

真空蒸馏 Zn-Ni 二元合金气-液相平衡研究

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

(1. 昆明理工大学真空冶金国家工程实验室, 云南昆明 650093;

2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093;

3. 云南省有色金属真空冶金重点实验室, 云南昆明 650093;

4. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南昆明 650093)

摘 要: 在系统压力 5–10 Pa、蒸馏温度 1173 K–1423 K, 开展 Zn-Ni 二元合金真空蒸馏实验研究, 结果表明: 液相中 Ni 含量由 18.21 wt % 增至 96.05 wt %, 气相中 Zn 含量由 0 增至 99.9966 wt %, 并且通过实验获得真空蒸馏中 Zn-Ni 二元合金的气-液相 (Vapor-liquid equilibrium, VLE) 平衡实验数据。采用 Wilson 方程预测了 Zn-Ni 二元合金组元的活度, 且平均标准与相对偏差分为 0.0062、0.0112 和 5.8170 %、4.8179 %。另外, 基于 VLE 理论, 采用 Wilson 方程计算了 Zn-Ni 合金的 VLE 数据, 绘制 VLE 相图, 并与实验值进行了比较, 结果表明: 计算值与实验值相吻合, 表明采用 Wilson 方程预测 Zn 基合金的 VLE 数据是可靠的。本研究结果不仅验证了 Wilson 方程在预测 VLE 数据用于指导真空蒸馏分离合金的可行性, 同时丰富了锌基合金的热力学数据、为有色金属真空分离实践提供了可靠的理论依据和指导。

关键词: Zn-Ni 合金; VLE; Wilson 方程; 真空蒸馏; 活度

文章编号: 1004-0609(2021)-xx--

中文分类号: TF131

文献标识码: A

锌广泛应用于表面涂层、合金及电池的生产。锌合金具有良好的防护性能, 目前已成为钢铁材料主要的防护镀层之一^[1]。从防腐蚀机理来看, Zn-Ni 合金的耐腐蚀性最好^[2]。近年来, 随着电池、镀层、高温合金等行业的迅速发展, Zn-Ni 合金的消费急剧增加^[3,4], 废料量也与日俱增。因此, 从废旧 Zn-Ni 合金中清洁高效回收镍和锌是目前二次资源回收行业亟待解决的问题。

采用传统方法分离 Zn-Ni 合金面临流程长、金属回收率低、环保压力大等问题。真空蒸馏具有流程短、能耗低、无污染、金属回收率高等优点, 被广泛应用于废旧合金及粗金属的分离提纯^[5-11]。合金体系的分离系数只能判断合金分离的可能性。另外, 气液相平衡成分图 (x - y 图), 无法连续定量预测真空蒸馏过程中合金组元在气、液相间的分布及随温度和压力的变化情况^[12,13]。然而, 气-液平衡 (Vapor-liquid equilibrium, VLE) 相图能够连续定量预测

基金项目: 云南省基础研究计划项目 (2019FD037); 2017 年孔令鑫高层次人才平台建设项目 (KKKP201752023); 杨斌科技领军人才培养经费 NO.110014078334;

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

合金组元在气、液相间的分布。另外，还能根据所需产品成分选择最佳工艺参数，在化工领域得到了广泛应用，且取得了良好的效果。近年，杨红卫、孔令鑫等把 VLE 理论引入合金体系的真空蒸馏过程，用于指导真空蒸馏分离实践。然而，由于合金真空蒸馏通常需在高温、低压下进行，通过实验测定合金体系的 VLE 面临诸多困难，且费时、费力。因此，通过实验测定所有合金体系的 VLE 是不现实的。在有限实验数据基础上，采用热力学模型计算 VLE 是获取合金体系 VLE 最为简便和有效的方法。

