

粗锌中锌的真空蒸馏蒸发动力学研究

赵伟辰, 熊恒, 徐宝强, 杨红卫

(昆明理工大学真空冶金与国家工程研究中心, 昆明理工大学冶金与能源工程学院,
云南 昆明 650093)

摘要: 本文针对粗锌中金属元素的蒸发行为, 选取 Cd-Zn、Bi-Zn 和 Bi-Sn-Zn 体系进行了真空蒸馏蒸发动力学实验, 测定了合金中组元锌的蒸发速率。用 Langmuir 公式计算了锌的蒸发速率, 结果与实验相吻合, 表明了该方法的可行性。计算了三种合金体系中锌的凝结系数, 关联了组元活度系数, 解释了合金体系中组元间相互作用对元素蒸发速率的影响, 研究结果对粗金属真空蒸馏分离提纯及实验设备的优化设计具有指导意义。

关键词: 粗锌; Langmuir 公式; 凝结系数; 蒸发速率常数

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.030

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0179-05

锌是仅次于铁、铝、铜的常见金属, 被广泛应用于电池、汽车、电子及建筑等行业中, 应用程度不亚于铝镁等常见有色金属, 因此粗锌精炼提纯以及废旧合金回收利用的问题日益增加。在全世界范围内蕴藏着丰富的锌矿产资源, 而锌一般与铅共生, 故称为铅锌矿。根据美国地质调查局公布, 全球铅锌储量约为 3.13×10^8 t, 排名前三的国家分别是: 中国、澳大利亚和加拿大。我国铅锌资源储量甚至超过了 1×10^8 t。2016~2020年, 我国年均锌矿产量为 4.5×10^7 t 居世界第一。我国铅锌矿资源基地主要分布在内蒙古自治区、青海省、甘肃省、新疆维吾尔自治区、云南省、四川省和广东省^[1-2]。位于我国境内的铅锌矿绝大多数为喷流沉积型铅锌矿床, 因此我国铅锌矿资源基地内矿山的开采方式为地下开采。锌二次资源主要分废石和尾矿的循环利用及再生锌, 其一部分来自新废料, 即在冶炼及加工过程中, 镀锌行业和铜材厂下脚料、锌合金压铸作业、电池生产工业的锌渣、灰、边角料以及铅、铜冶炼系统的锌渣等。另一部分来自旧废料主要是钢铁厂含锌烟尘、锌合金压铸件、锌材^[3-4]。

真空蒸馏技术具有无污染、低能耗、高效

益、高回收率等优点, 成功用于合金的分离提纯以及粗金属的精炼过程^[5-7]。锌的挥发性较好, 各种杂质在锌蒸发时残留于液相, 因此真空蒸馏对粗锌的分离提纯是一种有效的方法。锌的蒸发速率决定了蒸馏时间的长短及合金分离程度, 对工艺条件及设备的设计具有重要意义。

粗锌中含有约 0.1%~2% 的杂质元素, 如 Pb、Cd、Fe、Cu、Sn、Bi、Sb 和 In 等^[5], 不同杂质元素的物化性质及含量影响着真空条件下粗锌的分离提纯, 目前为止针对粗锌在真空条件下的蒸发行为未见报道。本工作根据合金组元间相互作用特点、粗锌及二次回收的废旧合金中所含杂质元素, 选取 Cd-Zn、Bi-Zn 和 Bi-Sn-Zn 体系进行真空蒸馏动力学实验研究, 考查不同体系中金属锌的蒸发行为。应用 Langmuir 公式及合金中锌的活度计算锌的蒸发速率, 并与实验结果比较, 求解凝结系数, 探讨组元间相互作用对体系中金属原子蒸发速率的影响, 研究结果对粗金属真空蒸馏分离提纯实验设备的设计和优化具有实际意义。

1 理论分析

真空蒸馏条件下, 熔体中金属原子的蒸发过

收稿日期: 2020-12-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51764031); 国家重点研发计划 (2019YFC1904203)

作者简介: 赵伟辰 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事有色金属真空冶金研究。

通信作者: 杨红卫 (1973-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事真空冶金物理化学研究。

