



# Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



## Равновесные системы «газ–жидкость» для сплава Sb–Ag при вакуумной дистилляции

Алексей Королев <sup>a,\*</sup>, Сергей Краухин <sup>b</sup>, Геннадий Мальцев <sup>c</sup>

Акционерное общество «Уралэлектромедь», пр. Успенский, 1, г. Верхняя Пышма, 624091, Россия

<sup>a</sup> <http://orcid.org/0000-0002-0338-9774>, [gennadymaltsev@mail.ru](mailto:gennadymaltsev@mail.ru), <sup>b</sup> <http://orcid.org/0000-0003-1388-4661>, [S.Krauhin@elem.ru](mailto:S.Krauhin@elem.ru),  
<sup>c</sup> <http://orcid.org/0000-0002-0750-0070>, [mgi@elem.ru](mailto:mgi@elem.ru)

### ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 661.85.8...471:669.053:66.048.1–982

#### История статьи:

Поступила: 2 октября 2017  
 Рецензирование: 25 октября 2017  
 Принята к печати: 7 ноября 2017  
 Доступно онлайн: 15 декабря 2017

#### Ключевые слова:

Диаграмма  
 Модель  
 Вакуум  
 Сплав  
 Дистилляция  
 Свинец  
 Сурьма  
 Разделение  
 Энергия Гиббса

### АННОТАЦИЯ

**Объект исследования:** статья посвящена вопросу создания экологически безопасной, технологически эффективной и экономически выгодной высокопроизводительной комплексной схемы по переработке свинецсодержащих промпродуктов и отходов, в частности, силикатного шлака (СШ), образующегося при плавке медьэлектролитного шлака, с получением товарных моноэлементных продуктов. 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), в том числе зависимости состава фаз от температуры ( $T$ – $x$ ) и давления ( $P$ – $x$ ) для Sb–Ag сплава при вакуумной перегонке на основе модели  $MIVM$  (molecular interaction volume model), а также определение термодинамических параметров процесса. **Используемые методы и подходы:** расчет коэффициентов активности компонентов Sb–Ag сплава выполнен с помощью объемной модели молекулярного взаимодействия  $molecular\ interaction\ volume\ model$  ( $MIVM$ ). **Новизна:** расчет диаграмм  $VLE$  с использованием модели  $MIVM$ . **Основные результаты:** в интервале температур 823...1073 К рассчитаны давления насыщенного пара (Па) для Ag  $(0,0053...50,544) \cdot 10^{-6}$  и Sb  $(3,954...273,664)$ . Высокие значения  $p_{Sb}^*/p_{Ag}^* = (74,488...0,514) \cdot 10^7$  и коэффициента разделения  $\log \beta_{Sb} = 5,842...12,253$  создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда сурьма обогащается в газовой фазе ( $\beta_{Sb} > 1$ ), а серебро – в жидкой. Мольная доля серебра в газовой фазе  $y_{Ag} = (0,00001...1296,8) \cdot 10^{-8}$  увеличивается с ростом температуры 823...1073 К и мольной доли металла в сплаве  $x_{Ag} = 0,1...0,9$ . С использованием модели  $MIVM$  рассчитаны коэффициенты активности сурьмы  $\gamma_{Sb} = 0,060...0,945$  и серебра  $\gamma_{Ag} = 0,000377...0,974$  для Sb–Ag 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» Sb–Ag сплава определены значения избыточных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии:  $-G_m^E = 1,9...6,9$  кДж/моль;  $-H_m^E = 2,03...8,77$  кДж/моль;  $S_m^E = 0,13...2,55$  Дж/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 получения Ag- и Sb-содержащих продуктов заданного состава.

**Для цитирования:** Королев А.А., Краухин С.А., Мальцев Г.И. Равновесные системы «газ–жидкость» для сплава Sb–Ag при вакуумной дистилляции // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2017. – № 4 (77). – С. 68–83. – doi: 10.17212/1994-6309-2017-4-68-83.

## Введение

При комплексной переработке силикатных шлаков от рафинирования черного свинца, содержащих соединения Sb–Ag, предполагается

#### \*Адрес для переписки

Мальцев Геннадий Иванович, д.т.н., с.н.с.  
 Акционерное общество «Уралэлектромедь»  
 пр. Успенский, 1, 624091, г. Верхняя Пышма, Россия  
 Тел.: 8 (922) 144-60-65, e-mail: [mgi@elem.ru](mailto:mgi@elem.ru)

использование вакуумной перегонки, считающейся одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов [1]. Она имеет ряд преимуществ, таких как относительно низкое потребление энергии, короткий производственный цикл, высокую рентабельность, отсутствие подлежащих утили-

зации отходов по сравнению с традиционными методами, например, пирометаллургической переработкой и электролизом [2]. Теоретические предпосылки для разделения компонентов металлических сплавов вакуумной дистилляцией можно оценить, сравнивая величины давления насыщенных паров чистых металлов ( $P^*$ ) при заданной температуре, а также значения коэффициента разделения ( $\beta$ ) легко- и трудновогоняемых компонентов соответственно в газовой и жидкой фазах [3]. При расчете последнего показателя необходимо определить коэффициенты активности ( $\gamma$ ) компонентов сплава в зависимости от его состава и температуры системы [4].

Агрегатное состояние компонентов бинарного металлического сплава  $i$ - $j$  при вакуумной перегонке в зависимости от его состава ( $x$ ), температуры ( $T$ ) и давления ( $P$ ) в исследуемой системе можно прогнозировать с помощью равновесных фазовых диаграмм «жидкость–газ» (*vapor liquid equilibrium* – *VLE*) « $T$ - $x$ » и « $P$ - $x$ », рассчитанных для бинарного сплава, в частности Sb–Ag, на основе молекулярной модели объемного взаимодействия (*molecular interaction volume model* – *MIVM*) [5]. Согласно *MIVM* можно оценить термодинамические параметры (избыточную энергию Гиббса, энтальпию и энтропию) для границы раздела фаз «жидкость–газ» смеси  $i$ - $j$ . При расчете термодинамических параметров задействованы координационные числа ( $Z$ ), молярные объемы ( $V_m$ ) и потенциальные энергии парного взаимодействия ( $B$ ) компонентов сплава [6].

Объективные *VLE* зависимости важны для выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов сплава при вакуумной перегонке [7]. Обычно 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 [8]. С использованием названных моделей можно оценить термодинамические параметры процесса взаимодействия компонентов сплава в жидкой фазе, прогнозировать количественный и качественный состав получаемых продуктов при вакуумной перегонке в составе возгонов (конденсат) и остатка.

Целью работы являлось прогнозирование качественного и количественного состава продуктов вакуумной возгонки исходного Sb–Ag сплава посредством расчета равновесных состояний «газ–жидкость» (*VLE*), в том числе зависимости состава фаз от температуры ( $T$ - $x$ ) и давления ( $P$ - $x$ ) на основе модели *MIVM*, а также определение термодинамических параметров процесса фазового перехода компонентов сплава.

### Методика исследований

В равновесной системе «жидкость–газ» химический потенциал (фугитивность) одного из компонентов в обеих фазах равен потенциалу другого и оба они 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  $\Phi_i$  – фугитивность компонента  $i$  в газовой фазе;  $\Phi_i^*$  – 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  $T$ ;  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонента  $i$  в жидкой фазе при данных температуре, давлении и мольной доле компонента  $i$ ;  $x_i$  и  $y_i$  – мольная доля компонента  $i$  в жидкой и газовой фазах соответственно;  $V_i^l$  – 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  $\gamma_i = 1$ , уравнение (2).