预测精度高的热力学模型是获得可靠 VLE 数据的基础。目前广泛应用于合金体系组元活度预测的模型有 Wilson 方程、正规溶液模型（RSM）、亚正规溶液（SRSM）等。Wilson 方程具有预测精度高、计算简便、适应性强等特性，在合金体系热力学性质预测方面得到了广泛应用。在此研究之前，尚未见到有关锌基二元合金气-液平衡研究的报道。因此，本文选择 Zn-Ni 二元合金进行真空蒸馏实验，通过真空蒸馏实验获得 Ni-Zn 合金的 VLE 实验值。另外，基于 VLE 理论，采用 Wilson 方程预测了 Zn-Ni 合金的 VLE 数据，并绘制了气-液平衡相图。最后采用 VLE 实验数据对模型计算值进行了检验。本研究将为锌基合金体系的 VLE 计算提供可靠的热力学模型，同时为锌基合金真空蒸馏工艺优化和新工艺开发提供理论指导。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为 Zn-Ni（摩尔比为 0.8:0.2）二元合金，配制合金所需要的原料纯度及来源详见表 1。采用原子吸收光谱法和重量法对实验原料 Zn-Ni 二元合金进行检测，结果见表 2。由表 2 检测结果表明，上述合金的质量分数与其配比相吻合，符合本实验的要求。

表 1 原料信息

Table 1 Raw material information

Chemical name	Source	Mass fraction purity (wt pct)
Ni	Sichuan Kaiyada Co., Ltd., China	99.99
Zn	Sichuan Kaiyada Co., Ltd., China	99.99

表 2 实验所用 Zn-Ni 合金的成分

Table 2 Chemical composition of Zn-Ni alloy for the experiments

Sample name	x_{Ni}	x_{Zn}	$w_{\text{Ni}}/\%$	$w_{\text{Zn}}/\%$
Zn-Ni alloy	0.2	0.8	18.21	81.66

1.2 实验步骤

本研究采用立式高温真空蒸馏炉^[14]（最高可升温至 1800 K）开展气-液平衡实验研究，实验所用坩埚为高纯石墨坩埚（99.998 wt %，内径为 29 mm，高 108 mm，圆柱形），不锈钢冷凝盘的表面积为 314 cm²。

（1）炉前准备：检查真空蒸馏炉的气密性和冷却水含量；清理炉腔、坩埚、冷凝盘；打开冷却水循环系统；关闭充气阀门。（2）开炉：每组实验称取约 20 g 的 Ni-Zn 合金（ $x_{\text{Ni}}:x_{\text{Zn}}=0.2:0.8$ ），置于高纯石墨坩埚中；将装有 Ni-Zn 合金的高纯石墨坩埚，置于发热体内部，盖上冷凝盘，关闭炉盖；启动真空泵，观察 ZDF-5227 复合真空计的变化，待炉内真空度为 5 Pa 时，启动加热装置，快速加热至实验所需温度，进行保温，整个过程需保证炉内真空度为 5-10 Pa，低于 5 Pa 时需通入适量的高纯氩气（99.99 wt %）来调整炉内真空度，本实验的真空蒸馏温度均控制在所需温度的 ± 2 K 之内。（3）保温结束后，将真空炉冷却至室温，从冷凝盘上收集挥发物，石墨坩埚中收集残留物，测定组分含量。

本课题组在此前的工作中研究了保温时间与蒸馏产物组成的关系^[15]，1173 K 下保温 360 min，足以使真空蒸馏过程中的合金体系达到平衡。由于温度越高，分子热运动越快，体系达到平衡所需时间越短，因此本研究在温度每升高 50 K，保温时间则相应减少 30 min。

1.3 化学成分分析

液相（残留物）中 Zn 的含量采用原子吸收光谱法进行测定，并由间接法可知液相中 Ni 的含量为 $w_{\text{Ni}}/\%$ （ $w_{\text{Ni}}/\% = 1 - w_{\text{Zn}}/\%$ ）。气相（挥发物）中 Ni 的含量采用重量法测定，则气相中 Zn 的含量为 $w_{\text{Zn}}/\%$ （ $w_{\text{Zn}}/\% = 1 - w_{\text{Ni}}/\%$ ）。含量测量的实验不确定度在 ± 0.003 （摩尔分数）以内^[16]。

2 模型计算

2.1 Wilson 方程

1964 年 Wilson^[17]首次提出局部分子分数的概念，得到了溶液过剩吉布斯自由能的新表达式。对多组元体系，其超额吉布斯自由能（ G^E ）表达式为：

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(1 - \sum_j x_j A_{ji} \right) \quad (1)$$