程见图 1。熔体受热后金属原子在浓度差的作用下向熔体表面 F_v 运动；由于在蒸发过程中蒸气流作定向运动，因此金属原子穿过熔体表面后进入到炉内气体空间；在气体空间扩散迁移，最终运动到冷凝盘后凝结。

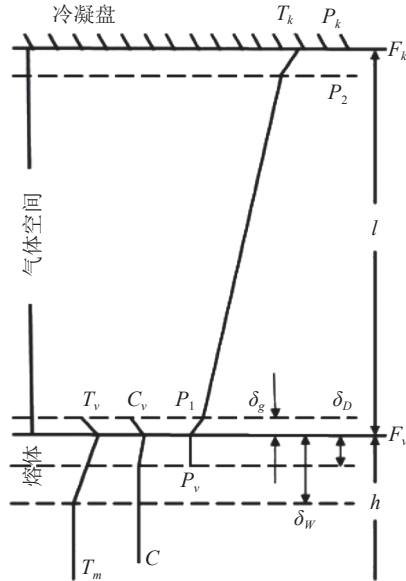


图 1 熔体中金属原子的蒸发过程

Fig.1 Evaporation process of metal atoms in a melt

其中： C 是被蒸发金属在熔体中的浓度； C_v 是其在蒸发表面 F_v 的浓度； P_v 是被蒸发金属在 F_v 的蒸气压，它通过蒸发表面的气体扩散层后降低为 P_1 ，然后通过气体空间后降低为 P_2 ，最后通过冷凝表面 F_k 的气体扩散层后降低为 P_k ； T 为熔体的温度， T_v 是蒸发表面 F_v 的温度， T_k 是冷凝表面的温度； h 是熔体的深度， l 是蒸发表面与冷凝表面之间的距离； δ_w 是熔体表面之下传热界面层， δ_D 是熔体表面的浓度界面层^[8]。

该过程速率主要受三个步骤影响：（1）金属原子在熔体中受热后，向熔体表面运动过程中的扩散传质；（2）金属原子穿过熔体表面向气相运动过程中的界面传质；（3）金属原子在熔体表面上方向冷凝盘运动过程的气相传质，主要受气相传质影响。当系统压强达到该金属元素的临界压强时，无需考虑气相传质。

根据系统压强的不同，将金属的蒸发速率分为三个等级。从大到小依次是：“分子蒸发”、“沸腾蒸发”和“一般蒸发”。由图 2 可以看出，当压强达到该金属元素的临界压强时，金属则以最快的速度进行分子蒸发^[9]。真空蒸馏条件下，考虑

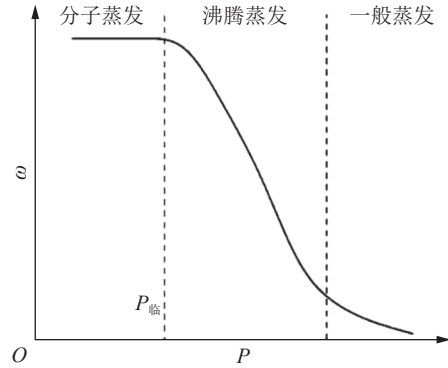


图 2 金属元素蒸发速率与系统压强的关系

Fig.2 Relationship between the volatilization rate of metal elements and the pressure of system

气体分子只与坩埚壁碰撞，而分子间并未发生碰撞，即分子蒸发状态。金属元素的最大蒸发速率可用 Langmuir 公式计算^[5]：

$$\omega_i = 4.376 \times 10^{-4} \cdot \alpha_i x_i \gamma_i P_i^* \sqrt{\frac{M_i}{T}} \quad (1)$$

其中， $\alpha_i = \omega_{\text{实验}} / \omega_{\text{理论}}$ 为凝结系数，为通常金属的凝结系数为 1； x_i 摩尔分数； γ_i 为组元活度系数， M_i 为分子量， T 为系统温度 (K)， P_i^* 为对应温度下的压强 (Pa)。金属锌的蒸气压方程为^[10]：

$$\lg P_{\text{Zn}}^* = -6620/T - 1.255 \lg T + 12.34 \quad (2)$$

对于蒸发过程中的蒸发速率常数 k ，可将实验结果代入如下公式^[11]：

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = -\frac{S}{V} kc_i(t)^n \quad (3)$$