Для бинарного сплава  $i$ - $j$  справедливо:

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

$$p = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j x_j =$$

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

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. Согласно *MIVM* молярная избыточная энергия Гиббса  $G_m^E$  для границы раздела фаз «жидкость–газ» смеси *i-j* может быть выражена как [11]

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln \left( \frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) +$$

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

$$- \frac{x_i x_j}{2} \left( \frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right), \quad (7)$$

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:

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

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

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

Для бинарной смеси *i-j* с помощью термодинамического соотношения  $(\partial G_m^E / \partial x) T$ ,

$p$ ,  $x_j$  коэффициенты активности компонентов *i* и *j* могут быть получены из уравнения (7), соответственно как [12]:

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{V_{m,i}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) +$$

$$+ x_j \left( \frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} - \frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) -$$

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

$$\ln \gamma_j = \ln \left( \frac{V_{m,j}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) +$$

$$+ x_i \left( \frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} - \frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) -$$

$$- \frac{x_i^2}{2} \left[ \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right]. \quad (10)$$

Когда  $x_i$  или  $x_j$  приближаются к нулю, коэффициенты активности бесконечно разбавленных растворов  $\gamma_i^\infty$  и  $\gamma_j^\infty$  являются производными из уравнений (9) и (10) следующим образом [13]:

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

$$- \frac{1}{2} (Z_i \ln B_{ji} + Z_j B_{ij} \ln B_{ij}), \quad (11)$$

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

$$- \frac{1}{2} (Z_j \ln B_{ij} + Z_i B_{ji} \ln B_{ji}). \quad (12)$$

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.  $\gamma_i^\infty$  и  $\gamma_j^\infty$  бинарных жидких сплавов и соответствующие параметры их компонентов [14]. Координационное число  $Z_i$  жидких металлов рассчитывают как [10]

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left( \frac{r_{mi}^3 - r_{0i}^3}{r_{mi} - r_{0i}} \right) \rho_i r_{mi} \times \exp \left( \frac{\Delta H_{mi} (T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right), \quad (13)$$

где  $\rho_i = N_i / V_i$  – молекулярная плотность,  $V_i$  – мольный объем и  $N_i$  – число молекул;  $\Delta H_{mi}$  – энтальпия плавления;  $T_{mi}$  – температура плавления;  $Z_c = 12$  – координационное число плотной упаковки;  $T$  – температура жидкого металла, К;  $R$  – 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  $\sigma_i$  ( $r_{mi} = \sigma_i$ ) [15].

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 Ag–Sb ( $i-j$ ) при  $T_1 = 1300$ ,  $B_{ij}/B_{ji} = 1,4962/0,8734$ ; тогда для  $T_2 = 1073$ :

$$\begin{aligned} -\frac{\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}}{k} &= T \ln B_{ij} = \\ &= 1300 \cdot \ln(1,4962) = 523,807 \text{ К}; \\ B_{ij} &= \exp(523,807/1073) = 1,6293; \end{aligned}$$

$$-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) = 0,0451 \text{ э-в};$$

$$-\frac{\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}}{k} = T \ln B_{ji} =$$

$$= 1300 \cdot \ln(0,8734) = 86,009 \text{ К};$$

$$B_{ji} = \exp(-175,97/1073) = 0,8487;$$

$$-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) = -0,0152 \text{ э-в};$$

Давление насыщенных паров чистых компонентов рассчитывают [16] по формуле

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

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–Sb сплава даны в табл. 1.

Для выполнения экспериментальных исследований на лабораторной установке вакуумной возгонки были приготовлены Ag–Sb сплавы с переменным содержанием компонентов в диапазоне 0,1...0,9 мольных долей ( $x_{ij}$ ). Степень разряжения в вакуумной камере во время эксперимента составляла 1,3...133 Па, температура 823...1073 К, продолжительность (до момента установления равновесия в системе) 2...10 ч. Образцы возгонов и жидкой фазы были получены из конденсата и огарка (остатка) соответственно. Анализ на содержание свинца и сурьмы в продуктах дистилляции выполнен из предварительно полученных растворов атомно-абсорбционным методом на установке «GBC 933AB Plus».

Таблица 1

Table 1

Значения параметров  $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$  сплава Ag–Sb

Ag–Sb alloy parameter  $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$  values

$i-j$ сплав $i-j$ alloy	$T, \text{ К}$	$\gamma_{\text{Ag}}^\infty$	$\gamma_{\text{Sb}}^\infty$	$B_{\text{Ag-Sb}}$	$B_{\text{Sb-Ag}}$	$Z_{\text{Ag}}$	$Z_{\text{Sb}}$
Ag–Sb	1300	1.53	0.779	1.4962	0.8734	10.61	10.82
Компонент Component	$A$	$B$	$C$	$D$	$V_m = f(T), \text{ см}^3/\text{моль}$		
Ag	–14400	–0.85	0	11.7	$11.6[1 + 0.98 \times 10^{-4}(T - 234)]$		
Sb	–6500	0	0	8.495	$18.8[1 + 1.3 \times 10^{-4}(T - 904)]$		



Для того чтобы проверить адекватность расчетных значений содержания компонентов Ag–Sb сплава в жидкой и газовой фазах, сравнили их с экспериментальными данными. Для этого были вычислены показания среднего относительного отклонения ( $S_i$ ) и среднего квадратичного отклонения ( $S_i^*$ ):

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

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

где  $x(y)_{i,\text{exp}}$  и  $x(y)_{i,\text{cal}}$  – экспериментальные и расчетные значения содержания компонента  $i$  в жидкой и газовой фазах соответственно;  $n$  – количество экспериментальных данных [17].

## Результаты и их обсуждение

Сурьма имеет высокое давление насыщенных паров и легко испаряется в газовую фазу, серебро 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  $\beta_i$  (табл. 4, рис. 1):

$$\beta_{\text{Sb}} = \frac{P_{\text{Sb}}^* \gamma_{\text{Sb}}}{P_{\text{Ag}}^* \gamma_{\text{Ag}}}. \quad (17)$$

Значения  $\beta_{\text{Sb}} > 1$ , поскольку содержание Sb в газовой фазе больше, чем в жидкой ( $y_{\text{Sb}} \gg x_{\text{Sb}}$ ); Sb обогащает газовую фазу, а Ag накапливается в жидкой фазе ( $x_{\text{pb}} \gg y_{\text{pb}}$ ), таким образом, бинарный сплав разделяется на Sb и Ag.

Коэффициент разделения сурьмы и серебра возрастает ( $\log \beta_{\text{Sb}} = 5,842\text{--}12,253$ ) по мере снижения температуры процесса (1073...823 К) и доли серебра ( $x_{\text{Ag}} = 0,9\text{--}0,1$ ) в составе бинарного Ag–Sb сплава. Для Ag–Sb сплава, с учетом равенства (3), содержание металлов в газовой фазе равняется

$$y_{\text{Ag}} = \left[ 1 + \frac{P_{\text{Sb}}^* \gamma_{\text{Sb}} x_{\text{Sb}}}{P_{\text{Ag}}^* \gamma_{\text{Ag}} x_{\text{Ag}}} \right]^{-1}, \quad (18)$$

$$y_{\text{Sb}} = \left[ 1 + \frac{P_{\text{Ag}}^* \gamma_{\text{Ag}} x_{\text{Ag}}}{P_{\text{Sb}}^* \gamma_{\text{Sb}} x_{\text{Sb}}} \right]^{-1}.$$

