ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И ОТХОДОВ

УДК 661.85.847:669.053:66.048.1-982 https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-4-19-30

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Pb–Zn ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

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

АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия

Аннотация

Постановка задачи (актуальность работы): статья посвящена вопросу создания экологически безопасной, технологически эффективной и экономически выгодной высокопроизводительной комплексной схемы по переработке свинецсодержащих промпродуктов и отходов, в частности серебристой пены (СП), с получением товарных моноэлементных продуктов. Среди возможных способов рекуперации СП выделяется вакуумная перегонка, считающаяся одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов. Для анализа поведения поликомпонентного сплава в процессе переработки, предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов при вакуумной перегонке используют фазовые диаграммы температура–состав «*T–x*» и давление–состав «*P–x*». **Цель работы:** расчет равновесных состояний «газ–жидкость» *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), включая зависимости состава фаз от температуры (*T-x*) и давления (*P-x*) для Pb-Zn сплава при вакуумной перегонке на основе модели *MIVM* (*molecular interaction volume model*), а также определение термодинамических параметров процесса. **Используемые методы:** расчет коэффициентов активности компонентов Pb-Zn сплава выполнен с помощью объемной модели молекулярного взаимодействия *molecular interaction volume model (MIVM)*. **Новизна:** расчет диаграмм *VLE* с использованием модели *MIVM*. **Результат:** в интервале температур 873–1573 К рассчитаны давления насыщенного пара для Pb ($1{,}26\cdot10^{-3}$–$1{,}026\cdot10^{2}$) и Zn ($1{,}552\cdot10^{3}$–$1{,}756\cdot10^{6}$). Высокие значения соотношения $p^*_{Zn} / p^*_{Pb} = (123{,}2–1{,}72)\cdot10^{4}$ и коэффициента разделения $\beta_{Zn} = 4{,}1–6{,}2$ создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда цинк обогащается в газовой фазе ($\beta_{Zn} > 1$), а свинец – в жидкой. Мольная доля свинца в газовой фазе $y_{Pb} = (1–633)\cdot10^{-6}$ увеличивается с ростом температуры 873–1573 К и мольной доли металла в сплаве $x_{Pb} = 0{,}1–0{,}9$. С использованием модели *MIVM* рассчитаны коэффициенты активности цинка $\gamma_{Zn} = 0{,}682–0{,}997$ и свинца $\gamma_{Pb} = 0{,}73–0{,}998$ для Pb-Zn сплава различного состава в исследованном температурном диапазоне. Для фазовых диаграмм *VLE* может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. Для границы раздела фаз «жидкость–газ» Pb-Zn сплава определены значения избыточных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии: $-G_m^E$ = 0,16–0,56 кДж/моль; $-H_m^E$ = 0,087–0,292 кДж/моль; $-S_m^E$ = 0,09–0,18 кДж/моль·*К*. **Практическая значимость:** фазовые диаграммы *VLE* сплавов обеспечивают необходимой информацией для проектирования технологических параметров промышленного производства вакуумной металлургии, а также для прогнозирования температуры и давления процесса с целью получении Pb- и Zn-содержащих продуктов заданного состава.

Ключевые слова: равновесная фазовая диаграмма, вакуумная дистилляция, молекулярная объемная модель взаимодействия.

Введение

Вакуумная перегонка считается одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов. Она имеет ряд преимуществ, таких как относительно низкое потребление энергии, короткий производственный цикл, высокую рентабельность, отсутствие подлежащих утилизации отходов, по сравнению с традиционными методами, например, пирометаллургической переработкой и электролизом [1–4].

Равновесные фазовые диаграммы «жидкость–газ» (*vapor liquid equilibrium – VLE*), включая зависимости состава от температуры (*T–x*) и давления (*P–x*), рассчитаны для Pb–Ag сплава при вакуумной перегонке на основе модели *VLE* и молекулярной модели объемного взаимодействия (*molecular interaction volume model – MIVM*). Объективные *VLE* зависимости важны для выбора температуры и давления си-

© Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И., 2017

стемы, оценки эффективности разделения компонентов сплавов методом вакуумной перегонки при получении продуктов заданного состава. Определение термодинамических характеристик из экспериментальных данных занимает много времени и требует значительных финансовых затрат. Следовательно, теоретический расчет является альтернативным и эффективным способом получения информации о термодинамических свойствах сплавов, особенно для многокомпонентных систем [5–8].

Методика исследований

В равновесной системе «жидкость–газ» химические потенциалы (фугитивность) каждого компонента в обеих фазах равны и соответствуют зависимости [9]

$$\Phi_i p y_i = \Phi_i^* p_i^* \gamma_i x_i \exp\left(\frac{V_i^l (p - p_i^*)}{RT}\right), \quad (1)$$

где Φ_i – фугитивность компонента i в газовой фазе; Φ_i^* – коэффициент фугитивности насыщенной жидкости чистого компонента i; T и p – температура и давление в системе; p_i^* – давление насыщенных паров чистого компонента i при температуре T; γ_i – коэффициент активности компонента i в жидкой фазе при данных температуре, давлении и мольной доли компонента i; x_i и y_i – мольная доля компонента i в жидкой и газовой фазах соответственно; V^l_i – мольный объем чистой жидкости i; R – универсальная газовая постоянная.

Остаточное давление в исследуемой системе достаточно низкое ($p \leq 133$ Па), и паровая фаза ведет себя, как идеальный газ, откуда $\Phi_i = \Phi_i^* \approx 1{,}0$, а экспоненциальный член $\exp\left(\frac{V_i^l (p - p_i^*)}{RT}\right) \approx 1$. Таким образом, уравнение (1) можно упростить подобно модифицированному закону Рауля [9]:

$$p y_i = p_i^* \gamma_i x_i. \quad (2)$$

Если жидкая смесь является идеальным раствором, то $\gamma_i = 1$ в (2).

Для бинарного сплава i-j справедливо:

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

$$p = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j x_j = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j (1 - x_i). \quad (4)$$

Объединяя уравнения (2) и (4), получим выражения для x_i и y_i:

$$x_i = \frac{p - p_j^* \gamma_j}{p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j}, \quad (5)$$

$$y_i = \frac{p_i^* \gamma_i x_i}{p}. \quad (6)$$

Коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе имеют решающее значение для расчета фазовой диаграммы *VLE*. Модель *MIVM* [10] считается одной из наиболее удобных и надежных моделей [11–13]. Согласно *MIVM* молярная избыточная энергия Гиббса G_m^E для границы раздела фаз «жидкость–газ» смеси i-j может быть выражена как

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln\left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}}\right) + x_j \ln\left(\frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}}\right) - \frac{x_i x_j}{2}\left(\frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}}\right), \quad (7)$$

где x_i и x_j – молярные доли; Z_i и Z_j – координационные числа; V_{mi} и V_{mj} – молярные объемы компонентов i и j соответственно; R – универсальная газовая постоянная, а потенциальные энергии парного взаимодействия B_{ij} и B_{ji} определяются следующим образом:

$$B_{ij} = exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{kT}\right)\right], \quad B_{ji} = exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{kT}\right)\right], \quad (8)$$

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

Для бинарной смеси i–j, с помощью термодинамического соотношения $(\partial G^E{}_m/\partial x_i)T,p,x_i$, коэффициенты активности компонентов i и j могут быть получены из уравнения (7) соответственно как:

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

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

Когда x_i или x_j в приближаются к нулю, коэффициенты активности бесконечно разбавленных растворов γ_i^∞ и γ_j^∞ являются производными из уравнений (9) и (10) следующим образом:

$$\ln\gamma_i^\infty = 1 - \ln\left(\frac{V_{m,j}B_{ji}}{V_{m,i}}\right) - \frac{V_{m,i}B_{ij}}{V_{m,j}} - \frac{1}{2}\left(Z_i \ln B_{ji} + Z_j B_{ij} \ln B_{ij}\right), \quad (11)$$

$$\ln\gamma_j^\infty = 1 - \ln\left(\frac{V_{m,i}B_{ij}}{V_{m,j}}\right) - \frac{V_{m,j}B_{ji}}{V_{m,i}} - \frac{1}{2}\left(Z_j \ln B_{ij} + Z_i B_{ji} \ln B_{ji}\right), \quad (12)$$