式中, R 为气体常数, T 为绝对温度, x_i 为组元 i 的摩尔分数, A_{ji} 为调节参数。其中 A_{ji} 和 A_{ij} 的表达式分别为:

$$A_{ij} = \frac{V_i}{V_j} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (2)$$

$$A_{ji} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left(-\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (3)$$

对于二元合金 i - j , 组元 i 和 j 的活度系数表达式分别为:

$$\ln \gamma_i = -\ln (x_i + x_j A_{ji}) + x_j \left(\frac{A_{ji}}{x_i + x_j A_{ji}} - \frac{A_{ij}}{x_j + x_i A_{ij}} \right) \quad (4)$$

$$\ln \gamma_j = -\ln (x_j + x_i A_{ij}) + x_i \left(\frac{A_{ij}}{x_j + x_i A_{ij}} - \frac{A_{ji}}{x_i + x_j A_{ji}} \right) \quad (5)$$

式中 V_i, V_j 分别为组元 i 和 j 的摩尔体积, $\lambda_{ii}, \lambda_{ij}, \lambda_{jj}$ 分别为 i - i 、 i - j 、 j - j 原子对相互作用能 ($\lambda_{ij}=\lambda_{ji}$), γ_i 和 γ_j 分别为组元 i 和 j 活度系数。 $(\lambda_{ji}-\lambda_{ii})$ 和 $(\lambda_{ij}-\lambda_{jj})$ 在一定的温度范围内与温度无关^[18], 根据公式 (2) 和 (3) 可推出任意温度 (T') 下的 A_{ji}' 和 A_{ij}' 。

$$A_{ij}' = \frac{V_i'}{V_j'} \left(\frac{A_{ij}}{V_i / V_j} \right)^{\frac{T}{T'}} \quad (6)$$

$$A_{ji}' = \frac{V_j'}{V_i'} \left(\frac{A_{ji}}{V_j / V_i} \right)^{\frac{T}{T'}} \quad (7)$$

将 A_{ji}' 和 A_{ij}' 带入公式 (4) 和 (5), 可得到组元 i 和 j 在温度为 T' 时的活度系数 γ_i' 和 γ_j' , 进而得到 T' 温度下的组元活度 (活度计算见 (式 8))。

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (8)$$

2.2 模型计算偏差

为了检验模型预测的可靠性, 采用理论值与实验值之间的平均绝对偏差 S_i 和平均相对偏差 S_i^* 进行分析。 S_i 和 S_i^* 的表达式分别为:

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{a_{i,\text{exp}} - a_{i,\text{cal}}}{a_{i,\text{exp}}} \right| \quad (9)$$

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [a_{i,\text{exp}} - a_{i,\text{cal}}]^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

式中 n 为实验数据个数， $a_{i,\text{exp}}$ 和 $a_{i,\text{cal}}$ 分别为活度实验值和活度计算值。

2.3 VLE 计算

二元合金体系各组元在气相和液相中的逸度相同，即达到气液相平衡。平衡关系式如下：

$$\hat{f}_i^V(T, P, y_i) = \hat{f}_i^L(T, P, x_i) \quad (11)$$

忽略压力的影响，引入液相逸度表达式，可得：

$$\hat{f}_i^V(T, P, y_i) = \hat{\Phi}_i^v p y_i ; \quad \hat{f}_i^L(T, P, x_i) = \gamma_i x_i p_i^* \Phi_i^* \exp\left(\frac{V_i^l(p - p_i^*)}{RT}\right) \quad (12)$$

由公式 (11) 和 (12) 可得：

$$\hat{\Phi}_i^v p y_i = \Phi_i^* p_i^* \gamma_i x_i \exp\left(\frac{V_i^l(p - p_i^*)}{RT}\right) \quad (13)$$

式 (12) - (13) 中 $\hat{\Phi}_i^v$ 为组元 i 在气相中的逸度系数， Φ_i^* 为组元 i 的饱和液态逸度系数， p_i^* 为组元 i 在温度 T 时的饱和蒸气压， x_i 和 y_i 分别为组元 i 在液相和气相中的摩尔分数； V_i^l 分别为组元 i 的摩尔体积， R 为气体常数。