Зависимость количества серебра в газовой фазе  $y_{\text{Ag}}$  от содержания серебра в расплаве  $x_{\text{Ag}} = 0,1\text{--}0,9$  и температуры процесса  $T = 823\text{--}1073$  К представлена на рис. 2 и в табл. 5. О чистоте отогнанной сурьмы можно судить по выявленным зависимостям « $y_{\text{Ag}}\text{--}x_{\text{Ag}}$ » при заданном температурном режиме (см. рис. 2). Сурьма может быть отделена от серебра при температуре возгонки свыше 550 °С. При известном исходном количестве серебра в сплаве можно подобрать температуру процесса, обеспечивающую заданную остаточную концентрацию примеси в рафинированной сурьме. Например, исходное значение  $x_{\text{Ag}} (\text{ат. \% / мас. \%}) = 40,0/35,44$ , тогда при 550 °С  $y_{\text{Ag}} (\text{ат. \% / мас. \%}) = 0,026 \cdot 10^{-8} / 0,023 \cdot 10^{-8}$ , а при 700 °С  $y_{\text{Ag}} (\text{ат. \% / мас. \%}) = 0,905 \cdot 10^{-8} / 0,802 \cdot 10^{-8}$ , т. е. содержание серебра в отогнанной сурьме

Таблица 2

Table 2

### Рассчитанные давление и соотношение давления паров Sb и Ag

#### The calculated pressure and the Sb and Ag vapor pressure ratio

$T, \text{ К}$	$P_{\text{Sb}}^*, \text{ Па}$	$P_{\text{Ag}}^* \cdot 10^{-6}, \text{ Па}$	$(P_{\text{Sb}}^* / P_{\text{Ag}}^*) \cdot 10^7$
823	3.954	0.0053	74.488
873	11.205	0.0507	22.086
923	28.363	0.379	7.490
973	65.257	2.294	2.845
1023	138.401	11.624	1.191
1073	273.664	50.544	0.514

Таблица 3

Table 3

## Расчетные значения коэффициентов активности Ag и Sb в расплаве

## The calculated values of the Ag and Sb activity factors in the melt

T, K	$\gamma$	$x_{Ag}$								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	Ag	0.000377	0.00502	0.031	0.108	0.257	0.464	0.680	0.858	0.966
	Sb	0.907	0.718	0.527	0.371	0.257	0.177	0.123	0.086	0.060
873	Ag	0.000947	0.00885	0.043	0.132	0.289	0.493	0.700	0.867	0.968
	Sb	0.918	0.744	0.562	0.407	0.289	0.204	0.144	0.102	0.072
923	Ag	0.00201	0.014	0.058	0.157	0.318	0.519	0.717	0.874	0.970
	Sb	0.926	0.767	0.593	0.440	0.320	0.230	0.165	0.118	0.085
973	Ag	0.00376	0.021	0.074	0.182	0.347	0.543	0.732	0.881	0.971
	Sb	0.934	0.786	0.621	0.471	0.349	0.255	0.186	0.135	0.098
1023	Ag	0.00635	0.029	0.091	0.207	0.373	0.565	0.746	0.888	0.973
	Sb	0.940	0.803	0.645	0.499	0.376	0.280	0.206	0.152	0.112
1073	Ag	0.0099	0.039	0.109	0.231	0.398	0.585	0.759	0.893	0.974
	Sb	0.945	0.818	0.668	0.524	0.402	0.303	0.227	0.169	0.125

Таблица 4

Table 4

Рассчитанные значения коэффициента разделения Sb и Ag ( $\lg\beta_{Sb}$ )The calculated values of the Sb and Ag distribution factor ( $\lg\beta_{Sb}$ )

$x_{Ag}$	823 K	873 K	923 K	973 K	1023 K	1073 K
0,1	12.253	11.331	10.538	9.849	9.246	8.713
0,2	11.028	10.269	9.613	9.027	8.518	8.055
0,3	10.103	9.460	8.884	8.378	7.926	7.521
0,4	9.408	8.833	8.322	7.867	7.458	7.089
0,5	8.872	8.344	7.877	7.457	7.079	6.738
0,6	8.454	7.961	7.521	7.126	6.771	6.448
0,7	8.130	7.657	7.236	6.859	6.517	6.209
0,8	7.873	7.415	7.005	6.639	6.309	6.011
0,9	7.665	7.216	6.817	6.458	6.137	5.842

возрастает в 34 раза при повышении температуры возгонки на 150 °C.

Рассчитанные значения коэффициентов активности компонентов сплава Sb-Ag (табл. 5) позволили определить активности серебра и сурьмы в расплаве (рис. 3) [18].

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, 20]. Подставляя соответствующие величины  $\gamma_{Ag}$ ,  $\gamma_{Sb}$ ,  $p$ ,  $p_{Ag}^*$  и  $p_{Sb}^*$  при различных

температурах (табл. 6, 7) в уравнения (3), (5) и (6), получаем «T-x» фазовую диаграмму сплава Sb-Ag (рис. 4) [21, 22]. Из рис. 4 следует, что диапазон температур жидкой и газовой фаз уменьшается по мере снижения давления в системе, что указывает на благоприятное влияние низкого давления на разделение Sb и Ag. Например, для получения конденсата сурьмы ( $Sb \approx 0,99$ ) и соответственно остатка серебра ( $Ag \approx 0,99$ ) при  $P = 13,3$  Па температура не должна превышать ~1400 К. Неизменное содержание серебра ( $Ag \approx 0,99$ ), остающегося в жидкой фазе, при уменьшении давления  $P = 133...1,33$  Па дости-

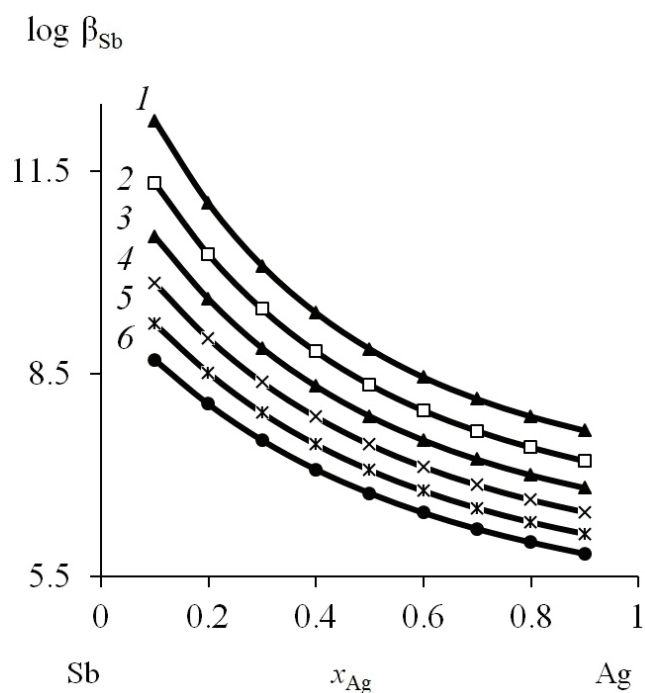


Рис. 1. Коэффициент разделения сурьмы при вакуумной дистилляции Sb-Ag сплава при температуре, К: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6)

Fig. 1. The distribution factor of antimony in vacuum distillation of the Sb-Ag alloy at: 823 K (1); 873 K (2); 923 K (3); 973 K (4); 1023 K (5); 1073 K (6)