Необходимые двоичные параметры B_{ij} и B_{ji} можно рассчитать из уравнений (11) и (12) по формуле Newton [10], если известны коэффициенты активности для бесконечно разбавленных растворов, т. е. γ_i^∞ и γ_j^∞ бинарных жидких сплавов и соответствующие параметры их компонентов [14, 15]. Координационное число Z_i жидких металлов рассчитывают как [10]

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3}\left(\frac{r_{mi}^3 - r_{oi}^3}{r_{mi} - r_{oi}}\right)\rho_i r_{mi} \exp\left(\frac{\Delta H_{mi}(T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}}\right), \quad (13)$$

где $\rho_i = N_i / V_i$ – молекулярная плотность; V_i – мольный объем и N_i – число молекул; ΔH_{mi} – энтальпия плавления; T_{mi} – температура плавления; Z_c = 12 – координационное число плотной упаковки, T – температура жидкого металла, K; R – газовая постоянная; $r_{0i} = 0{,}918 d_{covi}$ – доля атомного ковалентного диаметра (d_{covi}), который подразумевает, что длина ковалентной связи образуется путем обмена внешних валентных электронов с другими атомами элемента при подходе на наименьшее расстояние между соседними атомами; r_{mi} равняется, примерно, атомному диаметру σ_i, ($r_{mi} = \sigma_i$).

Значения B_{ij} и B_{ji} при требуемой температуре (T_2) можно получить из уравнения (8) для известных значений B_{ij} и B_{ji} при температуре (T_1), принимая независимой от температуры потенциальную энергию парного взаимодействия компонентов $-\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{k}$ и $-\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{k}$. Например, в бинарной системе Pb-Zn (i–j) при T_1 = 1300 B_{ij}/B_{ji} = =0,8992/1,1327; тогда для T_2 = 1273:

$$-\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{k} = T \ln B_{ij} = 1300 \cdot \ln(0{,}8992) = -138{,}125K;$$

$$B_{ij} = \exp(-138{,}125/1273) = 0{,}897;$$

$$-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) = -0{,}012 \text{ э-в};$$

$$-\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{k} = T \ln B_{ji} = 1300 \cdot \ln(1{,}1327) = 161{,}985K;$$

$$B_{ji} = \exp(161{,}985/1273) = 1{,}136;$$

$$-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) = 0{,}014 \text{ э-в}.$$

Давление насыщенных паров чистых компонентов рассчитывают [16]

$$\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D, \quad (14)$$

где p^* – давление насыщенных паров чистого компонента, Па; A, B, C, D – константы испарения для компонентов жидких сплавов; T – абсолютная температура.

Необходимые для расчета параметры Pb-Zn сплава даны в **табл. 1**.

Таблица 1

Значения γ_i^∞, γ_j^∞, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, $V_{m\ (i,j)}$ сплава Pb-Zn

i–j сплав	T, K	γ_{Pb}^∞	γ_{Zn}^∞	B_{Pb-Zn}	B_{Zn-Pb}	Z_{Pb}	Z_{Zn}
Pb-Zn	1300	1,101	1,03	0,8992	1,1327	8,91	11,04
Компонент	A	B	C	D	V_m = f(T) , см^3/моль		
Pb	–10130	–0,985	–	11,6	19,4[1 + 1,24·10^{-4}(T–600)]		
Zn	–6620	–1,255	–	14,465	9,2[1 + 2,065·10^{-4}(T–273)]		

Для выполнения экспериментальных исследований на лабораторной установке вакуумной возгонки были приготовлены Pb-Zn сплавы с переменным содержанием компонентов в диапазоне 0,1–0,9 мольных долей (x_{ij}). Степень разряжения в вакуумной камере во время эксперимента состав-

ляла 1,3–133 Па, температура 873–1573 *К*, продолжительность (до момента установления равновесия в системе) 2–10 час. Образцы возгонов и жидкой фазы были получены из конденсата и огарка соответственно. Анализ на содержание свинца и серебра в продуктах дистилляции выполнен из предварительно полученных растворов атомно-абсорбционным методом на установке «*GBC* 933*AB Plus*».

Чтобы проверить адекватность расчетных значений содержания компонентов Pb-Zn сплава в жидкой и газовой фазах, сравнили их с экспериментальные данными. Для этого были вычислены показания среднего относительного отклонения (S_i) и среднего квадратичного отклонения $\left(S_i^*\right)$, как показано:

$$S_i = \pm\frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}}{x(y)_{i,exp}}\right|\cdot 100\%, \qquad (15)$$

$$S_i^* = \pm\left[\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[x(y)_{i,exp} - x(y)_{i,cal}\right]^2\right]^{0,5}, \qquad (16)$$

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

Результаты и их обсуждение

Цинк имеет высокое давление насыщенных паров и легко испаряется в газовую фазу, свинец имеет низкое давление насыщенных паров и остается в жидкой фазе, что создает теоретические предпосылки для разделения этих металлов вакуумной дистилляцией **(табл. 2)**.

Для оценки возможности разделения элементов *i* и *j* бинарного сплава *i–j* вакуумной дистилляцией используем рассчитанные коэффициенты активности **(табл. 3)** и коэффициент разделения β_i:

$$\beta_{Zn} = \frac{p^*_{Zn}\gamma_{Zn}}{p^*_{Pb}\gamma_{Pb}}. \qquad (17)$$

Значения $\beta_{Zn}>1$ **(рис. 1, табл. 4)**, поскольку содержание цинка в газовой фазе больше, чем в жидкой ($y_{Zn}>>x_{Zn}$). Цинк обогащает газовую фазу, а свинец накапливается в жидкой фазе ($x_{Pb}>>y_{Pb}$), таким образом, бинарный сплав разделяется на цинк и свинец.

Коэффициент разделения цинка и свинца возрастает ($\log\beta_{Zn}$ = 4,153–6,226) по мере снижения температуры процесса (1573–873 К) и доли свинца (x_{Pb} = 0,9–0,1) в составе бинарного Pb-Zn сплава.

Таблица 2

Рассчитанные давление и соотношение давления паров Zn и Pb

T, К	p^*_{Zn}, Па	p^*_{Pb}, Па	$(p^*_{Zn} / p^*_{Pb})\cdot 10^4$
873	$1,552\cdot 10^3$	$0,0126\cdot 10^{-1}$	123,2
973	$8,151\cdot 10^3$	$0,176\cdot 10^{-1}$	46,31
1073	$3,104\cdot 10^4$	$1,49\cdot 10^{-1}$	20,83
1173	$9,319\cdot 10^4$	$8,72\cdot 10^{-1}$	10,69
1273	$2,334\cdot 10^5$	3,839	6,08
1373	$5,078\cdot 10^5$	$1,353\cdot 10^1$	3,753
1473	$9,878\cdot 10^5$	$4,001\cdot 10^1$	2,469
1573	$1,756\cdot 10^6$	$1,026\cdot 10^2$	1,712

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициентов активности Pb и Zn в расплаве

