

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.12.002

# 铅锑合金共沸及气液相平衡研究

徐俊杰<sup>1,2,3</sup>, 高晶宝<sup>1,2,3</sup>, 孔令鑫<sup>1,2,3,4</sup>, 游彦军<sup>1,2,3</sup>, 杨斌<sup>1,2,3,4</sup>

(1. 昆明理工大学真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093;

2. 云南省有色金属真空冶金重点实验室, 昆明 650093;

3. 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:**根据气液相平衡理论设计了测定合金气液相平衡的试验设备并测定了铅锑合金气液相平衡数据。测定结果证实了铅锑合金存在共沸现象,共沸现象发生在铅锑合金中锑摩尔含量为10%~20%。采用分子相互作用体积模型计算了铅锑合金的活度组元的系数,平均相对偏差和平均标准偏差分别为±0.08%和±0.005,证明该模型适用于计算铅锑合金活度系数。结合气液相平衡理论,应用该模型计算并绘制了铅锑合金气液相平衡相图( $T-x-y$ 图),计算结果并没有出现共沸现象并且与试验结果偏差很大。通过分析可知,纯金属的饱和蒸气压的准确性、金属挥发时分子形式、液态金属原子间结合力、液态金属表面张力和黏度等都会影响合金气液相平衡的计算结果,而目前的气液相平衡理论都没有考虑这些因素。本研究指出,下一步合金气液相平衡研究工作的重点是从试验角度测定纯金属的饱和蒸气压,在此基础上结合原子间结合力和分子挥发状态发展目前的气液相平衡理论,使其适用于计算共沸合金体系,从而更好地指导真空蒸馏。

**关键词:**铅锑合金;共沸;气液相平衡

**中图分类号:**TF131

**文献标志码:**A

**文章编号:**1007-7545(2020)12-0005-07

## Study on Azeotropic and Vapor-Liquid Equilibrium of Pb-Sb Alloy

XU Jun-jie<sup>1,2,3</sup>, GAO Jing-bao<sup>1,2,3</sup>, KONG Ling-xin<sup>1,2,3,4</sup>, YOU Yan-jun<sup>1,2,3</sup>, YANG Bin<sup>1,2,3,4</sup>

(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 650093, China;

3. State Key Laboratory Breeding Base of Complex Nonferrous Metal Resources Clear Utilization in Yunnan Province, Kunming 650093, China;

4. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Based on theory of vapor-liquid equilibrium, an experimental equipment was designed to measure vapor-liquid equilibrium data of Pb-Sb alloy. The results show that azeotropic phenomena exists in Pb-Sb alloy, which occur between 10% and 20% of molar content of antimony in Pb-Sb alloys. Activity component coefficients of Pb-Sb alloys are calculated by molecular interaction volume model. Average relative deviation and average standard deviation are ±0.08% and ±0.005, respectively, which proves

**收稿日期:**2020-08-10

**基金项目:**昆明理工大学高层次人才平台建设项目(KKKP201752023);国家自然科学基金资助项目(21968013);云南省基础研究计划项目(2019FD037)

**作者简介:**徐俊杰(1990-),男,湖南益阳人,博士生;通信作者:孔令鑫(1988-),男,云南宣威人,博士,副教授

that molecular interaction volume model is suitable for calculating activity component coefficients of Pb-Sb alloys. Vapor-liquid equilibrium phase diagrams ( $T-x-y$  diagrams) of Pb-Sb alloys are calculated and plotted by molecular interaction volume model combined with vapor-liquid equilibrium theory. The results show that there is no azeotropy and there is a big deviation from experimental results. The results show that accuracy of saturated vapor pressure of pure metals, molecular form of metal volatilization, bonding force between atoms of liquid metals, surface tension and viscosity of liquid metals all affect calculation results of vapor-liquid equilibrium of alloys, which are not taken into account in current vapor-liquid equilibrium theory. It is pointed out that in this study the next step in study of vapor-liquid equilibrium of alloys is to measure saturated vapor pressure of pure metals from experimental point of view. Based on this, the present vapor-liquid equilibrium theory is developed by combining interatomic binding force and molecular volatilization state so that to be used to calculate azeotropic alloys system and serve vacuum distillation better.

**Key words:** Pb-Sb alloys; azeotropic; vapor-liquid equilibrium

铅与铋在冶金过程中的行为非常相似,给铅铋合金的分离带来了很大困难。国内外同行先后采用结晶法、氧化法、电解法等都没有取得较为满意的结果。陈枫等<sup>[1]</sup>于20世纪80年代首次采用真空蒸馏方法分离铅铋合金,气相冷凝物为铋,但是在液相残留物中也含有少量铋,无法通过一次真空蒸馏全部分离铅铋合金。在此基础上,张国靖等<sup>[2]</sup>通过进一步的真空蒸馏试验发现铅铋合金存在共沸现象,即在铅铋合金共沸成分处,铅与铋共同挥发进入气相或者共同残留于液相。XU等<sup>[3]</sup>首次采用NRTL方程计算并绘制铅铋合金气液相平衡相图,但计算结果并没有出现共沸现象。SONG等<sup>[4-5]</sup>采用ab-initio分子动力学计算了不同成分铅铋合金的原子间结合力,结果表明,在共沸点成分时铅与铋原子间结合力远大于其他成分,从微观角度解释了产生共沸现象的原因。