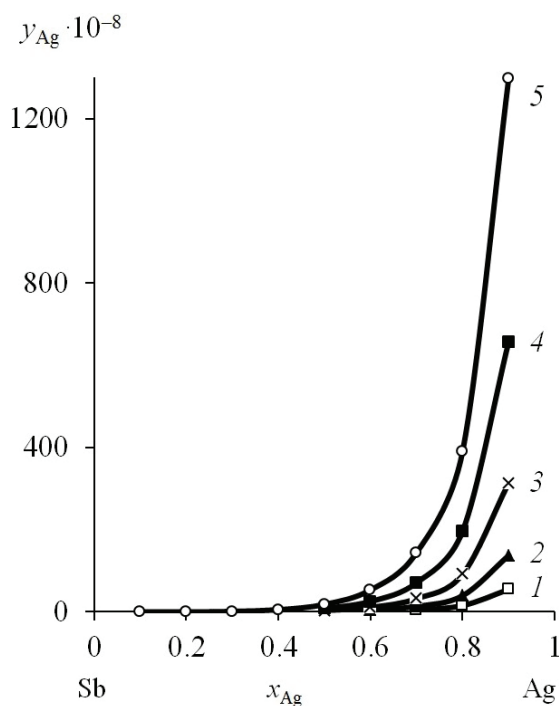


Рис. 2. Зависимость « $y_{Ag}-x_{Ag}$ » Sb-Ag сплава при температуре, К: 873 (1); 923 (2); 973 (3); 1023 (4); 1073 (5)

Fig. 2. The dependence of the “ $y_{Ag}-x_{Ag}$ ” Sb-Ag alloy at: 873 K (1); 923 K (2); 973 K (3); 1023 K (4); 1073 K (5)

Таблица 5

Table 5

Расчетные значения  $y_{Ag} \cdot 10^{-8}$  Sb-Ag сплава

The calculated values  $y_{Ag} \cdot 10^{-8}$  for Sb-Ag alloy

T, K	$x_{Ag}$								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	0.00001	0.00002	0.00003	0.026	0.134	0.528	1.732	5.357	19.451
873	0.00005	0.0013	0.0150	0.098	0.453	1.641	5.136	15.394	54.786
923	0.00032	0.0061	0.0560	0.318	1.327	4.519	13.538	39.557	137.13
973	0.00157	0.0235	0.1790	0.905	3.495	11.226	32.275	91.746	313.42
1023	0.00630	0.0758	0.5080	2.323	8.332	25.422	70.969	196.27	656.68
1073	0.02150	0.2201	1.2920	5.428	18.286	53.488	144.09	390.37	1296.8

гается при меньшей температуре возгонки Sb ( $T = 1730 \dots 1190$  K).

С помощью «T-x» фазовых диаграмм можно анализировать протекание дистилляции, например, при  $P = 133,3/13,3/1,33$  Па для Sb-Ag сплавов с  $x_{Ag} = 0,01 \dots 0,99$  минимальная температура процесса должна быть не менее 1021/882/777 K [23, 24]. По формулам (15) и (16) вычислены средние отклонения: относительное ( $S_i = 1,6$  %)

и квадратичное ( $S_i^* = 7,9$  K) между рассчитанными и опытными значениями температур возгонки сурьмы.

Для фазовых диаграмм VLE может быть использовано правило рычага (правило отрезков) для прогнозирования количества вещества, остатков и возгонов при заданной температуре. Если предположить, что мольная доля Ag в сы-

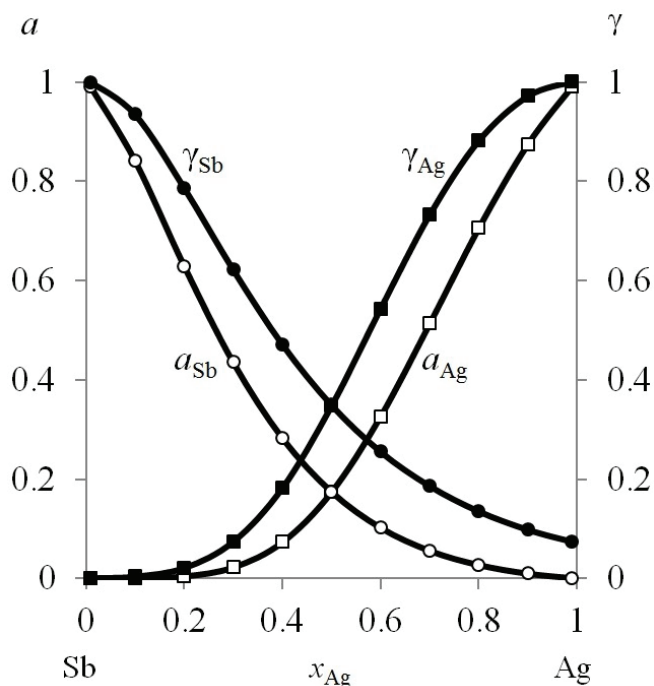


Рис. 3. Активности ( $a$ ) и коэффициенты активности ( $\gamma$ ) компонентов Sb–Ag сплава при 973 К

Fig. 3. Activities ( $a$ ) and activity factors ( $\gamma$ ) of Sb–Ag alloy components at 973 K

рье сплава  $x_0 = 0,5$ , соответствующая температура перегонки  $\sim 1290$  К и давление 133 Па, то по правилу «рычага» может быть построена линия связи  $AB$  на « $T$ - $x$ » диаграмме (рис. 4), где кривые жидкости и пара пересекаются в точках  $A$  и  $B$ .

Когда система достигает равновесия, составы  $A$  и  $B$  равняются  $x_l$  и  $y_g$  соответственно. По правилу рычага можно получить [26, 27]:

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_0 - y_g}{x_l - y_0} = \frac{|OB|}{|OA|} = \frac{0,5 - 0,000144}{0,8 - 0,5} = \frac{0,499856}{0,3},$$

где  $n_l = 0,499856$  и  $n_g = 0,3$  – количество вещества в остатках и возгонах;  $|OB|$  и  $|OA|$  длина соответствующих отрезков на линии  $AB$ . Общее количество молей вещества исходного сплава  $n$ , тогда  $n = n_l + n_g$ :

$$n_l = \frac{x_0 - y_g}{x_l - y_g} n = \frac{|OB|}{|AB|} n = \frac{0,499}{0,799} n = 0,625n,$$

$$n_g = \frac{x_l - x_0}{x_l - y_g} n = \frac{|OA|}{|AB|} n = \frac{0,3}{0,799} n = 0,375n.$$

Для расчета диаграмм « $P$ - $x$ » (рис. 5) значения  $\gamma_{Ag}$ ,  $\gamma_{Sb}$  вычисляют из уравнений (9) и (10) для серии величин  $x_{Ag}$  при заданной температуре системы, а давление насыщенных паров  $P_{Ag}^*$  и  $P_{Sb}^*$  рассчитывается из данных табл. 1. Затем определяют давление  $p$  системы соответственно для серий  $x_{Ag}$ ,  $x_{Sb}$ ,  $\gamma_{Ag}$ ,  $\gamma_{Sb}$ ,  $P_{Ag}^*$  и  $P_{Sb}^*$ , основанных на уравнении (4), табл. 8, после чего получают  $y_{Ag}$  из уравнения (6), табл. 9 [28, 29].