本研究是在高温低真空度条件下进行的，所以逸度系数为 1， $\exp\left(\frac{V_i^l(p - p_i^*)}{RT}\right)$ 也近似为

1，因此，式 (13) 可简化为：

$$p y_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (14)$$

对于二元合金体系：

$$x_i + x_j = 1; y_i + y_j = 1 \quad (15)$$

$$p = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j x_j = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j (1 - x_i) \quad (16)$$

联立式 (14) 和 (16)，可得组元 i 在液相和气相中的摩尔分数 x_i 和 y_i 的表达式：

$$x_i = \frac{p - p_j^* \gamma_j}{p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j} \quad (17)$$

$$y_i = \frac{p_i^* \gamma_i x_i}{p} \quad (18)$$

3 结果与讨论

表 3 列出了 Zn–Ni 二元合金真空蒸馏实验条件与实验结果。表 4 列出了挥发物（气相）和残留物（液相）中组元 Ni 和 Zn 的含量。本研究是在高温、低压条件下进行的真空蒸馏实验，所得实验数据与理想条件下得到的实验数据存在一定的偏差。

表 3 实验条件与结果^a

Table 3 Summary of experimental conditions and results^a

Exp. No.	Temperature, <i>T</i> (K)	Pressure , <i>P</i> (Pa)	Time, <i>t</i> (min)	Feeding amount (g)	Residue (g)	Volatile (g)	Loss (g)
1	1173	5–10	360	20.3710	7.1023	13.2075	0.0612
2	1223		330	20.3011	5.1601	15.0712	0.0698
3	1273		300	20.5321	6.7312	13.7288	0.0721
4	1323		270	20.5900	4.3614	16.1520	0.0766
5	1373		240	20.3713	4.6216	15.6694	0.0803
6	1423		210	20.4720	4.4808	15.907	0.0842

a: $T = \pm 2 \text{ K}$, $P = \pm 2 \text{ Pa}$

由表 4 可知，当温度为 1173 K 时，气相中 Zn 含量可达 99.991 wt %、液相中 Zn 含量为 13.71 wt %，随着温度的升高，液相中的 Zn 含量逐渐减少，当温度为 1423 K 时，液相中的锌含量由 81.66 wt %减少至 3.95 wt %。由表 4 同样可知，随着温度的升高，液相中 Ni 的含量逐渐增加，当温度为 1423 K 时，液相中 Ni 含量由 18.21 wt %增至为 96.05 wt %。结果表明，真空蒸馏可有效分离提纯锌镍合金。

表 5 列出了不同温度下 Zn–Ni 二元合金体系的 VLE 实验数据、Wilson 方程计算数据以及实验值与计算值之间的偏差，同时给出了所有测量的标准不确定度。由表 5 知，在真空蒸馏过程中，系统压力为 5–10 Pa，随着温度的升高，液相中 Zn 含量降低，气相中 Zn 含量增加，当温度为 1423 K，液相中 Zn 的摩尔分数（ x_{Zn} ）由 0.8 降至 0.0356，而此时气相中 Zn

的摩尔分数 (y_{Zn}) 为 0.99995, 再次证明采用真空蒸馏分离提纯 Zn-Ni 合金是有效的。

表 4 残留物和挥发物中元素的化学成分

Table 4 Chemical composition of metallic elements in the residue and volatile

Exp.	Volatile				Residue				Loss	
	Zn		Ni		Zn		Ni		Mass (g)	Content (wt pct)
	Mass	Content	Mass	Content	Mass	Content	Mass	Content		
	(g)	(wt pct)	(g)	(wt pct)	(g)	(wt pct)	(g)	(wt pct)		
1	13.2063	99.9910	0.0012	0.0090	0.9737	13.71	6.1286	86.29	0.0612	0.3004
2	15.0686	99.9830	0.0026	0.0170	0.7018	13.60	4.4583	86.40	0.0698	0.3438
3	13.7282	99.9957	0.0006	0.0043	0.7404	11.00	5.9908	89.00	0.0721	0.3512
4	16.1515	99.9966	0.0005	0.0034	0.3642	8.35	3.9972	91.65	0.0766	0.3720
5	15.6688	99.9961	0.0006	0.0039	0.2523	5.46	4.3693	94.54	0.0803	0.3942
6	15.9063	99.9953	0.0007	0.0047	0.1770	3.95	4.3038	96.05	0.0842	0.4113

