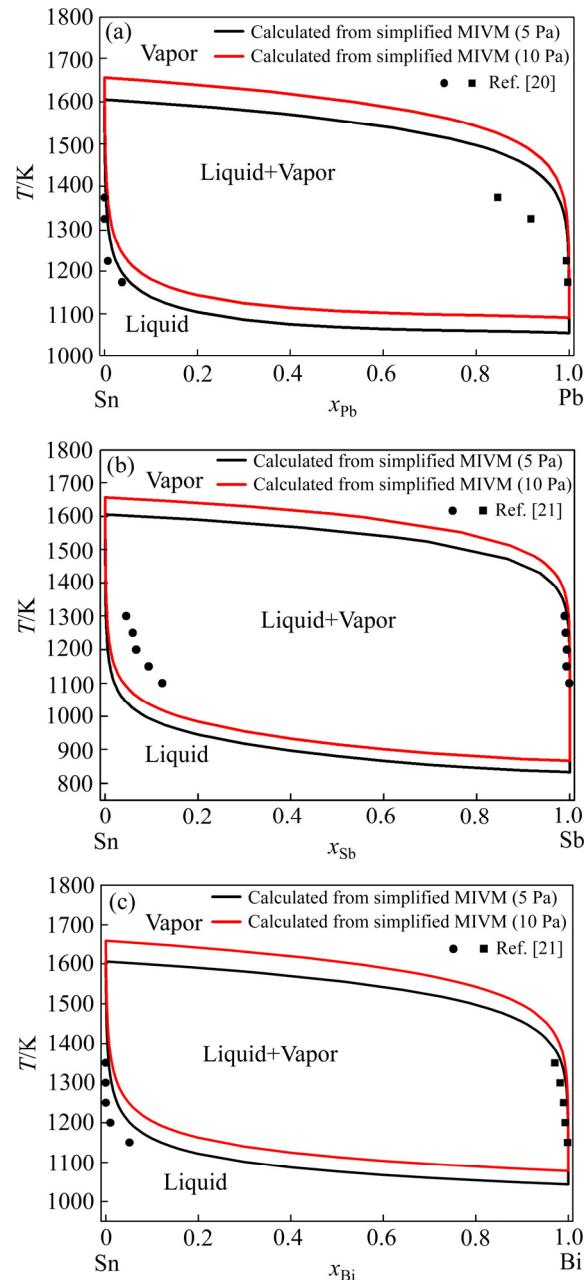


图 1 5~10 Pa 下锡基二元合金体系的气液相平衡相图(T - x - y 相图)

Fig. 1 Vapor-liquid equilibrium phase diagrams (T - x - y phase diagrams) of tin-based binary alloys at 5~10 Pa: (a) Pb-Sn; (b) Sb-Sn; (c) Bi-Sn

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。

气液相平衡成分图可以定量预测产品成分, 但无法提供一种简便的方法来描述蒸馏过程中产品成分随温度和压力变化的定量关系。而气液平衡相图则可有效避免上述问题, 基于气液平衡相图, 可以定量分析

合金组元在气-液相间分布与蒸馏温度和压力的关系, 另外还能定量预测蒸馏产品的成分。例如, 对于 Pb-Sn 体系(见图 1(a)), 随着系统压力的降低, 气、液相线的温度范围也随之降低, 说明低压有利于真空蒸馏分离铅锡合金, 当系统压力为 10 Pa 时, 若要求气相中铅的含量为 0.9999, 则蒸馏温度需要达到 1166 K, 如果系统压力降低到 5 Pa 时, 蒸馏温度只需要 1139 K。另外, 若要求气相中的铅含量高于 0.9999, 则在系统压力为 5 Pa 的条件下, 蒸馏温度应该低于 1138.826 K, 若要求液相中锡的含量高于 0.9999, 则蒸馏温度应该高于 1586 K, 此时气相中铅含量将小于 0.2375。从图 1(b)可看出, 在系统压力为 5 Pa 的条件下, 若要求气相中的锑高于 0.9999, 蒸馏温度应该低于 1128 K。由此可见, 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。