Фазовая диаграмма « $P$ - $x$ » может быть использована для анализа компонентов получаемых продуктов в зависимости от температуры и

Таблица 6

Table 6

Расчетные значения  $\gamma_{Ag}$ ,  $\gamma_{Sb}$ ,  $T_{liq}$  Sb–Ag сплава для « $T$ - $x$ » диаграмм

The calculated values  $\gamma_{Ag}$ ,  $\gamma_{Sb}$ ,  $T_{liq}$  of Sb–Ag alloy for « $T$ - $x$ » diagrams

$P$ , Па	$x_{Ag}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
133	$T_{liq}$ , К	1032	1051.3	1076	1105	1139	1178	1226	1290	1225
	$\gamma_g$	0.0069	0.035	0.111	0.249	0.430	0.624	0.791	0.912	0.998
	$\gamma_{Sb}$	0.941	0.812	0.670	0.542	0.435	0.352	0.285	0.237	0.856
13,3	$T_{liq}$ , К	892	908.5	930	955	982	1014	1051	1098	1171
	$\gamma_{Ag}$	0.0013	0.013	0.060	0.172	0.353	0.560	0.753	0.896	0.976
	$\gamma_{Sb}$	0.921	0.761	0.597	0.459	0.355	0.274	0.217	0.178	0.152
1,33	$T_{liq}$ , К	785.2	800.3	819.1	840.5	864.4	890.4	920.3	958	1014
	$\gamma_{Ag}$	0.0002	0.0038	0.030	0.116	0.282	0.502	0.716	0.879	0.973
	$\gamma_{Sb}$	0.898	0.706	0.524	0.384	0.282	0.213	0.164	0.130	0.110



Таблица 7

Table 7

Расчетные значения  $\gamma_{Ag}$ ,  $\gamma_{Sb}$ ,  $T_{liq}$ ,  $y_{Ag}$  Sb-Ag сплава для «T-x» диаграмм

The calculated values  $\gamma_{Ag}$ ,  $\gamma_{Sb}$ ,  $T_{liq}$ ,  $y_{Ag}$  of Sb-Ag alloy for “T-x” diagrams

$P$ , Па	$x_{Ag}$	0.01	0.03	0.05	0.90	0,95	0,97	0.99
133	$T_{liq}$ , K	1021	1022.8	1025	1385	1482	1560	1730
	$\gamma_{Ag}$ $\gamma_{Sb}$	0.00097 0.999	0.0016 0.994	0.0025 0.984	0.980 0.211	0.995 0.207	0.998 0.208	1.0 0.236
	$y_{Ag} \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-12}$	$4.1 \cdot 10^{-12}$	$12 \cdot 10^{-12}$	$0.28 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$10.0 \cdot 10^{-3}$	$31.3 \cdot 10^{-3}$
13,3	$T_{liq}$ , K	882.4	883.9	885.7	1171	1240	1292	1412
	$\gamma_{Ag}$ $\gamma_{Sb}$	0.00007 0.999	0.00015 0.992	0.00030 0.978	0.976 0.152	0.995 0.149	0.998 0.153	1.0 0.171
	$y_{Ag} \cdot 10^{-3}$	$4.21 \cdot 10^{-15}$	$26.9 \cdot 10^{-15}$	$99.6 \cdot 10^{-15}$	$4.12 \cdot 10^{-5}$	$20.4 \cdot 10^{-5}$	$58.6 \cdot 10^{-5}$	$494 \cdot 10^{-5}$
1,33	$T_{liq}$ , K	777	778.2	779.8	1014	1066.5	1104.5	1191
	$\gamma_{Ag}$ $\gamma_{Sb}$	$0.27 \cdot 10^{-5}$ 0.999	$0.76 \cdot 10^{-5}$ 0.989	$1.97 \cdot 10^{-5}$ 0.970	0.973 0.110	0.994 0.106	0.998 0.109	1.0 0.122
	$y_{Ag} \cdot 10^{-3}$	$0.11 \cdot 10^{-16}$	$0.94 \cdot 10^{-16}$	$4.42 \cdot 10^{-16}$	$0.58 \cdot 10^{-5}$	$2.99 \cdot 10^{-5}$	$8.66 \cdot 10^{-5}$	$73.5 \cdot 10^{-5}$

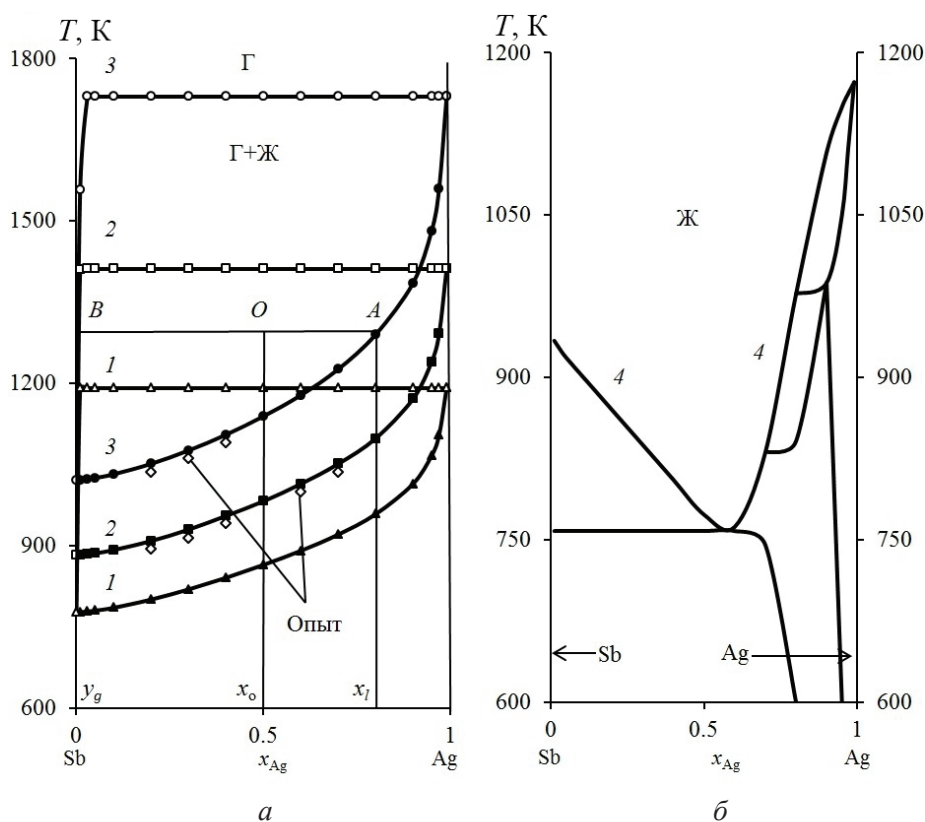


Рис. 4. Фазовые диаграммы «T-x» при  $P$ , Па: 1,33 (1а); 13,3 (2а); 133 (3а); 98 000 (4б) [25]

Fig. 4. Phase diagram “T-x” for pressure = 1.33 Pa (1a); 13.3 Pa (2a); 133 Pa (3a); 98 000 Pa (4b) [25]

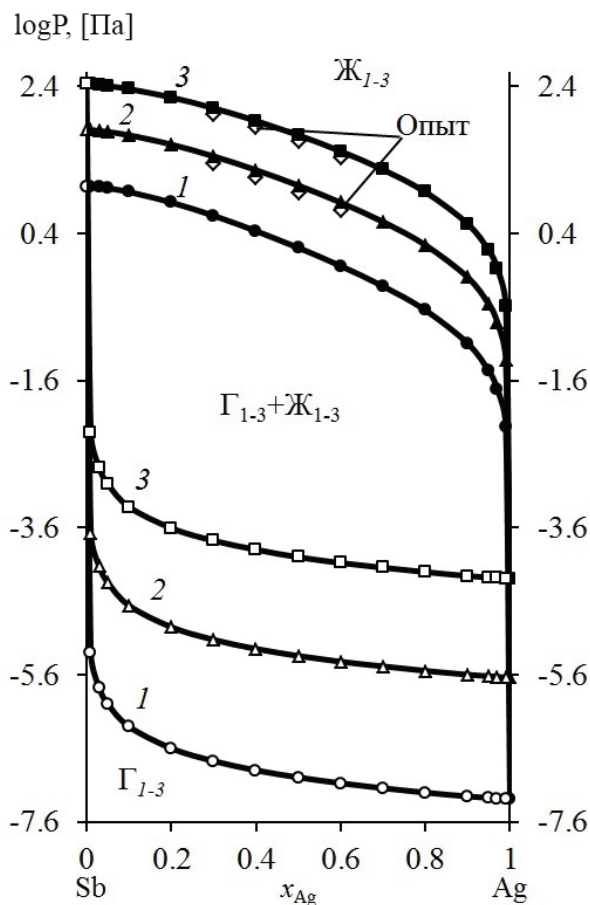


Рис. 5. Фазовые диаграммы «P-x» при  $T$ , К: 873 (1); 973 (2); 1073 (3)

Fig. 5. Phase diagrams «P-x»,  $T = 873$  K (1); 973 K (2); 1073 K (3)

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 973 K, где давление изменяется в ди-

апазоне  $(2,14...482,9) \cdot 10^{-4}$  Па, указывают на то, что возгоны и остаток достигают высокой степени разделения: при  $P = (4,7...480) \cdot 10^{-4}$  Па содержание Sb в конденсате и соответственно Ag в остатке составляет 0,995...0,99995. При дальнейшем снижении давления количество примесей в возгонах и остатках, соответственно Pb и Sb возрастает. Полученные результаты дополняют ранее полученные данные из «T-x» диаграмм Sb-Ag сплава.