Т, К	γ	x_{Pb}								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
873	γ_{Pb}	0,73	0,78	0,827	0,869	0,906	0,938	0,964	0,983	0,996
	γ_{Zn}	0,995	0,982	0,96	0,931	0,894	0,85	0,8	0,744	0,682
973	γ_{Pb}	0,777	0,802	0,846	0,884	0,918	0,946	0,969	0,986	0,996
	γ_{Zn}	0,996	0,984	0,964	0,938	0,906	0,868	0,824	0,775	0,722
1073	γ_{Pb}	0,792	0,818	0,86	0,896	0,927	0,953	0,973	0,988	0,997
	γ_{Zn}	0,996	0,985	0,967	0,943	0,914	0,880	0,842	0,799	0,752
1173	γ_{Pb}	0,786	0,831	0,871	0,905	0,934	0,957	0,976	0,989	0,997
	γ_{Zn}	0,996	0,986	0,969	0,947	0,921	0,890	0,855	0,817	0,775
1273	γ_{Pb}	0,798	0,842	0,880	0,912	0,939	0,961	0,978	0,990	0,998
	γ_{Zn}	0,996	0,986	0,971	0,951	0,926	0,898	0,866	0,831	0,793
1373	γ_{Pb}	0,807	0,850	0,887	0,918	0,943	0,964	0,980	0,991	0,998
	γ_{Zn}	0,997	0,987	0,972	0,953	0,930	0,904	0,874	0,842	0,807
1473	γ_{Pb}	0,816	0,857	0,893	0,922	0,947	0,966	0,981	0,992	0,998
	γ_{Zn}	0,997	0,988	0,974	0,955	0,934	0,909	0,882	0,851	0,819
1573	γ_{Pb}	0,822	0,863	0,898	0,926	0,950	0,968	0,982	0,992	0,998
	γ_{Zn}	0,997	0,988	0,975	0,957	0,937	0,913	0,887	0,859	0,829

Таблица 4

Рассчитанные значения коэффициента разделения цинка и свинца ($\log\beta_{Zn}$)

x_{Pb}	873 *К*	973 *К*	1073 *К*	1173 *К*	1273 *К*	1373 *К*	1473 *К*	1573 *К*
0,1	6,226	5,773	5,417	5,131	4,880	4,666	4,479	4,317
0,2	6,192	5,754	5,399	5,103	4,853	4,639	4,454	4,292
0,3	6,156	5,722	5,369	5,075	4,827	4,614	4,430	4,269
0,4	6,121	5,691	5,340	5,048	4,802	4,591	4,408	4,248
0,5	6,086	5,671	5,312	5,023	4,778	4,568	4,386	4,227
0,6	6,049	5,628	5,283	4,997	4,755	4,546	4,366	4,208
0,7	6,011	5,595	5,255	4,971	4,731	4,525	4,346	4,189
0,8	5,971	5,561	5,226	4,946	4,708	4,504	4,326	4,171
0,9	5,927	5,526	5,195	4,919	4,684	4,482	4,307	4,153

Для Pb–Zn сплава, с учетом равенства (3), содержание металлов в газовой фазе

$$y_{Pb} = \left[1 + \frac{p^*_{Zn}\gamma_{Zn}x_{Zn}}{p^*_{Pb}\gamma_{Pb}x_{Pb}}\right]^{-1},$$
$$y_{Zn} = \left[1 + \frac{p^*_{Pb}\gamma_{Pb}x_{Pb}}{p^*_{Zn}\gamma_{Zn}x_{Zn}}\right]^{-1}. \qquad (18)$$

Зависимость количества свинца в газовой фазе y_{Pb} от содержания свинца в расплаве x_{Pb}=0,1–0,9 и температуры процесса *T* = 873–1573 К представлена на **рис. 2** и в **табл. 5**.

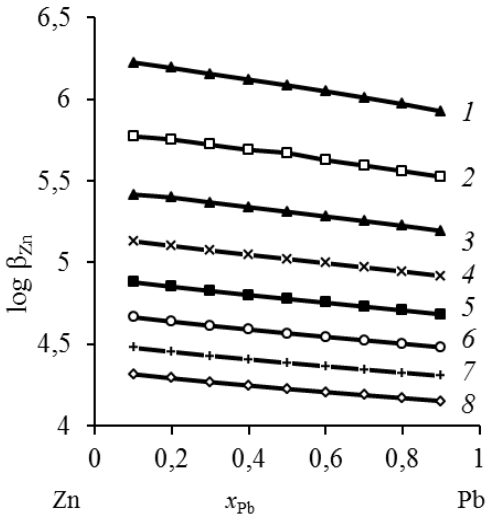

Рис. 1. Коэффициент разделения цинка при вакуумной дистилляции Pb-Zn сплава при температуре, К: 873 (1); 973 (2);1073 (3); 1173 (4); 1273 (5); 1373 (6); 1473 (7); 1573 (8)

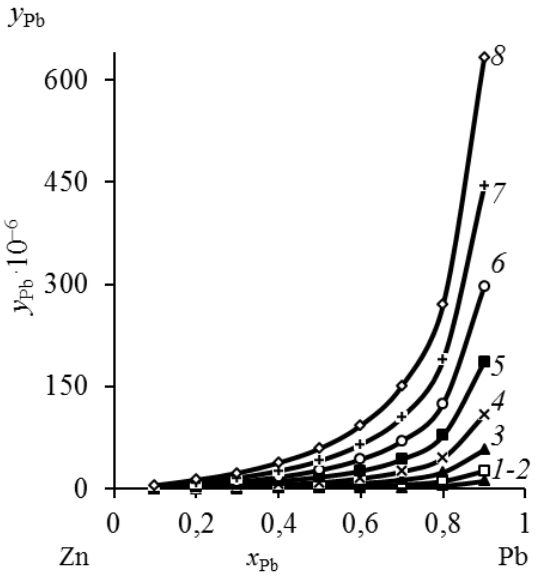

Рис. 2. Зависимость "y_{Pb}–x_{Pb}" Pb-Zn сплава при температуре, К: 873 (1); 973 (2);1073 (3); 1173 (4); 1273 (5); 1373 (6); 1473 (7); 1573 (8)

Таблица 5

Рассчитанные значения $y_{Pb}\cdot10^{-6}$ сплава Pb-Zn

T,K	x_{Pb}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
873	0	0	0	1	1	1	2	4	11
973	0	0,4	1	1	2	4	6	11	26
1073	0	1	2	3	5	8	13	24	57
1173	1	2	4	6	9	15	25	45	108
1273	1	3,5	6	11	17	26	43	78	186
1373	2	6	10	17	27	43	70	125	297
1473	4	9	16	26	41	65	105	189	444
1573	5	13	23	38	59	93	151	270	633

В области малых концентраций свинца (x_{Pb} = =0,001–0,05) в Pb-Zn сплаве соответствующие значения коэффициентов активности компонентов и содержание свинца в газовой фазе y_{Pb} даны в **табл. 6, 7** и на **рис. 3.**

Таблица 6

Рассчитанные значения $y_{Pb}\cdot10^{-6}$ Pb-Zn сплава

x_{Pb}	873	973	1073	1173	1273	1373	1473	1573
0,001	0	0	0	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05
0,003	0	0	0,01	0,02	0,04	0,06	0,09	0,14
0,005	0	0,01	0,02	0,03	0,06	0,10	0,16	0,23
0,01	0,01	0,02	0,04	0,07	0,12	0,21	0,32	0,46
0,02	0,01	0,03	0,07	0,14	0,25	0,42	0,64	0,94
0,03	0,02	0,05	0,11	0,22	0,39	0,64	0,98	1,43
0,04	0,02	0,07	0,15	0,30	0,53	0,87	1,33	1,94
0,05	0,03	0,08	0,19	0,38	0,67	1,10	1,69	2,46