$p-x-y$ 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(17)和(18)计算得到活度因子 γ_i 、 γ_j , 另外, 采用式(29)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(26)可计算得到一系列的 p ; y_i 则从式(28)计算得到。最后, 采用 p 、 x_i 、 y_i 可获得锡基合金体系的 $p-x-y$ 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关系。换言之, 若从 $p-x-y$ 相图可以确定蒸馏温度和压力, 则可以先确定蒸馏产物中金属的含量。例如, 对于 Pb-Sn 体系(见图 2(a)), 从 $p-x-y$ 相图中可看出, 在蒸馏温度为 1273 K, 体系压力在 5~10 Pa, 此时, 气液相产品在相同压力下达到富集状态, 其中气相中 Pb 的含量为 0.9960~0.9985, 液相中 Sn 的含量为 0.9770~0.9754。对于 Sb-Sn 体系(见图 2(b))在蒸馏温度为 1173 K, 系统压力为 5~15 Pa 的条件下, 气相中 Sb 含量为 0.9997~0.9999, 液相中 Sn 含量为 0.9921~0.9765。结果表明, 在系统压力 5~15 Pa 范围内, 通过真空蒸馏可以有效分离 Sb 与 Sn。另外, 从 $p-x-y$ 相图中可知, 蒸馏温度越低, 所需的真空度就越高。

4 结论

本工作采用正规溶液模型、亚正规溶液模型以及简化的分子相互作用体积模型计算了锡基二元合金体系的活度, 并与实验值进行了对比分析, 结果表明简化的分子相互作用体积模型的预测偏差最小, 更适用于计算锡基二元合金的活度。在此基础上, 基于简化的分

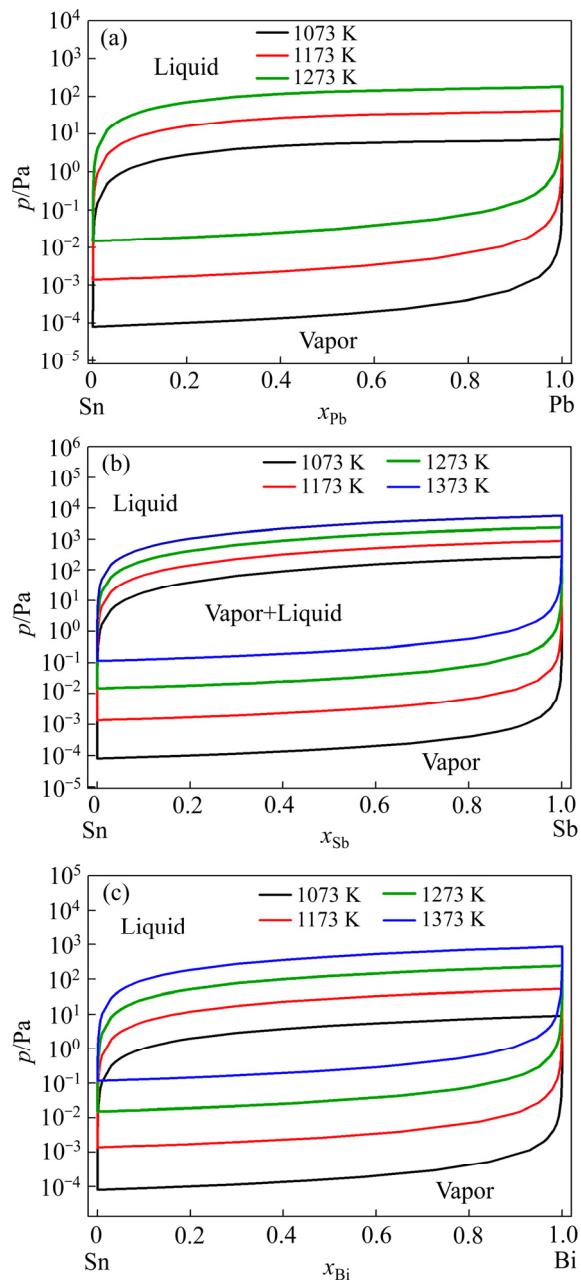


图 2 锡基二元合金体系的气液平衡相图($p-x-y$ 相图)

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

子相互作用体积模型和气液相平衡理论计算了锡基二元合金的气液平衡相图, 通过与实验数据的对比表明: 此模型计算的结果与实验数据基本吻合, 导致偏差的原因主要来自实验过程中的质量损失以及实验条件与理想平衡状态的偏差。气液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根据蒸馏条件预测最终的产品成分, 从而更好地指导真空蒸馏生产实践。