目前,合金气液相平衡的研究主要分为理论计算和试验测定。气液相平衡相图的计算方法包括状态方程法和活度系数法两大类。状态方程法适用于计算中高压条件的气液相平衡,活度系数法用组元活度系数解决实际溶液与理想溶液之间的偏差,适用于计算中低压条件下的气液相平衡相图,而真空蒸馏是低压条件下进行分离提纯合金,所以目前合金的气液相平衡相图的计算主要采用活度系数法。试验测定气液相平衡的方法主要有静态法<sup>[6]</sup>、循环法<sup>[7]</sup>、流动法<sup>[8]</sup>、饱和蒸气压法<sup>[9]</sup>、沸点仪法<sup>[10]</sup>等,这些方法被广泛应用于化工领域的气液相平衡研究,然而由于金属的流动性差、黏度大、沸点高、表面张力大等原因,上述试验方法都无法适用于合金领域。目前合金的气液相平衡试验测定主要采用真空

蒸馏方法<sup>[11]</sup>,该方法误差大,需要大量的原料,所以已经被化工领域淘汰。因为在真空蒸馏过程中,气相会不断冷却于冷凝盘上,无法返回液相,所以真空蒸馏的本质是不断地打破平衡,从而更好地分离提纯合金,这并不是平衡状态,所以严格意义上真空蒸馏获得的气液相平衡数据并不是平衡数据,根据最新的研究表明,真空蒸馏法测定的气液平衡状态仅存在于与液相界面<sup>[12]</sup>。

传统的气液相平衡成分图<sup>[13]</sup>无法简便、直观地描述蒸馏过程气、液相成分的动态变化,只能反映真空蒸馏气-液相平衡的间断过程,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。YANG等<sup>[14]</sup>首次把气液相平衡相图引入合金领域,有效避免了气液相平衡成分图的不足。合金的气液相平衡相图是真空蒸馏分离提纯金属的主要依据,可以指导真空蒸馏温度和真空度等重要参数的设定,从而更好地指导真空蒸馏生产实践<sup>[15-16]</sup>。为了从试验角度获得铅铋合金的气液相平衡数据,本研究设计了测定合金气液相平衡数据的装置,并采用该装置测定了铅铋合金的气液相平衡试验数据,为合金气液相平衡试验研究提供了新思路。

## 1 试验测定铅铋合金共沸

### 1.1 试验原料

试验原料为纯铅(纯度99.999%)和纯铋(纯度99.99%),氩气(纯度 $\geq 99.999\%$ )。

### 1.2 合金制备

合金的配制采用实验室自行设计的装置<sup>[17]</sup>(图1),主要包括进气管、出气管、热电偶、石英管、隔热砖、高纯石墨坩埚、橡胶塞等部分。分别称量铅和铋

两种金属共 100 g 放入高纯石墨坩埚,然后把石墨坩埚放入石英管,依次把隔热砖、橡胶塞等组装成图 1 的效果。通过进气管通高纯氩气 10 min,保证石英管内没有空气时,把组装好的石英管放入电阻炉加热到 700 ℃保温 40 min,之后拿出石英管在室温条件下冷却,待冷却到室温时再次放入电阻炉加热保温 40 min,如此重复 3 次保证合金尽可能地减小偏析、分层。采用以上流程即可配制得到不同成分的铅锡合金。

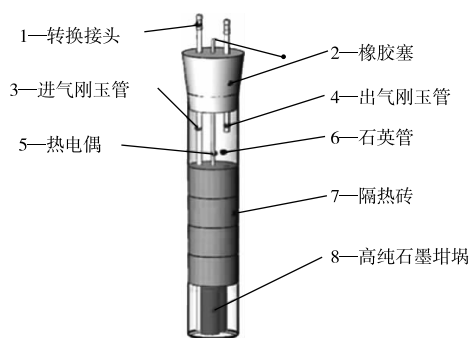


图 1 合金配制示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for preparation of alloys

### 1.3 试验测定气液相平衡

合金的气液相平衡测定采用实验室自行设计的装置<sup>[18]</sup>,主要包括温度控制系统、电阻炉、热电偶、真空泵、麦氏真空计、钢制坩埚和冷却水系统。把配制好的铅锡合金放入钢制坩埚,然后用氩弧焊焊接坩埚,并通过波纹管连接整个系统,在接口处涂抹凡士林保证整个系统密闭不漏气。最后通过温度控制系统加热电阻炉到试验所需温度,并用真空泵把系统压力抽至约 5 Pa,最后把钢制坩埚放入电阻炉中加热保温,待保温时间达到后,迅速取出钢制坩埚放入水中激冷,使金属溶体上方的金属气相迅速冷却在坩埚壁和坩埚盖上。冷却完成后拆除整个系统,切开钢制坩埚,收集冷却在钢制坩埚上方的气相成分和冷却于坩埚底部的液相进行检测分析,其中液相成分收集时,因为在冷却时部分气相成分会冷却于液相表面,所以为了液相试验数据的准确性,采用砂纸打磨去掉少量液相表面冷却的气相成分。