Таблица 7

Рассчитанные коэффициенты активности Pb-Zn сплава

T, K	γ	x_{Pb}							
		0,001	0,003	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
873	γ_{Pb}	0,675	0,676	0,677	0,68	0,686	0,691	0,697	0,703
	γ_{Zn}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999
973	γ_{Pb}	0,700	0,701	0,702	0,705	0,711	0,716	0,722	0,727
	γ_{Zn}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999
1073	γ_{Pb}	0,720	0,721	0,722	0,724	0,730	0,735	0,741	0,746
	γ_{Zn}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999
1173	γ_{Pb}	0,735	0,736	0,737	0,74	0,745	0,751	0,756	0,761
	γ_{Zn}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999
1273	γ_{Pb}	0,745	0,746	0,747	0,750	0,755	0,760	0,766	0,771
	γ_{Zn}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999
1373	γ_{Pb}	0,759	0,76	0,761	0,763	0,768	0,774	0,779	0,784
	γ_{Zn}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999
1473	γ_{Pb}	0,768	0,769	0,77	0,772	0,777	0,782	0,787	0,792
	γ_{Zn}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999
1573	γ_{Pb}	0,775	0,776	0,777	0,78	0,785	0,79	0,795	0,800
	γ_{Zn}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,999

О чистоте отогнанного цинка можно судить по выявленным зависимостям «y_{Pb}–x_{Pb}» при заданном температурном режиме (см. **рис. 2, 3**). Цинк может быть отделен от свинца при температуре возгонки свыше 600°С. При известном исходном количестве свинца в сплаве можно подобрать температуру процесса, обеспечивающую заданную остаточную концентрацию примеси в рафинированном цинке. Например, исходное значение $x_{Pb\ (ат.\ \%\ /\ мас.\%)}$ = 4,0/12,7, тогда при 800°С $y_{Pb\ (ат.\ \%\ /\ мас.\%)}$ = $0{,}15\cdot10^{-6}$/ $0{,}475\cdot10^{-6}$, а при 1000°С $y_{Pb\ (ат.\ \%\ /\ мас.\%)}$ = $0{,}53\cdot10^{-6}/1{,}68\cdot10^{-6}$, т.е. содержание свинца в отогнанном цинке возрастает более чем в 3 раза при повышении температуры возгонки на 200°С.

Рассчитанные значения коэффициентов активности компонентов сплава Pb-Zn (см. **табл. 4**) позволили определить активности свинца и цинка в расплаве **(рис. 4)** [17, 18].

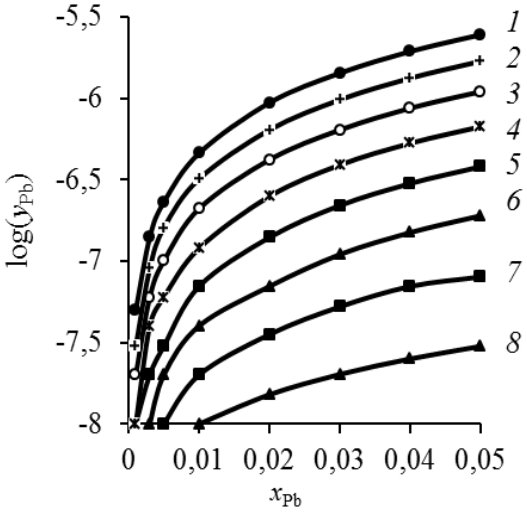

Рис. 3. Зависимость "log(y_{Pb})–x_{Pb}" Pb-Zn сплава при температуре, К: 1573 (1); 1473 (2); 1373 (3); 1273 (4); 1173 (5); 1073 (6); 973 (7); 873 (8)

Из **рис. 5** следует, что диапазон температур жидкой и газовой фаз уменьшается по мере снижения давления в системе, что указывает на благоприятное влияние низкого давления на разделение Zn и Pb. Например, для получения конденсата цинка (Zn ≈ 0,999) и соответственно остатка свинца (Pb ≈ 0,999) при P = 13,3 Па температура не должна превышать ~1035 *К*. Содержание Pb, остающегося в жидкой фазе, при $P \leq$ 13,33 Па и $T \leq$ 1035 *К*, выше, чем при $P \leq$ 133,3 Па и $T \leq$ 1240 *К*, что свидетельствует о том, что чем ниже давление, тем выше эффективность возгонки при соответствующей температуре. Кроме того, с помощью «*T-x*» фазовых диаграмм можно анализировать протекание дистилляции, например, при P = 133,3/13,3/1,33 Па для сплавов с x_{Pb} = 0,001–0,999 минимальная температура процесса должна быть не менее 1240/1042/890 *К*. По мере уменьшения содержания свинца в сплаве x_{Pb} < 0,001 температура возгонки компонентов снижается до минимальных значений 759–610 К при заданных величинах давления P = 133–1,33 Па, обеспечивая максимальное содержание цинка и свинца в возгонах и остатках соответственно. По формулам (15) и (16) вычислены средние отклонения: относительное (S_i = 1,45%) и квадратичное (S_i^* = 7,7 К), между рассчитанными и экспериментальными значениями температур.

Для построения «*T-x*» диаграммы бинарной системы *i–j* используют интерактивный алгоритм различных значений x_i для определенной температуры до тех пор, пока сумма парциальных давлений становится равной внешнему давлению [19–24]. Подставляя соответствующие величины γ_{Pb}, γ_{Zn}, p, p_{Pb}* и p_{Zn}* при различных температурах **(табл. 8, 9)** в уравнения (3), (5) и (6), получаем «*T-x*» фазовую диаграмму сплава Pb-Zn **(рис. 5)**.

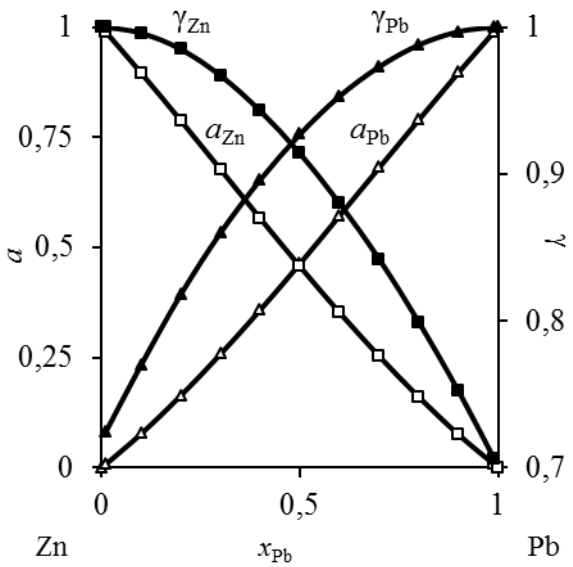

Рис. 4. Активности (а) и коэффициенты активности (γ) компонентов Pb-Zn сплава при 1073 К

Таблица 8

Рассчитанные значения γ_{Pb}, γ_{Ag}, T_{liq} Pb-Zn сплава для «*T-x*» диаграмм

P, Па	x_{Pb}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
133	T_{liq}, *К*	763	768,5	775	783	793	806	821	845	885
	γ_{Pb}	0,694	0,750	0,802	0,850	0,893	0,93	0,964	0,982	0,996
	γ_{Zn}	0,995	0,980	0,955	0,922	0,882	0,836	0,800	0,733	0,688
13,3	T_{liq}, *К*	679,8	684,2	689,5	696	704	714	727	746	778
	γ_{Pb}	0,658	0,716	0,772	0,825	0,873	0,916	0,952	0,978	0,995
	γ_{Zn}	0,994	0,977	0,949	0,911	0,863	0,808	0,748	0,687	0,629
1,33	T_{liq}, *К*	613,3	616,9	621.3	626,7	633,5	642	653,1	668,6	694,6
	γ_{Pb}	0,621	0,682	0,741	0,798	0,852	0,901	0,942	0,974	0,993
	γ_{Zn}	0,994	0,974	0,942	0,898	0,843	0,778	0,709	0,637	0,573