Термодинамические параметры Sb-Ag сплава для диапазона исследованных температур определили по уравнению (7), табл. 10, рис. 6.

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 Sb-Ag сплава и температуры процесса.

Энтальпия поверхностного слоя, или избыточная внутренняя энергия ( $H_m^E$ ), складывается из энергии Гиббса и теплоты образования поверхности ( $TS_m^E$ ), где  $S_m^E$  – энтропия, представляющая собой скрытую теплоту образования единицы площади поверхности (связанная энергия) в необратимом изотермическом процессе при температуре  $T$ . Отрицательные значения  $H_m^E$  свидетельствуют об экзотермическом характере процесса дистилляции Sb и Ag.

Относительно невысокие значения молярной избыточной энергии Гиббса  $-G_m^E = 1,9...6,9$  кДж/моль в расплаве обусловлены низкими величинами межатомного взаимодействия компонентов  $i-j$  Sb-Ag сплава в жидком

Таблица 8

Table 8

Расчетные значения  $P$  (Па) сплава Sb-Ag для  $x_i$  в «P-x» диаграммах  
The calculated values  $P$  (Pa) of Sb-Ag alloy for the  $x_i$  in the «P-x» diagrams

$T$ , К	$x_{Ag}$								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
823	3.23	2.27	1.46	0.88	0.508	0.28	0.146	0.068	0.024
873	9.26	6.67	4.41	2.74	1.62	0.91	0.48	0.23	0.081
923	23.64	17.4	11.77	7.49	4.54	2.61	1.4	0.67	0.24
973	54.86	41.03	28.37	18.44	11.39	6.66	3.64	1.76	0.64
1023	117.09	88.91	62.49	41.44	26.02	15.52	8.55	4.25	1.55
1073	232.75	179.09	127.97	86.04	55.01	33.17	18.64	9.25	3.42

Таблица 10

Table 10

Рассчитанные значения  $G_m^E$  сплава Sb-Ag

The calculated values  $G_m^E$  of Sb-Ag alloy

T, K	$-G_m^E$ , кДж/моль								
	$x_{Ag}$								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
823	3.273	5.351	6.500	6.912	6.731	6.067	5.003	3.605	1.924
873	3.184	5.227	6.372	6.799	6.641	6.003	4.963	3.585	1.917
923	3.095	5.103	6.245	6.686	6.551	5.938	4.923	3.564	1.911
973	3.006	4.978	6.117	6.573	6.461	5.874	4.882	3.544	1.904
1023	2.917	4.854	5.990	6.460	6.371	5.809	4.842	3.523	1.898
1073	2.828	4.730	5.862	6.347	6.281	5.745	4.802	3.503	1.891
$-H_m^E$ , кДж/моль	4.737	7.395	8.600	8.772	8.212	7.127	5.665	3.941	2.033
$S_m^E$ , Дж/моль · К	1.780	2.484	2.552	2.260	1.800	1.288	0.804	0.408	0.132

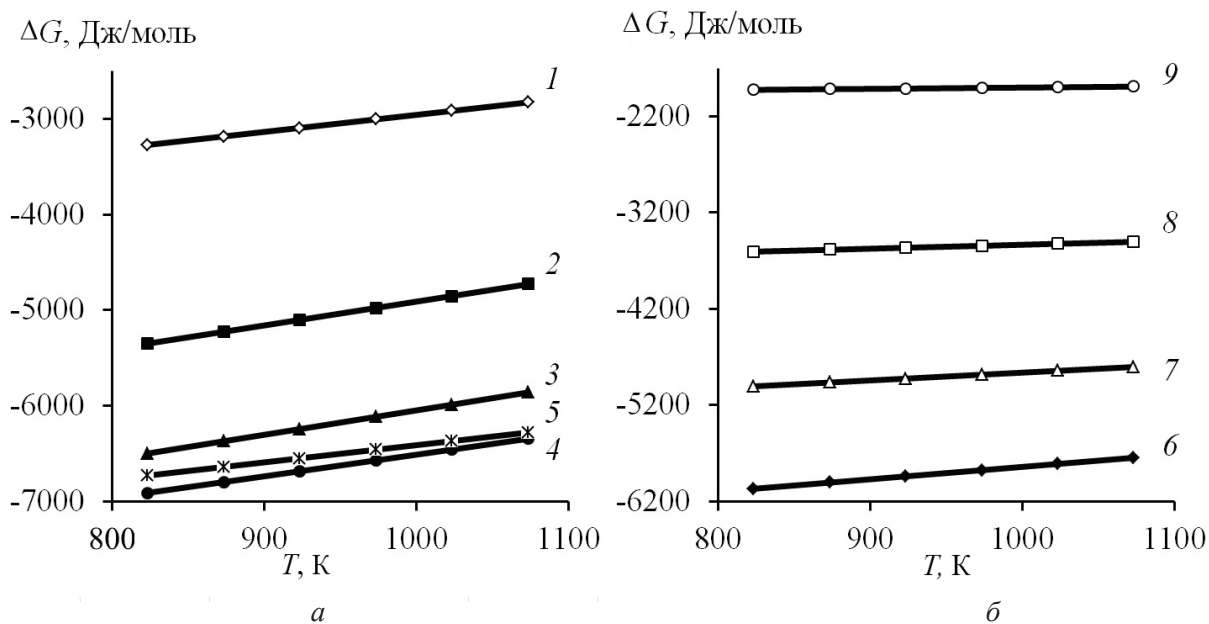


Рис.6. Зависимость « $\Delta G - T$ » для сплава Sb-Ag при  $x_{Ag}$ : 0,1–0,9 (1–9)

Fig.6. The dependence of the “ $\Delta G - T$ ” for the Sb-Ag alloy when  $x_{Ag} = 0.1-0.9$  (1–9)

состоянии, э-в:  $-(\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}) = 0,0451$ ;  $-(\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}) = -0,0152$ , что на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе [30].

## Выводы

1. Для бинарного сплава Sb-Ag в интервале температур 823...1073 К рассчитаны давления насыщенного пара ( $p^*$ , Па) для

Sb/Ag  $(3,954...273,664)/(0,0053...50,544) \cdot 10^{-6}$ . Высокие значения соотношений  $p_{Sb}^*/p_{Ag}^* = (74,488...0,514) \cdot 10^7$  и коэффициента разделения  $\log \beta_{Sb} = 5,842...12,253$  создают теоретические предпосылки для селективного выделения сурьмы в составе возгонов, когда сурьма обогащается в газовой фазе ( $\beta_{Sb} > 1$ ), а серебро – в жидкой ( $\beta_{Ag} < 1$ ).