根据合金成分和图 3 中液相线所对应温度开展试验,若在该温度下并没有出现气相成分,则以 5 ℃为温度梯度升高温度继续试验,直到有气相成分出现为止,此时的温度可视为该成分合金所对应的泡点,在泡点温度下延长保温时间,直到气液相成分不

会随着保温时间的延长而有较大的变化时,可认为此时已经达到气液相平衡。

利用文献[18]中的试验装置,分别测定了铅锡合金 7 个不同成分(每个成分 4 组试验)共 28 次试验,获得了表 1 中的气液相平衡试验数据。从表 1 数据可以看出,在  $x_{Pb}/x_{Sb}$  为 0.9/0.1 和 0.8/0.2 时,气相成分与液相成分相接近,可认为发生共沸现象,此时无法采用真空蒸馏分离。当  $x_{Pb}/x_{Sb}$  为 0.3/0.7~0.1/0.9 时,气相中主要为锡,表明该成分的铅锡合金可通过真空蒸馏分离提纯。

表 1 铅锡合金气液相平衡数据

Table 1 Vapor liquid equilibrium data of Pb-Sb alloy

序号	$T/^\circ\text{C}$	$x_{Pb}/x_{Sb}$	t/h	$x_{Pb,exp}^l$	$x_{Pb,exp}^v$	$x_{Sb,exp}^l$	$x_{Sb,exp}^v$
1	1 000	0.9/0.1	7	0.915 4	0.084 5	0.920 9	0.079 1
			6	0.915 4	0.084 5	0.920 6	0.079 3
			5.5	0.915 4	0.084 7	0.920 7	0.079 2
			5	0.915 2	0.084 6	0.920 9	0.079 0
2	997	0.8/0.2	5.5	0.805 8	0.194 2	0.818 7	0.181 4
			5	0.800 6	0.199 4	0.808 1	0.191 9
			4.5	0.803 4	0.196 6	0.811 2	0.188 9
			4	0.802 6	0.197 4	0.810 2	0.189 8
3	975	0.7/0.3	4.5	0.711 6	0.288 3	0.746 4	0.253 9
			4	0.712 4	0.287 5	0.730 6	0.269 3
			3.5	0.718 1	0.281 8	0.736 4	0.263 5
			3	0.718 0	0.281 9	0.736 8	0.263 1
4	920	0.6/0.4	4	0.661 6	0.338 3	0.681 5	0.318 4
			3.5	0.662 1	0.337 8	0.681 5	0.318 4
			3	0.661 3	0.338 6	0.681 9	0.318 0
			2.5	0.661 4	0.338 5	0.681 8	0.318 1
5	860	0.5/0.5	3.5	0.484 2	0.515 8	0.326 5	0.673 4
			3	0.485 4	0.514 6	0.316 4	0.683 5
			2.5	0.484 7	0.515 3	0.349 1	0.650 8
			2	0.490 7	0.509 3	0.334 8	0.665 1
6	740	0.3/0.7	3	0.332 6	0.667 3	0.004 5	0.995 4
			2.5	0.333 9	0.666 0	0.006 1	0.993 8
			2	0.328 5	0.671 4	0.006 7	0.993 2
			1.5	0.329 7	0.670 2	0.006 3	0.993 6
7	690	0.1/0.9	2.5	0.125 1	0.874 8	0.012 0	0.987 9
			2	0.124 2	0.875 7	0.011 5	0.988 4
			1.5	0.128 3	0.871 6	0.012 2	0.987 7
			1	0.131 3	0.868 6	0.012 1	0.987 8

## 2 铅锡二元合金气液相平衡计算

### 2.1 纯金属铅、锡的饱和蒸气压

推导气液平衡卡诺循环得到克劳修斯-克拉佩龙关系式<sup>[11]</sup>(Clausius-Clapeyron relation),该关系式表明纯物质的饱和蒸气压  $p^*$  与温度呈非线性关系。再根据 Pb-Sb 合金中各组元的蒸发常数<sup>[13]</sup>,带

入克劳修斯-克拉佩龙关系式,即可计算得到纯金属铅、锑的饱和蒸气压值,具体的数学表达式为:

$$\lg p_{\text{Pb}}^* = -10\,130\,T^{-1} - 0.985\lg T + 13.28$$

(601~2 022 K)

$$\lg p_{\text{Sb}}^* = -6\,500T^{-1} + 8.495 \quad (904\sim 1\,860\text{ K})$$

上述公式说明锑的挥发性大于铅。随着温度的升高,铅和锑的饱和蒸气压逐渐接近但并不相等,在采用真空蒸馏方法分离铅锑合金时,任何温度条件下的系统压力远小于纯金属的饱和蒸气压,所以根据计算纯金属铅、锑的饱和蒸气压,可以初步判断铅锑合金可采用真空蒸馏方法分离提纯。