Таблица 9

Рассчитанные значения T_{gas}, y_{Pb} Pb-Zn сплава для «*T-x*» диаграмм

P, Па	x_{Pb}	0,9999	0,999	0,999–0,002
133	T_{gas}, *К*	1486	1240	
	$y_{Pb}\cdot 10^{-3}$	342,54	18,17	<18
13,3	T_{gas}, *К*	1221	1042	
	$y_{Pb}\cdot 10^{-3}$	137,79	5,23	<5
1,33	T_{gas}, *К*	1029	890	
	$y_{Pb}\cdot 10^{-3}$	46,17	1,55	<1

Для фазовых диаграмм *VLE* может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. Предполагая, что мольная доля Pb в сырье сплава x_o = 0,6, соответствующая температура перегонки 653 К и давление 1,33 Па, по правилу «рычага» может быть построена линии связи *AB* на «*T-x*» диаграмме (см. **рис. 5**), где кривые жид-

кости и пара пересекаются в точке *A* и *B*. Когда система достигает равновесия, составы *A* и *B* равняются x_l и y_g соответственно. По правилу рычага можно получить:

$$\frac{n_l}{n_q}=\frac{x_o-y_g}{x_l-x_o}=\frac{|OB|}{|OA|}=\frac{0,6-0,001}{0,7-0,6}=\frac{0,599}{0,1},$$

где n_l = 0,599 и n_g = 0,1 – количество вещества в остатках и возгонах; $|OB|$ и $|OA|$ длина соответствующих отрезков на линии *AB*. Общее количество молей вещества исходного сплава *n*, то $n = n_l + n_g$:

$$n_l=\frac{x_o-y_g}{x_l-y_g}n=\frac{|OB|}{|AB|}n=\frac{0,599}{0,699}n=0,857n,$$

$$n_g=\frac{x_l-x_o}{x_l-y_g}n=\frac{|OA|}{|AB|}n=\frac{0,1}{0,699}n=0,143n.$$

Расчет диаграмм «*P-x*» похож на построение «*T-x*» диаграмм **(рис. 6)**. Значения γ_{Pb}, γ_{Zn} могут быть вычислены из уравнений (9) и (10) для серии величин x_{Pb} при заданной температуре системы, а давление насыщенных паров p_{Pb}* и p_{Zn}* может быть рассчитано из соответствующих уравнений в **табл. 1** при той же температуре. Затем определяют давление *p* системы соответственно для серий x_{Pb}, x_{Zn}, γ_{Pb}, γ_{Zn}, p_{Pb}* и p_{Zn}*, основанных на уравнении (4) **(табл. 10)**, после чего получают y_{Pb} из уравнения (6) **(табл. 11)** [26–29].

Фазовая диаграмма «*P–x*» может быть использована для анализа компонентов получаемых продуктов в зависимости от температуры и давления в процессе вакуумной перегонки, если режим дистилляции выбирается на основе *VLE* диаграмм, исходя из требуемого содержания металлов в дистилляте и остатке. Например, «*P-x*» кривые при 1073 K, где давление изменяется в диапазоне $(0,0023–27,8)\cdot10^3$ Па, указывают на то, что возгоны и остаток достигают высокой степени разделения: при *P* = $=(0,0219–0,219)\cdot10^3$ Па содержание Zn в конденсате и соответственно Pb в остатке 0,99–0,999; при *P* = $(0,0023–0,0219)\cdot10^{-3}$ Па количество Pb в остатке и соответственно Zn в возгоне 0,9999–0,999. Полученные результаты дополняют ранее полученные данные из «*T-x*» диаграмм Pb–Zn сплава.

Термодинамические параметры Pb–Zn сплава для диапазона исследованных температур определили по уравнению (7) **(табл. 12, рис. 7)**. Молярная избыточная энергия Гиббса G_m^E для границы раздела «жидкость–газ» смеси *i-j* характеризует величину удерживания вещества в поверхностном слое при фазовом переходе, которая существенно зависит от состава Pb–Zn сплава и температуры процесса. Энтальпия поверхностного слоя или избыточная внутренняя энергия ($H^E{}_m$) складывается из энергии Гиббса и теплоты образования поверхности ($TS^E{}_m$), где $S^E{}_m$ – энтропия, представляющая собой скрытую теплоту образования единицы площади поверхности (связанная энергия) в необратимом изотермическом процессе при температуре *T*. Отрицательные значения $H^E{}_m$ свидетельствуют об экзотермическом характере процесса дистилляции компонентов Pb–Zn сплава.

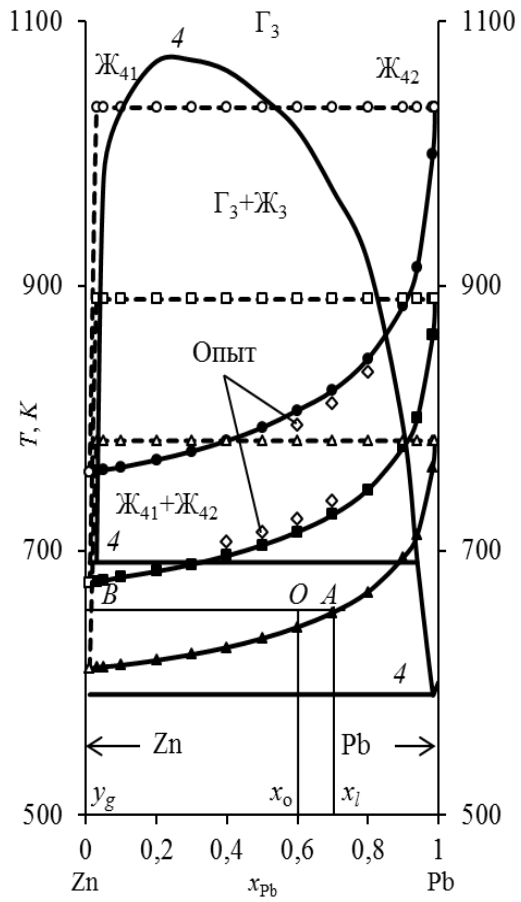

Рис. 5. Фазовые диаграммы "*T–x*" при *P*, Па: 1,33 (1); 13,33 (2); 133,3 (3); 98000 (4) [25]

Относительно невысокие значения молярной избыточной энергии Гиббса $-G_m^E \le 0,56$ кДж/моль в расплаве обусловлены низкими ве-

личинами межатомного взаимодействия компонентов *i–j* Pb–Zn сплава в жидком состоянии, э-в: $-\left(\varepsilon_{ij}-\varepsilon_{jj}\right)=-\,0{,}012$; $-\left(\varepsilon_{ji}-\varepsilon_{ii}\right)=0{,}014$, что на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе [30].

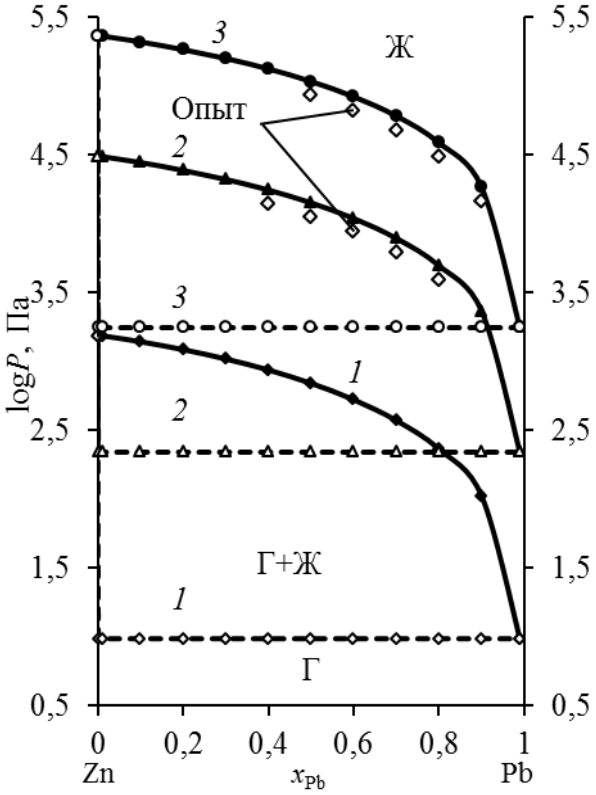

Рис. 6. Фазовые диаграммы "*P–x*" при *T*, К: 873 (1); 1073 (2); 1273 (3)