合金中 $n=1$ ，对上式进行积分得：

$$\ln \omega_i = -\frac{S}{V} kt \quad (4)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (5)$$

$$\rho = \frac{1}{\frac{w_i}{\rho_i} + \frac{w_j}{\rho_j}} \quad (6)$$

其中： c_i 为 i 组分的浓度， S 为蒸发过程中熔体的表面积，即坩埚的横截面积 (cm^2)； V 为合金熔体的体积， W_i 为熔体中 i 元素质量分数蒸馏前后的变化值； t 为时间 (s)； ρ 为合金密度； w_i 和 w_j 为 $i-j$ 两组元的质量分数； m 为合金质量。蒸发速率的实验值为^[8]：

$$\omega_i^* = \frac{m_{i0} - m_i}{S \cdot t} \quad (7)$$

其中， m_{i0} 为蒸馏前合金中 i 组元的质量 (g)； m_i 为蒸馏后残留物中 i 组元的质量 (g)。

2 实验

实验所需 Cd-Zn、Bi-Zn、Bi-Sn-Zn 合金，用纯度均达到 99.99% 金属镉、铋、锡和锌配制。使用自制的熔炼装置，将计算好的固定比例的纯金属搅拌均匀后，放入石墨坩埚，在隔绝空气的条件下进行加热。为防止自然冷却产生金属偏析，当其达到熔融态时，取出进行淬火处理。淬火后的合金再次重复上述操作，使合金内部更加均匀。样品在熔炼过程中质量损失均小于 1%，具体成分见表 1。

表 1 合金成分
Table 1 Alloy composition

Alloy	Cd-Zn		Bi-Zn		Bi-Sn-Zn		
	Cd	Zn	Bi	Zn	Bi	Sn	Zn
Metal							
x	0.4	0.6	0.3	0.7	0.1	0.4	0.5
m/g	32.04	27.96	34.68	25.32	12.40	28.19	19.41

合金真空蒸馏分离实验在立式真空炉中进行，所用坩埚的横截面积为 12.56 cm²。

3 结果与讨论

为了验证实验的可靠性，先对纯锌进行了真空蒸馏实验。实验结果见表 2，可以看出实验值与计算值偏差很小。

表 2 纯 Zn 在实验条件下的蒸发速率值
Table 2 Evaporation rate of pure Zn under experimental conditions

Metal	T/K	t/min	m _{Zn0} /g	m _{Zn} /g	ω _{Zn}	ω [*] _{Zn}
Zn	630	15	60	57.18	0.027	0.023

为研究真空蒸馏过程合金体系中组元的蒸发动力学行为，对于 Cd-Zn 体系，实验压强控制在 7.5 Pa，Bi-Zn 和 Bi-Sn-Zn 体系在压强为 10 Pa 条件下进行实验研究，选取文献 [12-13] 报道的活度系数值，代入公式 (1) 进行蒸发速率的计算，实验值及计算值见表 3~5。

表 3 Cd-Zn 合金中 Zn 的蒸发速率及凝结系数
Table 3 Evaporation rate and condensation coefficient of Zn in Cd-Zn alloys

T/K	t/min	ω [*] _{Zn}	ω _{Zn}	α _{Zn} =ω [*] _{Zn} /ω _{Zn}
590	20	2.19×10 ⁻³	4.97×10 ⁻²	0.044
600	15	3.61×10 ⁻³	7.40×10 ⁻²	0.049
610	10	4.80×10 ⁻³	1.08×10 ⁻¹	0.044
620	8	7.59×10 ⁻³	1.59×10 ⁻¹	0.048
630	5	1.29×10 ⁻²	2.26×10 ⁻¹	0.057

表 4 Bi-Zn 合金中 Zn 的蒸发速率及凝结系数
Table 4 Evaporation rate and condensation coefficient of Zn in Bi-Zn alloys