REFERENCES

- [1] 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): 64–69.
XUE Fu-lian. Removal process of lead-tin-copper coating on internal combustion engine bearings[J]. Material Protection, 2003, 36 (4): 64–69.
- [2] 许孙曲. 湿法与火法冶金法联用从工业废料中回收高铅锡青铜合金[J]. 新疆有色金属, 1999(1): 8–9.
XU Sun-qu. Recovery of high lead tin bronze alloy from industrial waste by hydrometallurgy and pyrometallurgy [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 1999(1): 8–9.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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 ($m+n\leqslant 9$) alloy clusters[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(10): 4905–4913.
- [6] 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.
- [7] 孔令鑫, 李一夫, 杨斌, 徐宝强, 杨红卫, 贾国斌. 分子相互作用体积模型在真空蒸馏分离铅锡合金中的应用[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(12): 1129–1135.
KONG Ling-xin, LI Yi-fu, YANG Bin, XU Bao-qiang, YANG Hong-wei, JIA Guo-bin. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation separation of lead-Sn alloys[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2012, 32(12): 1129–1135.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 李群生, 郭凡. 化工分离中相平衡研究进展[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2014, 41(6): 1–10.
LI Qun-sheng, GUO Fan. Progress in phase equilibrium in chemical separation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2014, 41(6): 1–10.
- [11] 高光华. 《高等化工热力学》教材介绍[J]. 化工高等教育, 2011, 28(1): 27–28, 45.
GAO Guang-hua. Textbook introduction of higher chemical thermodynamics[J]. Higher Chemical Education, 2011, 28(1): 27–28, 45.
- [12] 孔令鑫, 徐俊杰. 有色金属合金体系组元活度研究现状[J]. 世界有色金属, 2018, 500(8): 244–245.
KONG Ling-xin, XU Jun-jie. Research status of component activity of nonferrous metal alloy system[J]. World Nonferrous Metals, 2018, 500(8): 244–245.
- [13] 乐启炽, 张新建, 崔建忠, 路贵民. 金属合金溶液热力学模型研究进展[J]. 金属学报, 2003, 39(1): 35–42.
LE Qi-chi, ZHANG Xin-jian, CUI Jian-zhong, LU Gui-min. Progress in thermodynamic models of metal alloy solutions[J]. Journal of Metals, 2003, 39(1): 35–42.
- [14] HILDEBRAND J H. Solubility. XII. Regular solutions[J]. Journal of the America Chemical Society, 1929, 51(1): 66–80.
- [15] HARDY H K. A “sub-regular” solution model and its application to some binary alloy systems[J]. Acta Metallurgica, 1953, 1(2): 202–209.
- [16] TAO D P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys[J]. Thermochemical Acta, 2000, 363(1/2): 105–113.
- [17] TAO D P. Correct expressions of enthalpy of mixing and excess entropy from MIVM and their simplified forms[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2016, 47(1): 1–9.
- [18] 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.
- [19] SMITH J M, van NESS H C, ABBOTT M M. Introduction to chemical engineering thermodynamics[M]. 6th ed. New York:

- McGraw-Hill, 2001.
- [20] 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.
- [21] 南长斌. 锡基合金真空蒸馏气-液相平衡实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
NAN Chang-bin. Experimental study of vapor-liquid equilibrium in vacuum distillation of tin-based alloy[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2017.

Model prediction of activity and vapor-liquid equilibrium of tin-based alloy system

REN Jia-qi^{1, 2, 4}, XU Jun-jie^{1, 2, 4}, KONG Ling-xin^{1, 2, 3, 4}, YANG Bin^{1, 2, 3, 4}, XU Bao-qiang^{1, 2, 3, 4}

(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 Clean Utilization in Yunnan Province,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
4. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The activities of components of Pb-Sn, Sb-Sn, Bi-Sn alloys were predicted using the regular solution model(RSM), the sub-regular solution model (SRSM) and the simplified molecular interaction volume model (SMIVM). The average standard deviation of the MIVM is the smallest, which is 0.0050 and 0.0046, respectively, indicating that the simplified MIVM is reliable for the prediction of the activities of components of Sn-based alloys. The vapor-liquid equilibrium (VLE) prediction model for binary alloy systems is developed by using the MIVM combined with vacuum metallurgy and VLE theory. The VLE data of the above Sn-based alloys was calculated, and the VLE phase diagrams (including $T-x(y)$ and $p-x(y)$ phase diagram) were drawn by using the calculated VLE data. A comparison between the calculated VLE data and experimental data was also carried out for validation purpose, which indicates that the method is reliable for prediction of VLE of Sn-based alloy systems. The experimental conditions for separating Sn-based alloys by vacuum distillation and the composition of product under different distillation conditions were analyzed based on the VLE phase diagrams, which can provide theoretical basis for the improvement of vacuum distillation equipment and the optimization of distillation process.

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

Foundation item: Project(2016YFC0400404) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(U1502271) supported by the Union Program of NSFC-Yunnan Province, China; Project(KKP201752023) supported by the High Level Talent Platform Construction Program of Kunming University of Science and Technology, China; Project(2017T20160030) supported by the Analysis and Test Fund of Kunming University of Science and Technology, China

Received date: 2019-05-30; **Accepted date:** 2020-03-31

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

(编辑 李艳红)