Таблица 10

Рассчитанные значения $P_l \cdot 10^3$ (Па) сплава Pb-Zn для x_l «*P-x*» диаграмм

Т, К	x_{Pb}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
873	1,39	1,218	1,043	0,867	0,694	0,528	0,373	0,231	0,106
973	7,307	6,417	5,5	4,587	3,692	2,83	2,015	1,263	0,589
1073	27,83	24,46	21,01	17,56	14,19	10,93	7,842	4,961	2,335
1173	83,54	73,51	63,21	52,95	42,92	33,18	23,9	15,23	7,223
1273	209,2	184,1	158,7	133,2	108,1	83,84	60,64	38,8	18,51
1373	455,6	400,9	345,5	290,3	236,1	183,6	133,1	85,52	40,99
1473	886,4	780,8	673,5	566	461,3	359,2	261,4	168,2	80,94
1573	1576	1388	1199	1008	822,9	641,4	467,4	301,8	145,7

Таблица 11

Рассчитанные значения P_{gas}, γ_{Zn}, y_{Pb} Pb-Zn сплава для «*P-x*» диаграмм

T, *K*	x_{Pb}	0,9999	0,999	0,99	0,9
873	γ_{Zn}	0,617	0,617	0,623	0,682
	P_g, Па	0,097	0,959	9,672	105,87
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	12,96	1,31	0,129	0,011
1073	γ_{Zn}	0,701	0,702	0,706	0,752
	P_g, Па	2,325	21,942	219,32	2335
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	62,21	6,797	0,674	0,057
1273	γ_{Zn}	0,752	0,752	0,756	0,793
	P_g, Па	21,391	179,36	1768	18510
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	179,43	21	2,149	0,186

Таблица 12

Рассчитанные значения G_m^E, Дж/моль, сплава Pb-Zn

T, К	x_{Pb}								
	0,1	0,2	0	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
873	166,85	292,38	379,39	429,85	445,08	425,79	372,17	283,92	160,27
973	173,93	303,16	391,25	440,88	453,99	431,91	375,39	284,75	159,81
1073	182,14	316,1	406,18	455,71	467,19	442,46	382,8	289,01	161,43
1173	190,94	330,25	422,92	472,83	483,01	455,78	392,87	295,49	164,41
1273	200,16	345,26	440,93	491,58	500,73	471,12	404,87	303,58	168,38
1373	209,61	360,79	459,75	511,42	519,73	487,84	418,22	312,8	173,04
1473	219,17	376,62	479,07	531,95	539,59	505,5	432,5	322,81	178,2
1573	228,77	392,57	498,66	552,88	559,97	523,77	447,4	333,38	183,71
$-H_m^E$, Дж/моль	87,066	162,35	223,26	267,14	291,23	292,53	267,82	213,53	125,72
$-S_m^E$, Дж/моль·*K*	0,0894	0,145	0,1729	0,1789	0,1676	0,1435	0,1108	0,0733	0,0351

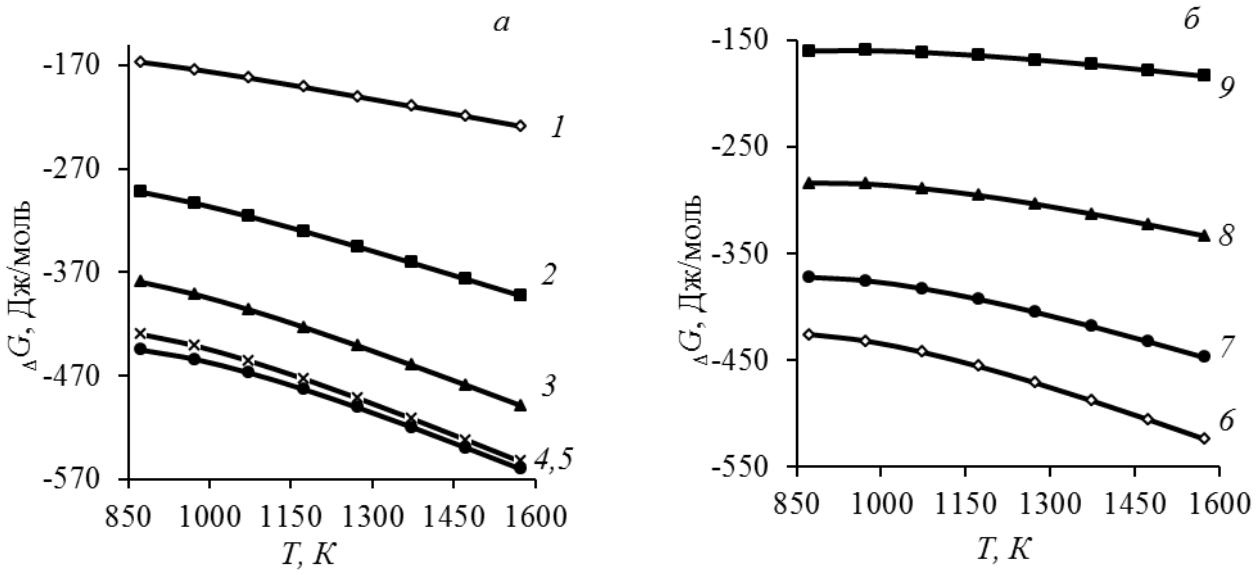

Рис.7. Зависимость «G_m^E –*T*» для сплава Pb-Zn при x_{Pb}: 0,1–0,9 (*1–9*)

Заключение

Фазовые диаграммы для Pb–Zn сплавов различного состава при вакуумной перегонке рассчитаны на основе модели равновесия системы «жидкость–газ» (*VLE*), которая использует при расчете коэффициентов активности молекулярную модель объемного взаимодействия (*MIVM*). Существенное преимущество *MIVM* заключается в ее способности прогнозировать термодинамические свойства жидких сплавов, используя только коэффициенты активности для двоичных (бинарных) бесконечно разбавленных систем. Поэтому *MIVM* не использует эмпирические значения параметров, характеризующих потенциальную энергию парного взаимодействия. Для последующего практического использования важно оценить степень разделения и количественный состав продуктов с помощью фазовых диаграмм «температура – состав» (*T-x*) и «давление–состав» (*P-x*), что позволит выбрать условия обработки исходных материалов для получения продуктов заданного состава.

Список литературы

1. Berman A. Total Pressure Measurements in Vacuum Technology. New York: Academic Press, 1985. 380 p.
2. Winkler O. Vacuum metallurgy / O. Winkler, R. Bakish. Amsterdam: Elsevier, 1971. 237 p.
3. Jia G.-b. Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation / G.-b. Jia, B. Yang, D.-c. Liu // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23. Iss. 6. P. 1822–1831. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62666-7
4. Wang A. Process optimization for vacuum distillation of Sn–Sb alloy by response surface methodology / A. Wang, Y. Li, B. Yang, B. Xu, L. Kong, D. Liu // Vacuum. 2014. Vol. 109. P. 127–134. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.07.013
5. Dai Y. N. Vacuum metallurgy of nonferrous metals / Y. N. Dai. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009. 72 p.
6. Yang B. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation / B. Yang, L.-x. Kong, B.-q. Xu, D.-c. Liu, Y.-n. Dai // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2015. Vol. 25. Iss. 4. P. 1315–1324. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63730-X
7. Liu D. C. Research on the Removal of Impurities from Crude Nickel by Vacuum Distillation / D. C. Liu, B. Yang, F. Wang, Q. C. Yu, L. Wang, Y. N. Dai // Physics Procedia. 2012. Vol. 32. P. 363–371. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.570
8. Dai Y.N. *Non-ferrous Metals and Vacuum Metallurgy* / Y.N. Dai, B. Yang. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 40 p.
9. Smith J. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, sixth ed. / J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott. New York: McGraw-Hill, 2001. 749 p.
10. Tao D.P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys / D.P. Tao // Thermochim. Acta. 2000. Vol. 363. P. 105–113. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00603-1
11. Poizeau S. Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium–antimony alloys / S. Poizeau, H.J. Kim, J.M. Newhouse, B.L. Spatocco, D.R. Sadoway // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 76. P. 8–15. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.139
12. Newhouse J. M. Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements / J.M. Newhouse, S. Poizeau, H. Kim, B.L. Spatocco, D.R. Sadoway // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 91. P. 293–301. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.063
13. Miyazaki N. Thermoelectric property of bulk CaMgSi intermetallic compound / N. Miyazaki, N. Adachi, Y. Todaka, H. Miyazaki, Y. Nishino // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 691.