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} - \frac{x_i V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} - \frac{x_j V_{mi} B_{ij}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} - \frac{x_j^2}{2} \left[ \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right] \quad (1)$$

$$\ln \gamma_j = 1 + \ln \frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} - \frac{x_i V_{mj} B_{ji}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} - \frac{x_j V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} - \frac{x_i^2}{2} \left[ \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right] \quad (2)$$

式中,  $x_i$ 、 $x_j$  分别为纯物质  $i$  和  $j$  的摩尔分数;  $B_{ij}$  和  $B_{ji}$  分别为对势能相互作用参数;  $V_{mi}$ 、 $V_{mj}$  分别为混合物和纯物质  $i$  和  $j$  的摩尔体积;  $Z_i$  和  $Z_j$  分别为液态金属  $i$  和  $j$  的配位数;  $\gamma_i$  和  $\gamma_j$  分别为组元  $i$  和  $j$  的活度系数。

在计算活度系数时,首先要获得配位数  $Z$ ,  $Z$  的表达式<sup>[22]</sup>为:

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

式中,  $r_{oi}$  和  $r_{mi}$  分别为熔点附近径向距离的起始值和第一峰值,  $r_{oi} = 0.918d_{ovi}$ ;  $d_{ovi}$  为原子共价直径,

## 2.2 MIVM 计算铅锑合金活度系数

活度系数可以有效解决合金溶液与理想溶液的浓度偏差问题,在计算铅锑合金的气液相平衡图时必须获得合金中各组元的活度系数。由于试验测定活度系数耗时长、难度大,需要大量的资金和人力,而模型计算简单快捷,且偏差较小,所以模型预测合金组元活度系数被广泛应用于气液相平衡研究。

TAO<sup>[19]</sup> 基于统计热力学和气液相平衡理论推导并建立了分子相互作用体积模型,该模型被广泛应用于计算合金组元活度及气液相平衡<sup>[20-21]</sup>。根据分子相互作用体积模型,组元  $i$ 、 $j$  的活度系数表达式分别为:

$r_{mi}$  可近似为原子直径  $\sigma_i$ , 即  $r_{mi} = \sigma_i$ ;  $\Delta H_{mi}$  为熔化焓;  $Z_c$  为密堆配位数,  $Z_c = 12$ ;  $\rho_i$  为分子(或原子)数密度,  $\rho_i = N_i/V_i = 0.602\,2/V_{mi}$ ;  $T_{mi}$  为熔化温度;  $T$  为绝对温度;  $R$  为气体常数。

将表 2 中相关参数带入公式(3)即可求得配位数  $Z$ , 结果见表 3。

由式(2)和(3)可知,计算二元合金组元活度还需获得对势能相互作用参数  $B_{ij}$  和  $B_{ji}$  两个重要参数。通过无限稀活度系数法可以获得以上两个重要参数。将配位数  $Z$ 、无限稀活度系数  $\gamma^\infty$ 、摩尔体积  $V$  等相关参数带入以下公式,通过牛顿迭代即可求得  $B_{ij}$  和  $B_{ji}$ 。

表 2 计算配位数所需参数<sup>[23]</sup>

Table 2 Parameters for calculating coordination numbers<sup>[23]</sup>

元素	$\Delta H_{mi} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$r_{mi}$	$r_{oi}$	$T_{mi} / \text{K}$	$V_{mi} / (\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1})$
Pb	4.81	3.50	2.70	600	$19.4[1+1.24 \times 10^{-4} \times (T-600)]$
Sb	39.75	2.80	2.40	904	$18.8[1+1.30 \times 10^{-4} \times (T-904)]$

具体过程如下:

当  $x_i$  和  $x_j$  分别趋近于 0 时,公式(1)和(2)可变为:

$$\ln \gamma_i^\infty = 1 - \ln \frac{V_{mj} B_{ji}}{V_{mi}} - \frac{V_{mi} B_{ij}}{V_{mj}} - \frac{1}{2} (Z_i \ln B_{ji} + Z_j B_{ij} \ln B_{ij}) \quad (4)$$

$$\ln \gamma_j^\infty = 1 - \ln \frac{V_{mi} B_{ij}}{V_{mj}} - \frac{V_{mj} B_{ji}}{V_{mi}} - \frac{1}{2} (Z_j \ln B_{ij} + Z_i B_{ji} \ln B_{ji}) \quad (5)$$

联立式(1)和(2)得到:

$$B = \frac{2}{2+Z_j} \left( 1 - \ln \gamma_j^\infty - \ln \frac{V_i}{V_j} - \frac{V_j B_{ji}}{V_i} - \frac{1}{2} Z_i B_{ji} \ln B_{ji} \right) \quad (6)$$