T/K	t/min	ω [*] _{Zn}	ω _{Zn}	α _{Zn} =ω [*] _{Zn} /ω _{Zn}
760	5	1.67×10 ⁻⁴	1.69×10 ⁻²	0.00989
770	2	9.49×10 ⁻⁴	2.14×10 ⁻²	0.0443
780	2	3.49×10 ⁻³	2.70×10 ⁻²	0.129
790	2	5.05×10 ⁻³	3.37×10 ⁻²	0.150
800	2	6.79×10 ⁻³	4.19×10 ⁻²	0.162
810	2	7.89×10 ⁻³	5.19×10 ⁻²	0.152
820	2	8.35×10 ⁻³	6.38×10 ⁻²	0.131
830	2	1.02×10 ⁻²	7.80×10 ⁻²	0.131

表 5 Bi-Sn-Zn 合金中 Zn 的蒸发速率及凝结系数
Table 5 Evaporation rate and condensation coefficient of Zn in Bi-Sn-Zn alloys

T/K	t/min	ω [*] _{Zn}	ω _{Zn}	α _{Zn} =ω [*] _{Zn} /ω _{Zn}
750	5	2.10×10 ⁻³	8.28×10 ⁻³	0.254
770	1	3.30×10 ⁻³	1.33×10 ⁻²	0.248
790	1	4.90×10 ⁻³	2.10×10 ⁻²	0.233
810	1	1.24×10 ⁻²	3.22×10 ⁻²	0.386
830	1	1.67×10 ⁻²	4.84×10 ⁻²	0.346

将实验结果代入公式 (4) 可以得到不同合金体系中锌的蒸发速率常数 k ，结果见表 6。

表 6 合金中 Zn 的蒸发速率常数值 k
Table 6 Constant value k in different alloys

Cd-Zn		Bi-Zn		Bi-Sn-Zn	
T/K	k	T/K	k	T/K	k
590	4.39×10 ⁻⁴	760	1.72×10 ⁻³	750	2.95×10 ⁻³
600	5.70×10 ⁻⁴	770	4.20×10 ⁻³	770	1.30×10 ⁻²
610	9.27×10 ⁻⁴	780	4.88×10 ⁻³	790	1.39×10 ⁻²
620	1.11×10 ⁻³	790	4.82×10 ⁻³	810	1.63×10 ⁻²
630	1.80×10 ⁻³	800	5.55×10 ⁻³	830	2.04×10 ⁻²
		810	5.97×10 ⁻³		
		820	6.14×10 ⁻³		
		830	6.61×10 ⁻³		

图 3 为不同合金体系中锌的蒸发速率常数与温度的关系，可得 Cd-Zn、Bi-Zn、Bi-Sn-Zn 中锌的蒸发速率均低于纯金属锌。合金中的 k_{Zn} 与温度 T 呈线性关系，这与金属蒸发过程为一级反应相符合，利用该线性关系可以预测温度升高后蒸发速率常数的变化。对 Bi-Sn-Zn 体系，当温度在 760 K 以下时， k_{Zn} 值下降明显，实验中发现 750 K 以下时，该合金体系中锌的蒸发量极少甚至不会蒸发。产生这种现象的原因可能是：根据 Bi-Zn 相图，随着温度的升高，锌的溶解度不断增大。三元系中铋和锡也存在相似情况，两种熔体先熔化，对金属锌具有较高的包裹性，造成这两种合金中的锌在蒸发过程中蒸发速率的降低，所以在低温下偏差较大。