P. 914–918. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.227
14. Materials Science and Technology / Eds. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Vol. 1. Structure of Solids / Ed. V. Gerold. VCH. Weinheim. 1993. 621 p.
15. Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Geiser M., Kelley K.K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. ASM. Metals Park. OH. 1973. 847 p.
16. Dai Y., Yang B. Vacuum Metallurgy for Non-Ferrous Metals and Materials, Metallurgical industry Press, Beijing, 2000 (in Chinese). 124 p.
17. Yang H. W., Yang B., Xu B. Q., Liu D. C., Tao D. P. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys // Vacuum. 2012. Vol. 86. Iss. 9. P. 1296–1299. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011. 11.017
18. Jiang W. L., Zhang C., Xu N., Yang B., Xu B. Q., Liu D. C., Yang H. W. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation // Fluid Phase Equilibria. 2016. Vol. 417. P. 19–24. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.02.026
19. Nan C. B., Xiong H., Xu B.-q., Yang B., Liu D. C., Yang H. W. Measurement and modeling of phase equilibria for Sb-Sn and Bi-Sb-Sn alloys in vacuum distillation // Fluid Phase Equilibria. 2017. Vol. 442. P. 62–67. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.016
20. Zhao J. Y, Yang H. W., Nan C. B., Yang B., Liu D. C., Xu B.-q. Kinetics of Pb evaporation from Pb-Sn liquid alloy in vacuum distillation // Vacuum. 2017. Vol. 141. P. 10–14. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.004
21. Kong L.-x., Xu J., Xu B.-q., Xu S., Yang B. Vapor–liquid phase equilibria of binary tin–antimony system in vacuum distillation: Experimental investigation and calculation // Fluid Phase Equilibria. 2016. Vol. 415. P. 176–183. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.02.012
22. Nan C. B., Yang H. W., Yang B., Liu D., Xiong H. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation // Vacuum. 2017. Vol. 135. P. 109–114. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.10.035
23. Song B., Xu N., Jiang W., Yang B., Chen X. Study on azeotropic point of Pb–Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation // Vacuum. 2016. Vol. 125. P. 209–214. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.01.004
24. Zhang C., Jiang W. L., Yang B., Liu D. C., Xu B. Q., Yang H. W. Experimental investigation and calculation of vapor–liquid equilibria for Cu–Pb binary alloy in vacuum distillation // Fluid Phase Equilibria. 2015. Vol. 405. P. 68–72. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.043
25. Seith W., Johnen H. State diagram of the system Pb-Zn // Z. Elektrochem.1952. Vol. 56. P. 140–143.
26. Kong L.-x., Yang B., Xu B.-q., Li Y.-f., Li L. Application of molecular interaction volume model in separation of Pb–Sn–Sb ternary alloy by vacuum distillation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23. Iss. 8. P. 2408–2415. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62748-X
27. Dong Z. W., Xiong H., Deng Y., Yang B. Separation and enrichment of PbS and Sb_2S_3 from jamesonite by vacuum distillation // Vacuum. 2015. Vol. 121. P. 48–55. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.07.009
28. Kong L. X., Yang B., Xu B. Q., Li Y. F. Application of MIVM for Pb–Sn–Sb ternary system in vacuum distillation // Vacuum. 2014. Vol. 101. P. 324–327. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.10.004
29. Kong L., Yang B., Xu B., Li Y., Liu D., Dai Y. Application of MIVM for phase equilibrium of Sn–Pb–Sb system in vacuum distillation // Fluid Phase Equilibria. 2014. Vol. 364. P. 1–5. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.12.003
30. Баранов М. А. Сферическая симметрия электронных оболочек атомов и стабильность кристаллов // Электронный физико-технический журнал. 2006. Т. 1. С. 34–48.

Поступила 10.05.17.
Принята в печать 23.08.17.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-4-19-30

PHASE EQUILIBRIA IN THE Pb–Zn SYSTEM IN VACUUM DISTILLATION

Aleksey A. Korolev – Chief Engineer
Uralelectromed JSC, Verkhnyaya Pyshma, Russia. E-mail: A.Korolev@elem.ru

Sergey A. Krayukhin – Ph.D. (Eng.), Head of the Research Centre
Uralelectromed JSC, Verkhnyaya Pyshma, Russia. E-mail: A.Krauhin@elem.ru

Gennady I. Maltsev – D.Sc. (Eng.), Senior Researcher, Principal Specialist
Research Centre of Uralelectromed JSC, Verkhnyaya Pyshma, Russia. E-mail: mgi@elem.ru

Abstract
Problem Statement (Relevance): This article examines the possibility of creating an environmentally friendly, efficient and cost-effective high-performance integrated circuit for the processing of lead-containing industrial products and wastes (in particular, silver-zinc dross) resulting in the commercial production of single-element products. Among the practicable techniques for the recovery of silver-zinc dross, we distiguish vacuum distillation, which is considered one of the most effective and environmentally friendly methods for the separation, purification, processing and refining of various metals. To analyze the behavior of the multicomponent alloy during processing and in

order to pre-select the system temperature and pressure and evaluate the separation efficiency in a vacuum distillation process, the following phase diagrams are applied: temperature–composition "*T–x*" and pressure–composition "*P–x*". **Objectives:** To estimate the *VLE* (vapor liquid equilibrium), including the dependence of the phase composition on temperature (*T-x*) and pressure (*P-x*) for the Pb-Zn alloy during vacuum distillation based on the *MIVM* (*molecular interaction volume model*) model; to determine the thermodynamic parameters of the process. **Methods Applied:** The *molecular interaction volume model* (or, *MIVM*) was applied to calculate the activity coefficients of the Pb-Zn alloy components. **Originality:** The *VLE* diagrams were built with the help of the *MIVM* model. **Findings:** Saturated vapour pressures were calculated for Pb ($1.26 \cdot 10^{-3}$–$1.026 \cdot 10^{2}$) and Zn ($1.552 \cdot 10^{3}$–$1.756 \cdot 10^{6}$) within the temperature range of 873 to 1573 *K*. High values of the ratio $p^*_{Zn} / p^*_{Pb} = (123.2–1.72) \cdot 10^4$ and the separation factor β_{Zn} = 4.1–6.2 provide a theoretical basis for the selective separation of these metals by vacuum distillation, when zinc is enriched in the gas phase ($\beta_{Zn} > 1$) and lead – in the liquid phase. The mole fraction of lead in the gas phase $y_{Pb} = (1–633) \cdot 10^{-6}$ increases with an increase of the temperature 873–1573 *K* and the mole fraction of the metal in the alloy x_{Pb} = 0.1–0.9. Using the *MIVM* model, the activity coefficients of zinc γ_{Zn}= 0.682–0.997 and lead γ_{Pb}= 0.73–0.998 were calculated for various compositions of the Pb-Zn alloy within the target temperature range. For *VLE* phase diagrams, the lever rule (or, the rule of lines) can be applied to help predict the quantities of the substance, residues and sublimates at the set temperature. The values of the excess Gibbs energy, enthalpy and entropy were found for the liquid–gas phase boundary in the Pb-Zn alloy: $-G_m^E$ = 0.16–0.56 kJ/mol; $-H_m^E$ = 0.087–0.292 kJ/mol; $-S_m^E$ = 0.09–0.18 kJ/mol·*K*. **Practical Relevance:** The *VLE* phase diagrams of the alloys supply the information necessary for calculating the vacuum metallurgy process parameters, as well as for predicting the process temperature and pressure values required to obtain specific compositions of the Pb- and Zn-containing products.