则:

$$B_{ji} = \exp(B) \quad (7)$$

令函数

$$f(B_{ji}) = \left( \frac{1+Z_i}{2} \right) \ln B_{ji} + \left( \frac{V_i}{V_j} + \frac{Z_j B}{2} \right) \exp(B) +$$

$$\ln \left( \frac{V_j}{V_i} \right) + \ln \gamma_i^\infty - 1 \quad (8)$$

函数  $f(B_{ji})$  的导数:

$$f'(B_{ji}) = \frac{1}{2B_{ji}} + \frac{Z_i}{2B_{ij}} + \left( \frac{V_i}{V_j} + \frac{Z_j}{2}(1+B) \right) \times \exp(B)B' \quad (9)$$

其中

$$B' = -\frac{2}{2+Z_j} \left( \frac{V_j}{V_i} + \frac{Z_i}{2} + (1 + \ln B_{ji}) \right) \quad (10)$$

根据牛顿迭代公式得:

$$B_{ji(n+1)} = B_{ji(n)} - \frac{f[B_{ji(n)}]}{f'[B_{ji(n)}]} \quad (11)$$

将 Pb-Sb 合金在 905 K 条件下的无限稀活度系数试验数据  $\gamma_i^\infty = 0.779$  和  $\gamma_j^\infty = 0.779$  代入式 4~11, 经过  $(n+1)$  次迭代, 直到  $|B_{ji(n+1)} - B_{ji(n)}| \leq \epsilon$  ( $\epsilon$  为精度, 取  $\epsilon = 10^{-8}$ ), 即可获得 905 K 条件下的  $B_{ji}$  和  $B_{ij}$ , 计算结果如下:  $B_{ij} = 0.622$ ,  $B_{ji} = 1.535$ ,  $Z_i = 9.7193$ ,  $Z_j = 6.9698$ 。

根据分子相互作用体积模型的定义, 其他任意温度 ( $T_2$ ) 下的  $B$  参数可采用以下公式计算:

$$B_{ij(2)} = (B_{ij(1)})^{T_1/T_2} \quad (12)$$

$$B_{ji(2)} = (B_{ji(1)})^{T_1/T_2} \quad (13)$$

将  $B$  参数、配位数  $Z$ 、金属摩尔体积  $V$ 、摩尔分数  $x$  代入公式(1)和(2)即可求得铅锡合金的活度系数, 计算结果见表 3。

**表 3 905 K 条件下铅锡合金活度系数分子相互作用体积模型计算值与试验值**  
**Table 3 Calculated results of MIVM and experimental data of activity coefficient of Pb-Sb alloy at 905 K**

$x_{Pb}$	$\gamma_{Pb,exp}$	$\gamma_{Pb,cal}$	$x_{Sb}$	$\gamma_{Sb,exp}$	$\gamma_{Sb,cal}$
0.1	0.817	0.817	0.9	0.998	0.998
0.2	0.852	0.853	0.8	0.990	0.990
0.3	0.885	0.885	0.7	0.978	0.978
0.4	0.914	0.914	0.6	0.961	0.961
0.5	0.939	0.939	0.5	0.939	0.939
0.6	0.961	0.961	0.4	0.914	0.914
0.7	0.978	0.978	0.3	0.885	0.885
0.8	0.990	0.990	0.2	0.852	0.853
0.9	0.998	0.998	0.1	0.817	0.817

为了验证分子相互作用体积模型, 计算铅锡合金活度系数的准确性, 采用公式(14)和(15)分别计算活度系数的平均相对偏差  $S_i$  和平均标准偏差  $S_i^*$ 。计算结果如下:  $S_{Pb} = \pm 0.08\%$ ,  $S_{Sb} = \pm 0.08\%$ ,  $S_{Pb}^* = \pm 0.0005$ ,  $S_{Sb}^* = \pm 0.0005$ 。偏差结果说明, 采用 MIVM 计算铅锡合金的活度系数是准确可靠的。

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\gamma_{i,exp} - \gamma_{i,cal}}{\gamma_{i,exp}} \right| \quad (14)$$

$$S_i^* = \pm \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\gamma_{i,exp} - \gamma_{i,cal})^2 \right]^{1/2} \quad (15)$$

### 2.3 气液相平衡计算

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, 数学表达式如下:

$$\hat{f}_i^V(T, p, y_i) = \hat{f}_i^L(T, p, x_i) \quad (16)$$

忽略压力的影响, 引入气液相逸度表达式, 可得:

$$\hat{f}_i^V(T, p, y_i) = \hat{\Phi}_i^V p y_i; \hat{f}_i^L(T, p, x_i) = \gamma_i x_i p_i^* \Phi_i^* \exp\left(\frac{V_i^L(p - p_i^*)}{RT}\right) \quad (17)$$

基于公式(16)、(17), 式(16)可变为:

$$\hat{\Phi}_i^V p y_i = \Phi_i^* p_i^* \gamma_i x_i \exp\left(\frac{V_i^L(p - p_i^*)}{RT}\right) \quad (18)$$