表 6 列出了 Wilson 模型计算 Zn-Ni 二元合金体系所需的参数, 根据公式 (4) 和 (5), 由无限稀活度系数 γ_i^0 和 γ_j^0 , 可得到调节参数 A_{ij} 和 A_{ji} , 将得到的调节参数 A_{ij} 和 A_{ji} 反代回公式 (4) 和 (5), 最终可得到组元 i, j 不同摩尔分数下的活度系数。根据公式 (8) 计算出 Zn-Ni 二元合金不同摩尔分数下的活度, 根据公式 (9) 和 (10), 计算出计算值与实验值^[19]之间的平均绝对偏差 S_i 和平均相对偏差 S_i^* , 结果见表 7 和图 1。

从表 7 和图 1 中可看出, Wilson 方程的活度计算值与实验值吻合, 且平均相对偏差很小, 分别为 5.8170 % 和 4.8179 %, 表明采用 Wilson 方程计算 Zn-Ni 二元合金组元的活度是可靠的。

表 5 真空蒸馏 **Zn-Ni** 二元合金液相摩尔分数 x_{Zn} 和气相摩尔分数 y_{Zn} 的实验值与计算值对比 ^a

Table 5 The comparison of experimental values of mole fraction x_{Zn} and y_{Zn} at temperature T , Pressure P for the Zn-Ni alloy in vacuum distillation with calculations ^a

Experimental condition			Experimental results		Calculations		δx (5-10Pa) ^b	δy (5-10Pa) ^b
T/K	P/Pa	t/min	x_{Zn}	y_{Zn}	x_{Zn} (5-10Pa)	y_{Zn} (5-10Pa)		
1173	5-10	360	0.12481	0.99990	0.04836~0.03856	0.99999~0.99999	0.07645~0.08625	-0.00009~-0.0009
1223		330	0.12379	0.99981	0.028458~0.03764	0.99999~0.99999	0.09533~0.08615	-0.0018~-0.00018
1273		300	0.09985	0.99995	0.01485~0.02863	0.99999~0.99999	0.08500~0.07122	-0.00004~-0.0004
1323		270	0.07559	0.99996	0.00943~0.01549	0.99998~0.99998	0.06616~0.06010	-0.00002~-0.00002
1373		240	0.04828	0.99996	0.00584~0.00853	0.99994~0.99997	0.04344~0.04075	0.00002~-0.00001
1423		210	0.03560	0.99995	0.00396~0.00512	0.99986~0.99995	0.03164~0.03084	0.00009~0.00000

a: $T = \pm 2 \text{ K}$, $P = \pm 2 \text{ Pa}$, $x = y = \pm 0.003$

b: $\delta x = x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}$; $\delta y = y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}$.

表 6 Wilson 方程计算 Zn–Ni 合金所需模型参数值

Table 6 Calculation of parameters required for Zn–Ni alloy by Wilson equation

$i-j$	T/K	V_i (cm ³ /mol)	V_j (cm ³ /mol)	β_i (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	β_j (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	T_{mi} (K)	T_{mj} (K)	γ_i^0	γ_j^0	A_{ij}	A_{ji}
Zn–Ni	1800	9.94	7.43	1.5	1.51	692.5	1726	0.140	0.028	1.5454	4.1403

表 7 1800 K 条件下 Zn–Ni 合金组元活度 Wilson 方程计算值与实验值^[19]