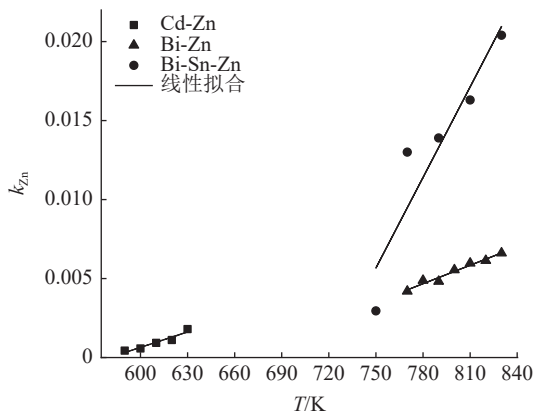


图3 不同合金中 k_{Zn} 与温度的关系

Fig.3 Relationship between k_{Zn} and temperature in different alloys

图4为锌在不同合金体系中活度值，由于其他组元的加入，锌在上述合金体系中的活度系数均大于1。对拉乌尔定律形成正偏差体系，由于液相中原子间相互作用力对组元锌的影响，抑制了气相中锌的蒸发。相比Bi-Zn体系，锡的加入Bi-Sn-Zn体系中锌的活度减小，导致气相中锌的蒸发速率增大，从而蒸气压增大，与实验结果相一致。计算Cd-Zn、Bi-Zn、Bi-Sn-Zn体系中锌的凝结系数，Cd-Zn中， $\alpha_{Zn}=0.044\sim 0.057$ 之间；Bi-Zn中，除770K以下的两组实验中 α_{Zn} 的值较小以外，其余均在0.129~0.162之间；Bi-Sn-Zn中， $\alpha_{Zn}=0.233\sim 0.386$ 之间，结果与文献报道相吻合^[14]。

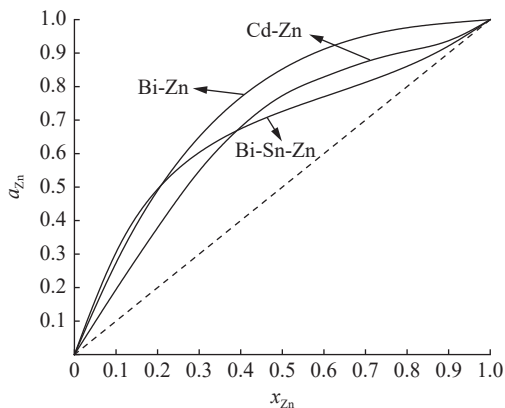


图4 不同合金中 a_{Zn} 随成分变化曲线

Fig.4 Relationship between a_{Zn} and composition in different alloys

4 结 论

(1) 实验测定了真空条件下 Cd-Zn、Bi-Zn 和 Bi-Sn-Zn 合金体系中锌蒸发速率，合金中锌蒸发的速率常数与温度呈线性关系，符合一级

反应。

(2) 用 Langmuir 公式计算了三种合金体系中锌的凝结系数及蒸发过程锌的蒸发速率，结果与实验吻合。

(3) 组元活度系数的代入，提高了锌蒸发速率及凝结系数的计算精度，同时体现了合金体系中组元间的相互作用对锌蒸发动力学行为的影响。

参考文献：

- [1] 蒋琳, 李阿俊. 内蒙古某含银铅锌矿工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):94-97.
- [2] 陈攀, 熊馨, 应永鹏, 等. 工艺矿物学研究在青海某铅锌矿应用[J]. 矿产综合利用, 2020(1):98-102.
- [3] 蒋琳, 李阿俊. 内蒙古某含银铅锌矿工艺矿物学研究[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):94-97.
- [4] 陈攀, 熊馨, 应永鹏, 等. 工艺矿物学研究在青海某铅锌矿应用[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):98-102.
- [5] CHEN P, XIONG X, YING Y P, et al. Application of technological mineralogy for a lead-zinc ore in Qinghai[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):98-102.
- [6] 繆明亮, 夏丹. 陕西某锌冶炼厂锌冶炼渣综合利用[J]. 矿产综合利用, 2020(4):147-151.
- [7] GOU M L, XIA D. Study on comprehensive utilization of zinc smelting slag in a zinc smelter in Shaanxi province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):147-151.
- [8] 徐璐, 何兰军, 杨耀辉, 等. 从云南某锌浸出渣中回收锌锗的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):116-119.
- [9] XU L, HE L J, YANG Y H, et al. Experimental research on recovery of zinc and germanium from a zinc leaching residue in Yunnan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):116-119.
- [10] 戴永年, 杨斌. 有色金属真空冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 2-3.
- [11] DAI Y N, YANG B. Vacuum metallurgy of nonferrous metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 2-3.
- [12] 高晶宝, 徐俊杰, 杨斌, 等. 铅基合金体系组元活度及气-液平衡的模型预测[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(4):837-850.
- [13] GAO J B, XU J J, YANG B, et al. Model prediction of component activity and vapor liquid equilibrium in lead-based alloy system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(4):837-850.
- [14] 闫华龙, 熊恒, 杨斌, 等. 高镉锌真空蒸馏分离锌镉的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(3):330-333.
- [15] YAN H L, XIONG H, YANG B, et al. Separation of Zn and Cd from Cd-rich Zn-concentrate by vacuum distillation[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(3):330-