式中,  $\hat{\Phi}_i^V$  为组元  $i$  在气相中的逸度系数;  $p$  为系统压力;  $\Phi_i^*$  为组元  $i$  的饱和液态逸度系数;  $p_i^*$  是组元  $i$  在温度  $T$  时的饱和蒸汽压;  $x_i$  和  $y_i$  分别是组元  $i$  在液相和气相中的摩尔分数;  $\gamma_i$  是组元  $i$  在液相中的活度系数;  $V_i^L$  是纯组分  $i$  的摩尔体积;  $R$  是气体常数。

真空条件下的逸度系数等于 1,  $\exp\left(\frac{V_i^L(p - p_i^*)}{RT}\right)$  也近似等于 1, 所以公式(18)变为:

$$p y_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (19)$$

对于二元合金体系  $i-j$ , 各组元在液相和气相中的摩尔体积之和等于 1, 见公式(20):

$$x_i + x_j = 1; y_i + y_j = 1 \quad (20)$$

结合公式(22)和(23)以及道尔顿分压定律可得到式(21):

$$p = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j x_j = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j (1 - x_i) \quad (21)$$

联立式(20)和式(21), 可得到组元  $i$  在液相和气相中的摩尔分数  $x_i$  和  $y_i$  的表达式:

$$x_i = \frac{p - p_j^* \gamma_j}{p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j} \quad (22)$$

$$y_i = \frac{p_i^* \gamma_i x_i}{p} \quad (23)$$

活度误差分析表明, MIVM 在预测铅锡二元合金活度时误差小, 采用该模型计算活度系数, 把相关参数代入公式(22)和(23), 并按照图 2 流程即可得到组元在气液相的组成成分。

根据公式(22)和(23)并按照图 2 流程计算数据绘制得到铅锡合金的气液相平衡图见图 3, 类似于文献<sup>[3]</sup>中采用 Wilson 方程计算的结果, 采用 MIVM 计算得到的铅锡合金气液相平衡图也没有出现共沸现象, 这与文献<sup>[1-2, 13]</sup>的报道不符。