Table 7 Calculated and experimental results of Wilson equation for the activity of Zn–Ni alloy at 1800 K

x_{Zn}	$a_{Ni,exp}$	$a_{Zn,exp}$	$a_{Ni,cal}$	$a_{Zn,cal}$	$\gamma_{Ni,exp}$	$\gamma_{Zn,exp}$	$\gamma_{Ni,cal}$	$\gamma_{Zn,cal}$
0.9	0.008	0.851	0.010	0.846	0.083	0.946	0.100	0.940
0.8	0.037	0.658	0.043	0.659	0.185	0.823	0.215	0.824
0.7	0.099	0.476	0.107	0.489	0.330	0.680	0.356	0.698
0.6	0.198	0.329	0.202	0.348	0.495	0.548	0.504	0.580
0.5	0.327	0.219	0.322	0.237	0.653	0.437	0.644	0.474
0.4	0.470	0.140	0.461	0.153	0.784	0.350	0.768	0.383
0.3	0.617	0.085	0.608	0.092	0.882	0.282	0.868	0.305
0.2	0.758	0.045	0.753	0.048	0.948	0.227	0.941	0.240
0.1	0.888	0.018	0.887	0.019	0.987	0.181	0.985	0.185
±S			0.0062	0.0112				
±S*(%)			5.8170	4.8179				

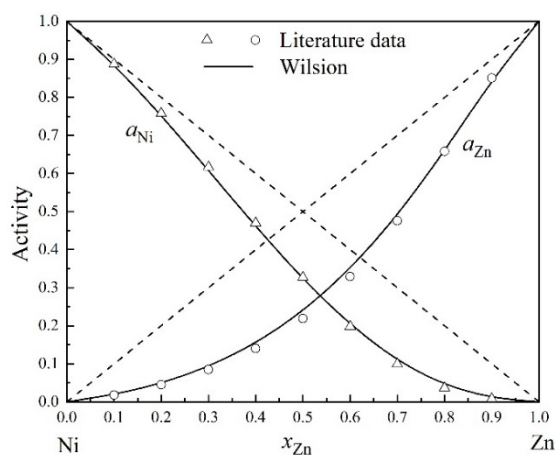


图 1 Zn–Ni 合金组元活度 Wilson 方程计算值与实验值对比

Fig.1 Comparison between calculated and experimental values of activity of Zn–Ni alloy components by

Wilson equation

为此, 本文采用 Wilson 方程计算 Zn-Ni 合金体系的 VLE 数据, 并绘制 VLE 相图 (T - x - y 相图), 具体计算步骤如图 2 所示。Zn 和 Ni 的饱和蒸气压可以根据表 8 所示的饱和蒸气压方程及相关参数计算得到。根据图 2 所示的流程即可计算得到 Zn-Ni 二元合金体系的 VLE 数据。采用 VLE 计算数据绘制了 VLE 相图, 如图 3 所示。

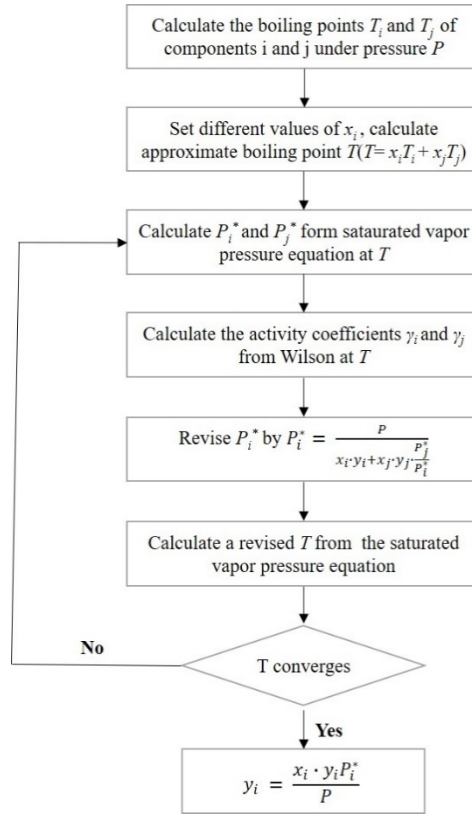


图 2 计算 Zn-Ni 二元合金体系 T - x - y 相图的流程图

Fig.2 Flowchart of calculation T - x - y phase diagram of Zn-Ni binary alloy system