2. На основе объемной модели молекулярного взаимодействия *MIVM* в интервале температур 823...1073 К рассчитаны коэффициенты активности с отрицательными отклонениями от идеальности ( $\gamma_{\text{Me}} \leq 1$ ) при содержании компонентов  $x_{\text{Me}} = 0,01 \dots 0,99$  в Sb–Ag сплаве:  $\gamma_{\text{Sb/Ag}} = (0,060 \dots 0,945)/(3,77 \cdot 10^{-4} \dots 0,974)$ .

3. Анализ «*T*–*x*» диаграмм Sb–Ag сплава показывает, что содержание менее летучего компонента в газовой фазе ( $y_{\text{Ag}}$ ) возрастает при увеличении его содержания в сплаве ( $x_{\text{Ag}} = 0,99 \dots 0,9999$ ) и росте равновесной температуры «расплав–газ» ( $T_{\text{liq}}$ ) с повышением давления (1,33/13,3/133 Па):  $y_{\text{Ag}} \cdot 10^{-3} = 0,735 \dots 640/4,94 \dots 860/31,3 \dots 940$  при  $T_{\text{liq}} = 1191 \dots 1592/1412 \dots 1831/1730 \dots 2126$  К.

4. Из «*P*–*x*» диаграммы Sb–Ag сплава следует, что содержание серебра в газовой фазе ( $y_{\text{Ag}}$ ) возрастает при увеличении его содержания в сплаве ( $x_{\text{Ag}} = 0,99 \dots 0,9999$ ) и снижении давления газовой фазы ( $P_g$ ) при фиксированной температуре: при 873/973/1073 К:  $y_{\text{Ag}} \cdot 10^{-5} = 0,83 \dots 86,98/4,73 \dots 485,78/79,4 \dots 1946,8$  при  $P_g = 0,109 \dots 0,014/0,267 \dots 0,036/0,301 \dots 0,075$  Па.

5. Определены термодинамические параметры системы Sb–Ag в диапазоне температур 823...1073 К для поверхностного слоя при фазовом переходе «жидкость–газ», которые существенно зависят от состава сплавов ( $x_{\text{Me}} = 0,1 \dots 0,9$ ) и температуры процесса: молярная избыточная энергия Гиббса  $-G_m^E = 1,89 \dots 6,91$  Дж/моль; энтальпия  $-H_m^E = 2,03 \dots 8,77$  Дж/моль; энтропия  $S_m^E = 0,13 \dots 2,55$  Дж/моль · К. Невысокие значения молярной избыточной энергии Гиббса  $-G_m^E \leq 6,9$  кДж/моль в расплаве обусловлены низкими величинами межатомного взаимодействия компонентов *i*–*j* и *j*–*i* сплавов в жидком состоянии, э-в:  $-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji}) = 0,0451$ ;  $-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) = -0,0152$ , что на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе. Отрицательные значения  $H_m^E$  свидетельствуют об экзотермическом характере процесса дистилляции компонентов сплавов.

### Список литературы

1. Berman A. Total pressure measurements in vacuum technology. – 1<sup>st</sup> ed. – New York: Academic Press, 1985. – 412 p. – eISBN: 9781483273792.
2. Winkler O., Bakish R. Vacuum metallurgy. – Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1971. – 906 p. – ISBN-10: 0444408576. – ISBN-13: 978-0444408570.
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. – P. 1822–1831. – doi: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7.
4. 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. – doi: 10.1016/j.vacuum.2014.07.013.
5. Dai Y.N. Vacuum metallurgy of nonferrous metals. – Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009. – P. 72.
6. 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. – doi: 10.1016/S1003-6326(15)63730-X.
7. 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. – 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. – P. 40.
9. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. – 6th ed. – New York: McGraw-Hill, 2001. – 749 p. – ISBN-10: 0000053759. – ISBN-13: 978-0000053756.
10. Tao D.P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys // Thermochimica Acta. – 2000. – Vol. 363, iss. 1–2. – P. 105–113. – doi: 10.1016/S0040-6031(00)00603-1.
11. 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 // Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 76. – P. 8–15. – doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.139.
12. Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements / J.M. Newhouse, S. Poizeau, H. Kim, B.L. Spatocco, D.R. Sadoway // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 91. – P. 293–301. – doi: 10.1016/j.electacta.2012.11.063.
13. 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. – doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.227.
14. Materials science and technology: a comprehensive treatment. Vol. 1. Structure of solids / ed. by V. Gerold. – Weinheim: VCH, 1993. – 621 p.
15. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins,

M. Geiser, K.K. Kelley. – Metals Park, OH: American Society for Metals, 1973. – 1435 p.

16. Dai Y., Yang B. Vacuum metallurgy for non-ferrous metals and materials. – Beijing: Metallurgical industry Press, 2000. – 124 p. (In Chinese).

17. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys / H.W. Yang, B. Yang, B.Q. Xu, D.C. Liu, D.P. Tao // Vacuum. – 2012. – Vol. 86, iss. 9. – P. 1296–1299. – doi: 10.1016/j.vacuum.2011.11.017.

18. Experimental investigation and modelling of phase equilibria for the Ag–Cu–Pb system in vacuum distillation / W.L. Jiang, C. Zhang, N. Xu, B. Yang, B.Q. Xu, D.C. Liu, H.W. Yang // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 417. – P. 19–24. – doi: 10.1016/j.fluid.2016.02.026.

19. Measurement and modeling of phase equilibria for Sb–Sn and Bi–Sb–Sn alloys in vacuum distillation / C.B. Nan, H. Xiong, B.-q. Xu, B. Yang, D.C. Liu, H.W. Yang // Fluid Phase Equilibria. – 2017. – Vol. 442. – P. 62–67. – doi: 10.1016/j.fluid.2017.03.016.

20. Kinetics of Pb evaporation from Pb–Sn liquid alloy in vacuum distillation / J.Y. Zhao, H.W. Yang, C.B. Nan, B. Yang, D.C. Liu, B.-q. Xu // Vacuum. – 2017. – Vol. 141. – P. 10–14. – doi: 10.1016/j.vacuum.2017.03.004.

21. Vapor–liquid phase equilibria of binary tin–antimony system in vacuum distillation: experimental investigation and calculation / L.-x. Kong, J. Xu, B.-q. Xu, S. Xu, B. Yang // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 415. – P. 176–183. – doi: 10.1016/j.fluid.2016.02.012.

22. Experimental and modeling vapor–liquid equilibria: separation of Bi from Sn by vacuum distillation / C.B. Nan, H.W. Yang, B. Yang, D. Liu, H. Xiong // Vacuum. – 2017. – Vol. 135. – P. 109–114. – doi: 10.1016/j.vacuum.2016.10.035.

23. Study on azeotropic point of Pb–Sb alloys by ab-initio molecular dynamic simulation and vacuum distillation / B. Song, N. Xu, W. Jiang, B. Yang, X. Chen, B. Xu, L. Kong, D. Liu, Y. Dai // Vacuum. – 2016. – Vol. 125. – P. 209–214. – doi: 10.1016/j.vacuum.2016.01.004.

24. Experimental investigation and calculation of vapor–liquid equilibria for Cu–Pb binary alloy in vacuum distillation / C. Zhang, W.L. Jiang, B. Yang, D.C. Liu, B.Q. Xu, H.W. Yang // Fluid Phase Equilibria. – 2015. – Vol. 405. – P. 68–72. – doi: 10.1016/j.fluid.2015.07.043.

25. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3 т. Т. 1: справочник / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с. – ISBN 5-217-02688-X.

26. Application of molecular interaction volume model in separation of Pb–Sn–Sb ternary alloy by vacuum distillation / L.-x. Kong, B. Yang, B.-q. Xu, Y.-f. Li, L. Li, D.-c. Liu, Y.-n. Dai // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – Vol. 23, iss. 8. – P. 2408–2415. – doi: 10.1016/S1003-6326(13)62748-X.