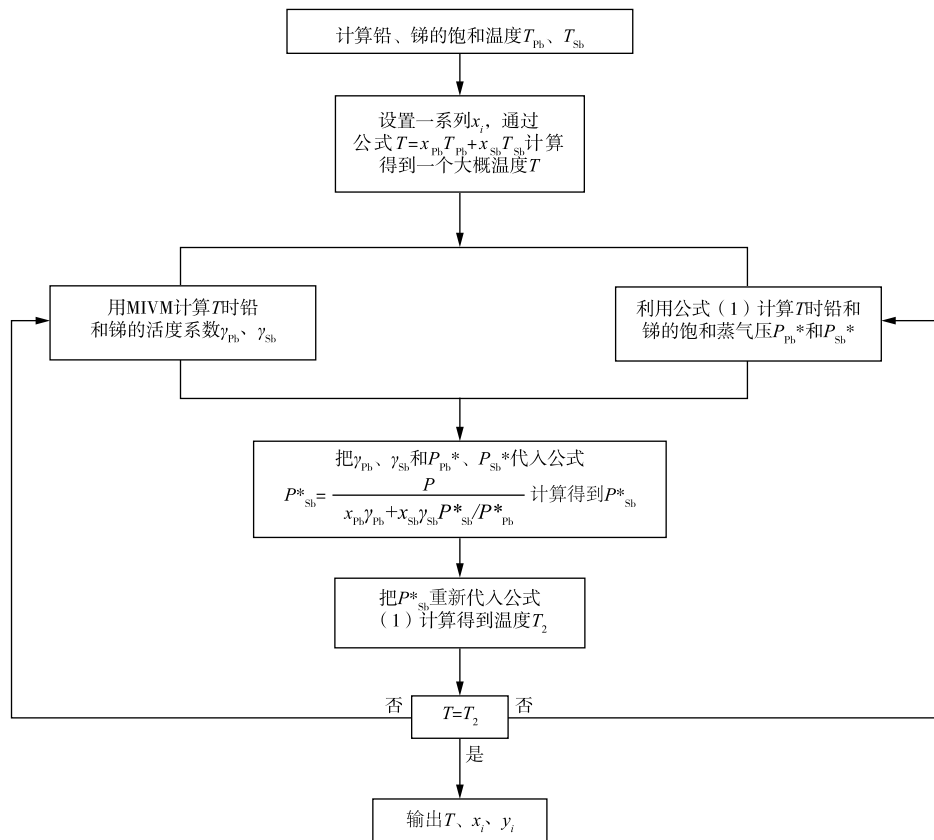


图 2 计算气液相平衡流程图

Fig. 2 Flow chart for calculating vapor-liquid equilibrium

根据公式(22)和(23)可知,在活度系数准确的情况下,对铅锑合金气液相平衡数据影响最大的是纯金属的饱和蒸气压。另外根据作者最新研究<sup>[24]</sup>表明,不同的纯金属饱和蒸气压计算方法得到的计算结果差别较大,这是导致本文以及文献<sup>[3]</sup>中铅锑合金气液相平衡图没有出现共沸的一个重要原因。且文献<sup>[4-5]</sup>计算结果表明,不同成分的铅锑合金中铅原子和锑原子之间的结合力不同,结合力最大的铅锑成分为 85% Pb-15% Sb(质量分数),这是导致真空蒸馏分离铅锑合金时产生共沸的主要原因。目前的二元合金气液相平衡计算并没有考虑到原子间结合力这一微观层面,只是从宏观角度考虑纯金属的饱和蒸气压,并默认金属在真空状态下挥发时是以单原子状态脱离熔融合金,文献<sup>[3,23]</sup>分析表明,Sb并不只是以单原子状态挥发,存在以多原子状态挥发的情况,比如 Sb<sub>2</sub>。以上原因都是导致目前计算铅锑合金气液相平衡图没有出现共沸的重要原因。

将表 1 中的试验数据示于图 3,试验结果表明,铅锑合金存在共沸现象,与文献<sup>[1-2,4-5]</sup>研究结果吻合,进一步证明了本文所设计的测定合金气液相平衡装置<sup>[18]</sup>是正确的。试验结果较大幅度偏离 MIVM 计算得到

的气液相平衡图,原因主要有前文分析的饱和蒸气压计算、原子间结合力、原子挥发状态。试验温度梯度选择过大和麦氏真空计测量的真空度误差也会导致气液相平衡试验偏离 MIVM 计算得到的气液相平衡图,但这部分不是主要原因。后续合金气液相平衡研究的重点是从试验角度测量纯金属的饱和蒸气压,进一步研究金属的挥发形式,以及继续改进试验方案。

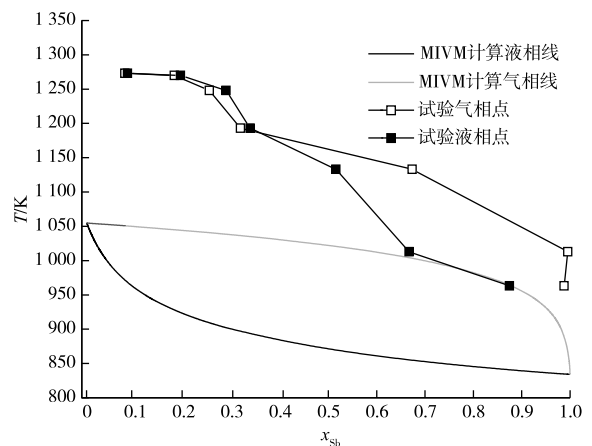


图 3 铅锑合金气液相平衡图

Fig. 3 Vapor-liquid equilibrium diagram of Pb-Sb alloy

### 3 结论

1) 采用自主设计的测定合金气液相平衡装置, 测定了铅锑合金的气液相平衡数据, 从试验角度证明了铅锑合金存在共沸现象。共沸现象发生在铅锑合金中锑摩尔含量在 10%~20%。当锑含量大于 20% 时, 铅锑合金才能够采用真空蒸馏方法分离提纯, 随着锑含量逐渐增大, 真空蒸馏优势越明显。

2) 采用分子相互体积模型计算的铅锑合金的活度系数, 平均相对偏差和平均标准偏差分别为  $\pm 0.08\%$ 、 $\pm 0.005$ , 证明分子相互作用体积模型适用于计算铅锑合金活度系数。

3) 采用分子相互体积模型结合气液相平衡理论计算了铅锑合金的气液相平衡图, 并没有出现共沸现象, 原因主要是, 在目前气液相平衡理论中, 并没有考虑到纯金属饱和蒸气压公式的可靠性、分子挥发形式、以及原子间相互作用力随着成分不同而大不相同。