- 333.
- [8] O Winkler, R Bakish. Vacuum metallurgy[M]. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1971: 63-69.
- [9] 丘克强, 段文军, 陈启元. 金属在真空状态下的蒸发速率[J]. 有色金属, 2002(2):48-52.
- QIU K Q, DUAN W J, CHEN Q Y. Rate of metal evaporation under vacuum condition[J]. Nonferrous Metals, 2002(2):48-52.
- [10] TlidaR, ILGuthrie. The physical properties of liquid metals[M]. Clarendon, Oxford, (1988).
- [11] S K Upadhyay. Chemical kinetics and reaction dynamics[M]. McGraw-Hill (2001)
- [12] RB, HLandolt, Phase equilibria crystallographic and thermodynamic data of binary alloys[M]. Springer-Verlag, (1993).
- [13] D V Malakhov, X J Liu, I Ohnuma, et al. Thermodynamic calculation of phase equilibria of the Bi-Sn-Zn system[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2000, 21(6):514-520.
- [14] 金松寿, 胡科诚. 金属稀溶液中杂质元素的蒸气压及蒸发系数的估计 [J]. 稀有金属, 1981(1): 3-7.
- JIN S S, HU K C. Estimation of vapor pressure and volatilization coefficient of impurity elements in dilute metal solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals. 1981, (1): 3-7.

Evaporation Kinetics of Zinc in Crude Zinc by Vacuum Distillation

Zhao Weichen, Xiong Heng, Xu Baoqiang, Yang Hongwei

(National Engineering Research Center of Vacuum Metallurgy, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Based on the metal elements contained in crude zinc, the evaporation kinetic experiments of the Cd-Zn, Bi-Zn and Bi-Sn-Zn systems in vacuum distillation were carried out. The Langmuir formula was used for theoretical prediction of evaporation rate. The results are in good agreement with the experimental data. It indicates that the method of evaporation rate calculation is applicable. The condensation coefficients of zinc in the alloys were calculated. The relationship between the interaction and the evaporation rate of components in the alloys was discussed. It will be helpful to the separation and purification of crude zinc and the optimization of experimental equipment by vacuum distillation.

Keywords: Crude zinc; Langmuir formula; Condensation coefficient; Evaporation rate constant

////////////////////////////////////
(上接第 178 页)

Effect of Adding Methods on Neutralization Process for Copper Raffinate

Chen Zhengxian

(Xiamen Zijin Mining & Metallurgy Technology Co. Ltd., Zijin Mining Group Co., Ltd, Shanghang, Fujian, China)

Abstract: In this paper, one-step neutralization process using lime slurry stimulated in the on-site process was conducted as a reference. The adding method of reagent, mixing of reagents, the type of water, and times of adding reagent on the pH value of copper raffinate were investigated. Moreover, the production of neutral slag and cost evaluation of reagents under the condition of various neutralization processes were initially predicted. The test results showed that the wet addition method has better effect than that of the dry one in the neutral performance on the copper raffinate. Compared with one-step neutralization process, the two-step neutralization process using lime slurry has lower cost and shorter reaction time. While neutralization using limestone is used as the first step and the second step using lime slurry, the agent consumption of limestone is easy to control, the amount of slag is the least and the cost of the total reagents is the lowest one.

Keywords: Acid mining drainage; Copper raffinate; Neutralization of lime; Adding method; Wastewater containing heavy metal