27. Separation and enrichment of PbS and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> from jamesonite by vacuum distillation / Z.W. Dong, H. Xiong, Y. Deng, B. Yang, J.Y. Zhao, Y.N. Dai, J.J. Wang // Vacuum. – 2015. – Vol. 121. – P. 48–55. – doi: 10.1016/j.vacuum.2015.07.009.

28. Application of MIVM for Pb–Sn–Sb ternary system in vacuum distillation / L.X. Kong, B. Yang, B.Q. Xu, Y.F. Li, D.C. Liu, Y.N. Dai // Vacuum. – 2014. – Vol. 101. – P. 324–327. – doi: 10.1016/j.vacuum.2013.10.004.

29. Application of MIVM for phase equilibrium of Sn–Pb–Sb system in vacuum distillation / L. Kong, B. Yang, B. Xu, Y. Li, D. Liu, Y. Dai // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – Vol. 364. – P. 1–5. – doi: 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.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2017 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)





## Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



### The Equilibrium of the System “Gas – Liquid” for Alloy Sb–Ag under Vacuum Distillation

Alexey Korolev<sup>a,\*</sup>, Sergey Krayukhin<sup>b</sup>, Gennady Maltsev<sup>c</sup>

JSC “Uralelektromed”, 1 Prospekt Uspensky, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russian Federation

<sup>a</sup> <http://orcid.org/0000-0002-0338-9774>, [gennadymaltsev@mail.ru](mailto:gennadymaltsev@mail.ru), <sup>b</sup> <http://orcid.org/0000-0003-1388-4661>, [S.Krauhin@elem.ru](mailto:S.Krauhin@elem.ru),

<sup>c</sup> <http://orcid.org/0000-0002-0750-0070>, [mgii@elem.ru](mailto:mgii@elem.ru)

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received: 2 October 2017

Revised: 25 October 2017

Accepted: 7 November 2017

Available online: 15 December 2017

##### Keywords

Diagram

Model

Vacuum

Alloy

Distillation

Lead

Antimony

Separation

Gibbs free energy

#### ABSTRACT

**Object of research:** the paper is devoted to the creation of environmentally friendly, technologically efficient and cost-effective high-performance compatible circuit for the processing of lead-containing industrial products and wastes, in particular, silicate slag (SS), formed during copper electrolytic sludge melting, with commercial production of single products. Vacuum distillation is considered to be the one of the most effective and environmentally friendly methods for the separation and purification, processing and refining of various metals. To analyze the behavior of multicomponent alloy reclamation, pre-selection of temperature and pressure of the system, evaluate the effectiveness of component separation in a vacuum distillation, phase diagrams temperature-composition “*T*-*x*”, pressure-composition “*P*-*x*” is used. It is the **purpose of the paper** to calculate the equilibrium “gas-liquid” *VLE* (vapor liquid equilibrium), including the dependence of phase composition on temperature (*T*-*x*) and pressure (*P*-*x*) for Sb–Ag alloy with vacuum distillation based on the model *MIVM* (molecular interaction volume model), as well as determine of thermodynamic parameters of the process. **Methods and approaches:** calculation of the activity factors of components of Sb–Ag alloy is performed using three-dimensional model of molecular interaction volume model (*MIVM*). **Novelty:** the calculation of *VLE* diagrams using the model *MIVM*. **Main results:** in the temperature range 823–1073 K, the saturated vapor pressure (Pa) for silver (0.0053...50.544)·10<sup>6</sup> and antimony (3.954...273.664) is calculated. High values of the ratio  $p_{Sb}^*/p_{Ag}^* = (74.488...0.514) \cdot 10^7$  and the separation factor

$\log \beta_{Sb} = 5,842...12,253$  create a theoretical background for the selective separation of these metals by vacuum distillation, when the antimony is enriched in the gas phase ( $\beta_{Sb} > 1$ ), and silver in liquid. The mole fraction of silver in the gas phase  $y_{Ag} = (0.00001...1296.8) \times 10^{-8}$  increases with increasing temperature 823–1073 K and the molar fraction of the metal in the alloy  $x_{Ag} = 0.1...0.9$ . Using the *MIVM* model the activity factors of antimony  $\gamma_{Sb} = 0,060...0,945$  and silver  $\gamma_{Ag} = 0,000377...0,974$  for Sb–Ag alloy with different composition in the investigated temperature range are calculated. The lever rule (rule lines) can be used for phase diagrams *VLE* to help predict the quantities of substances, residues and sublimates at a predetermined temperature. For the phase boundary “liquid-gas” Sb–Ag alloy the values of the excess Gibbs energy, enthalpy and entropy are as the follows:

$-G_m^E = 1.9...6.9$  kJ/mol;  $-H_m^E = 2.03...8.77$  kJ/mol;  $S_m^E = 0,13...2,55$  J/mol.K. **Practical relevance:** *VLE*

phase diagrams alloys provide the necessary information for the design of technological parameters in industrial production, vacuum metallurgy, as well as for prediction the temperature and pressure of the process when obtaining Ag- and Sb-containing products of a given composition.

**For citation:** Korolev A.A., Krayukhin S.A., Maltsev G.I. The equilibrium of the system “gas – liquid” for alloy Sb–Ag under vacuum distillation. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2017. no. 4 (77), pp. 68–83. doi: 10.17212/1994-6309-2017-4-68-83. (In Russian).

#### References

1. Berman A. *Total pressure measurements in vacuum technology*. 1<sup>st</sup> ed. New York, Academic Press, 1985. 412 p. eISBN: 9781483273792.

#### \* Corresponding author

Maltsev Gennady I., D.Sc. (Engineering), Associate Professor

JSC “Uralelektromed”,

1 Prospekt Uspensky,

624091, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation

Tel.: 8 (922) 144-60-65, e-mail: [mgii@elem.ru](mailto:mgii@elem.ru)

2. Winkler O., Bakish R. *Vacuum metallurgy*. Amsterdam, Elsevier Science Ltd., 1971. 906 p. ISBN-10: 0444408576. ISBN-13: 978-0444408570.
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, p 72.
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, p. 40.
9. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 6<sup>th</sup> ed. New York, McGraw-Hill, 2001. 749 p. ISBN-10: 0000053759, ISBN-13: 978-0000053756.
10. Tao D.P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys. *Thermochimica Acta*, 2000, vol. 363, iss. 1–2, 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. *Electrochimica 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. *Electrochimica 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. Gerold V., ed. *Materials science and technology: a comprehensive treatment*. Vol. 1. *Structure of solids*. Weinheim, VCH, 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*. 1<sup>st</sup> ed. Metals Park, OH, American Society for Metals, 1973. 1435 p.
16. Dai Y., Yang B. *Vacuum metallurgy for non-ferrous metals and materials*. Beijing, Metallurgical industry Press, 2000. 124 p. (In Chinese).
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., Xu B., Kong L., Liu D., Dai Y. 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. Lyakishev N.P., ed. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem*. V 3 t. T. 1 [Phase diagrams of binary metallic systems. In 3 vol. Vol. 1]. Reference book. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996. 992 p. ISBN 5-217-02688-X.



26. Kong L.-x., Yang B., Xu B.-q., Li Y.-f., Li L., Liu D.-c., Dai Y.-n. 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., Zhao J.Y., Dai Y.N., Wang J.J. Separation and enrichment of PbS and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 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., Liu D.C., Dai Y.N. 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. Sfericheskaya simmetriya elektronnykh obolochek atomov i stabil'nost' kristallov [Spherical symmetry of electronic shells of atoms and crystal stability]. *Elektronnyi fiziko-tekhnicheskii zhurnal = Electronic Physics and Technology Journal*, 2006, vol. 1, pp. 34–48.

### Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2017 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).