#### 参考文献

- [1] 陈枫, 贺子凯, 戴永年. 铅锑合金真空蒸馏分离(一)[J]. 昆明工学院学报, 1984, 14(3): 113-121.  
CHEN F, HE Z K, DAI Y N. Separation of lead antimony alloy by vacuum distillation(1)[J]. Journal of Kunming Institute of Technology, 1984, 14(3): 113-121.
- [2] 张国靖, 刘永成, 戴永年. 铅锑合金真空蒸馏分离(2)[J]. 昆明工学院学报(自然科学版), 1989, 23(3): 68-76.  
ZHANG G J, LIU Y C, DAI Y N. The separation of Pb-Sb alloy by vacuum distillation(2)[J]. Journal of Kunming Institute of Technology (Natural Science Edition), 1989, 23(3): 68-76.
- [3] XU J J, KONG L X, XU B Q. (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.
- [4] SONG B Y, XU N, JIANG W L. Study on azeotropic point of Pb-Sb alloys by *ab-initio* molecular dynamic simulation and vacuum distillation[J]. Vacuum, 2016, 125: 209-214.
- [5] SONG B Y, JIANG W L, YANG B. Study on exploration of azeotropic point of Pb-Sb alloys by vacuum distillation and *ab initio*, molecular dynamic simulation[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2016, 47A(10): 5214-5222.
- [6] ROGALSKI M, MALANOWSKI S. Ebulliometers modified for the accurate determination of vapour: Liquid equilibrium[J]. Fluid Phase Equilibria, 1980, 5(s1/s2): 97-112.
- [7] MALANOWSKI S. Experimental methods for vapour-liquid equilibria. Part I. Circulation methods[J]. Fluid Phase Equilibria, 1982, 8(2): 197-219.
- [8] ROGALSKI M, RYBAKIEWICZ K, MALANOWSKI S. Rapid and accurate method for determination of vapour-liquid equilibrium[J]. Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics, 1977, 81(10): 1070-1073.
- [9] NAGATA I, OHTA T. Computation of vapor-liquid equilibrium data from binary and ternary vapor pressure and boiling point measurements [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development, 1974, 13(3): 304-309.
- [10] 罗美, 郑典模, 邱祖民. 沸点法测定气液平衡[J]. 江西科学, 2001, 19(4): 225-229.  
LUO M, ZHENG D M, QIU Z M. The determination of vapor-liquid equilibrium by ebulliometry[J]. Jiangxi Science, 2001, 19(4): 225-229.
- [11] NAN C B, YANG H W, YANG B. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria; Separation of Bi from Sn by vacuum distillation [J]. Vacuum, 2017, 135: 109-114.
- [12] NAN C B, XIONG H, XU B Q. Measurement and modeling of phase equilibria for Sb-Sn and Bi-Sb-Sn alloys in vacuum distillation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2017, 442: 62-67.
- [13] 戴永年. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.  
DAI Y N. Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
- [14] YANG H W, XU B Q, YANG B. Calculation of phase equilibrium in vacuum distillation by molecular interaction volume model[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 314(5): 78-81.
- [15] KONG L X, XU J J, XU B Q. Vapor-liquid phase equilibria of binary tin-antimony system in vacuum distillation; Experimental investigation and calculation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 415: 176-183.
- [16] YANG B, KONG L X. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1315-1324.
- [17] 杨斌, 高晶宝. 一种无氧状态下配制高温合金的装置: 201720055567. 8[P]. 2017-01-18.

- vacuum metallurgy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338:124-131.
- [15] LIU P C, XIAO L, TANG Y W, et al. Study on the reduction roasting of spent  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  lithium-ion battery cathode materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 136:1323-1332.
- [16] HU J T, ZHANG J L, LI H X, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351:192-199.
- [17] ZENG X L, LI J H, LIU L L. Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges[J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52: 1759-1767.
- [18] HUANG Y F, HAN G H, LIU J T, et al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325:555-564.
- [19] DIAZ F, WANG Y F N, WEYHE R, et al. Gas generation measurement and evaluation during mechanical processing and thermal treatment of spent Li-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2019, 84:102-111.
- [20] LOMBARDO G. Effects of pyrolysis and incineration on the chemical composition of Li-ion batteries and analysis of the by-products[D]. Gothenburg, Sweden: Chalmers University of Technology, 2019.
- [21] MARKEVICH E, SHARABI R, HAIK O, et al. Raman spectroscopy of carbon-coated  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiFePO}_4$  olivines[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15):6433-6439.
- [22] ZHENG R J, ZHAO L, WANG W H, et al. Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(49):43613-43625.
- [23] 吴爱德, 张向军, 卢世刚, 等.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FePO}_4$  和葡萄糖合成  $\text{LiFePO}_4$  的机制研究[J]. *稀有金属*, 2010, 34(6): 880-886.
- WU A D, ZHANG X J, LU S G, et al. Mechanism of synthesizing  $\text{LiFePO}_4$  with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FePO}_4$  and glucose[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2010, 34(6):880-886.

~~~~~

(上接第 11 页)

- YANG B, GAO J B. A device for preparing superalloy without oxygen; 201720055567. 8[P]. 2017-01-18.
- [18] GAO J B, YANG B, KONG L X. Isobaric (vapour + liquid) equilibria of binary Pb-Sn and Sb-Sn system AT2Pa[J]. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2018, 54(2):243-249.
- [19] TAO D P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys [J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 363(1):105-113.
- [20] POIZEAU S, SADOWAY D R. Application of the molecular interaction volume model (MIVM) to calcium-based liquid alloys of systems forming high-melting intermetallics[J]. *Electrochemical Society*, 2013, 135(22): 8260-8265.
- [21] TAO D P. Prediction expressions of component activity coefficients in Si-based melts [J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2014, 45(1):142-149.
- [22] TAO D P. Prediction of the coordination numbers of liquid metals[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(12):3495-3497.
- [23] HULTGREN R, DESAI P D, HAWKINS D T. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys[M]. USA: American Society for Metals, 1973.
- [24] GAO J B, XU J J, KONG L X. Calculation of vapor-liquid equilibria of binary lead-based alloys in vacuum distillation using simplified molecular interaction volume model[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, 483: 189-196.