Keywords: *VLE* phase diagram, vacuum distillation, molecular interaction volume model.

References

1. Berman A. Total Pressure Measurements in Vacuum Technology. New York: Academic Press, 1985. 380 p.
2. Winkler O., Bakish R. Vacuum metallurgy. Amsterdam: Elsevier, 1971. 237 p.
3. Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c. Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013, vol. 23, iss. 6, pp. 1822–1831. doi: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7
4. Wang A., Li Y., Yang B., Xu B., Kong L., Liu D. Process optimization for vacuum distillation of Sn–Sb alloy by response surface methodology. *Vacuum*, 2014, vol. 109, pp. 127–134. doi: 10.1016/j.vacuum.2014.07.013
5. Dai Y.N. Vacuum metallurgy of nonferrous metals. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009. 72 p.
6. Yang B., Kong L.-x., Xu B.-q., Liu D.-c., Dai Y.-n. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, vol. 25, iss. 4, pp. 1315–1324. doi:10.1016/S1003-6326(15)63730-X
7. Liu D.C., Yang B., Wang F., Yu Q.C., Wang L., Dai Y.N. Research on the Removal of Impurities from Crude Nickel by Vacuum Distillation. Physics Procedia, 2012, vol. 32, pp. 363–371. doi: 10.1016/j.phpro.2012.03.570
8. Dai Y.N., Yang B. Non-ferrous Metals and Vacuum Metallurgy. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 40 p.
9. Smith J.M., Van H.C., Ness M.M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, sixth ed. Abbott. New York: McGraw-Hill, 2001. 749 p.
10. Tao D. P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys. Thermochim. Acta, 2000, vol. 363, pp. 105–113. doi: 10.1016/S0040-6031(00)00603-1
11. Poizeau S., Kim H.J., Newhouse J.M., Spatocco B.L., Sadoway D.R. Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium–antimony alloys. Electrochim. Acta, 2012, vol. 76, pp. 8–15. doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.139
12. Newhouse J.M., Poizeau S., Kim H., Spatocco B.L., Sadoway D.R. Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements. Electrochim. *Acta*, 2013, vol. 91, pp. 293–301. doi: 10.1016/j.electacta.2012.11.063
13. Miyazaki N., Adachi N., Todaka Y., Miyazaki H., Nishino Y. Thermoelectric property of bulk CaMgSi intermetallic compound. Journal of Alloys and Compounds, 2017, vol. 691, pp. 914–918. doi: 10.1016/ j.jallcom.2016.08.227
14. Materials Science and Technology / Eds. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Vol. 1. Structure of Solids / Ed. V. Gerold. VCH. Weinheim. 1993. 621 p.
15. Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Geiser M., Kelley K. K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. ASM. Metals Park. OH. 1973. 847 p.
16. Dai Y., Yang B. Vacuum Metallurgy for Non-Ferrous Metals and Materials, Metallurgical industry Press, Beijing, 2000 (in Chinese). 124 p.
17. Yang H. W., Yang B., Xu B. Q., Liu D. C., Tao D. P. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys. Vacuum, 2012, vol. 86, iss. 9, pp. 1296–1299. doi:10.1016/j.vacuum.2011. 11.017
18. Jiang W. L., Zhang C., Xu N., Yang B., Xu B. Q., Liu D. C., Yang H. W. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation. Fluid Phase Equilibria, 2016, vol. 417, pp. 19–24. doi: 10.1016/j.fluid.2016.02.026

19. Nan C. B., Xiong H., Xu B.-q., Yang B., Liu D. C., Yang H. W. Measurement and modeling of phase equilibria for Sb-Sn and Bi-Sb-Sn alloys in vacuum distillation // Fluid Phase Equilibria, 2017, vol. 442, pp. 62–67. doi:10.1016/j.fluid.2017.03.016
20. Zhao J. Y, Yang H. W., Nan C. B., Yang B., Liu D. C., Xu B.-q. Kinetics of Pb evaporation from Pb-Sn liquid alloy in vacuum distillation. Vacuum, 2017, vol. 141, pp. 10–14. doi:10.1016/j.vacuum.2017.03.004
21. Kong L.-x., Xu J., Xu B.-q., Xu S., Yang B. Vapor–liquid phase equilibria of binary tin–antimony system in vacuum distillation: Experimental investigation and calculation. Fluid Phase Equilibria, 2016, vol. 415, pp. 176–183. doi:10.1016/j.fluid.2016.02.012
22. Nan C.B., Yang H.W., Yang B., Liu D., Xiong H. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation. Vacuum, 2017, vol. 135, pp. 109–114. doi:10.1016/j.vacuum.2016.10.035
23. Song B., Xu N., Jiang W., Yang B., Chen X. Study on azeotropic point of Pb–Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation. Vacuum, 2016, vol. 125, pp. 209–214. doi: 10.1016/j.vacuum.2016.01.004
24. Zhang C., Jiang W.L., Yang B., Liu D.C., Xu B.Q., Yang H.W. Experimental investigation and calculation of vapor–liquid equilibria for Cu–Pb binary alloy in vacuum distillation. Fluid Phase Equilibria, 2015, vol. 405, pp. 68–72. doi:10.1016/j.fluid.2015.07.043
25. Seith W., Johnen H. State diagram of the system Pb-Zn. Z. Elektrochem, 1952, vol. 56, pp. 140–143.
26. Kong L.-x., Yang B., Xu B.-q., Li Y.-f., Li L. Application of molecular interaction volume model in separation of Pb–Sn–Sb ternary alloy by vacuum distillation. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013, vol. 23, iss. 8, pp. 2408–2415. doi:10.1016/S1003-6326(13)62748-X
27. Dong Z. W., Xiong H., Deng Y., Yang B. Separation and enrichment of PbS and Sb_2S_3 from jamesonite by vacuum distillation. Vacuum, 2015, vol. 121, pp. 48–55. doi:10.1016/j.vacuum.2015.07.009
28. Kong L.X., Yang B., Xu B.Q., Li Y.F. Application of MIVM for Pb–Sn–Sb ternary system in vacuum distillation. Vacuum, 2014, vol. 101, pp. 324–327. doi:10.1016/j.vacuum.2013.10.004
29. Kong L., Yang B., Xu B., Li Y., Liu D., Dai Y. Application of MIVM for phase equilibrium of Sn–Pb–Sb system in vacuum distillation. Fluid Phase Equilibria, 2014, vol. 364, pp. 1–5. doi:10.1016/j.fluid.2013.12.003
30. Baranov M.A. The spherical symmetry of atomic shells and the stability of crystals. *Elektronnyy fiziko-tekhnicheskiy zhurnal* [Electronic journal of engineering physics], 2006, vol. 1, pp. 34–48. (In Russ.)

Received 10/05/17
Accepted 23/08/17

Образец для цитирования

Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Фазовые равновесия в системе Pb–Zn при вакуумной дистилляции // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т.15. №4. С. 19–30. https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-4-19-30

For citation

Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. Phase equilibria in the Pb–Zn system in vacuum distillation. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2017, vol. 15, no. 4, pp. 19–30. https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-4-19-30