表 8 Zn-Ni 合金的蒸气压相关参数^a

Table 8 Related parameters for vapor pressure of Zn - Ni alloy

Element	A	B	C	D	Temperature range, T / K
Zn	-6620	-1.255	0	16.52	692.5–1180
Ni	-22400	-2.01	0	19.07	1726–3005

a: Saturated vapor pressure equation: $\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D$

图 3 (a) 为 Zn-Ni 二元合金实验值与理论预测值对比的 VLE 相图。为了更直观清晰的将理论值与实验值进行比较, 图 3 (b) 和 (c) 分别为图 3 (a) 中 $x_{Zn} = 0.000$ – 0.150 和 $x_{Zn} = 0.980$ – 1.000 两个局部放大部分。由图 4 可知, 随着体系压力的降低, 气、液相线的温度范

围也随之降低,表明低压有利于真空蒸馏分离 Zn-Ni 二元合金。图 3 表明,随着温度的升高,体系压强对合金的分离效果影响小。当蒸馏温度高于 1400 K 时,液相中 Ni 的含量高于 0.990。如图 3 (a) 所示,随着温度的升高,液相中 Ni 的含量增加,若要使液相中的 Ni 含量和气相中的 Zn 含量都高于 0.999,可控制蒸馏温度在 1550 K-1600 K 之间,避免温度过高液相中的 Ni 挥发进入气相中。

此外,杠杆规则可用于气液相平衡相图中预测某一温度条件下挥发物和残留物的物质的量。假设原料中 Zn 的摩尔分数为图 3 (a) 中的 x_M , 相应的蒸馏温度为 1600 K, 体系压力为 5 Pa, 杠杆定律的一条结线分别与 T - x - y 相图中的液相线和气相线交于 P、Q 两点, 见图 3 (a)。当体系达到平衡时, P、Q 两点的成分组成分别为 x_l 和 y_g , 由杠杆定律可得:

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{y_g - x_M}{x_M - x_l} = \frac{|MQ|}{|MP|} \quad (19)$$

式中 n_l 和 n_g 分别为残留物和挥发物的物质的量, $|MQ|$ 和 $|MP|$ 分别是线段 MP 和 MQ 的长度。

$$n = n_l + n_g \quad (20)$$

n 为原料总的物质的量, 联立 (式 19) 和 (式 20), 可得到 n_l 和 n_g 的表达式:

$$n_l = \frac{y_g - x_M}{y_g - x_l} n = \frac{|MQ|}{|PQ|} n \quad (21)$$

$$n_g = \frac{x_M - x_l}{y_g - x_l} n = \frac{|PM|}{|PQ|} n \quad (22)$$

式中 $|PQ|$ 为线段 PQ 的长度。

例如, 在 Zn-Ni 二元合金体系中, 若原料总质量为 100 g, 原料中 Zn 的摩尔分数为 0.8, 则 $x_M = 0.8$, 则: $n = 1.5613$ mol, 在 1600 K、5 Pa 条件下, $x_l = 2.3197 \times 10^{-4}$, $y_g = 0.9906$, 将其带入 (式 21) 和 (式 22) 可得: $n_l = 0.3005$ mol; $n_g = 1.2608$ mol。

由图 3 知, 实验值随温度的变化趋势与 T - x - y 相图变化趋势一致, 但仍存在一定的偏差。由局部放大图 3 (b) 和 (c) 可知, 气相中 Zn 含量的实验值与理论值比较吻合, 说明 Wilson 模型在气液相平衡预测中是可靠的。如图 3 (b) 所示, 当温度低于 1323 K 时, 实验值与 Wilson 理论计算值存在一定的偏差, 偏差可能来自以下方面: 1) 气液平衡 (VLE) 测定的实验条件无法达到理想平衡状态; 2) 与化工领域 VLE 测定不同, 合金体系 VLE 测定需要在高温、低压条件下进行, 目前还未找到理想的装置测定合金体系的气液平衡, 只能采用真

空蒸馏装置测定合金体系的 VLE。另外，由于金属蒸气冷凝后，无法回流到液相，测定过程液相成分会发生一定的变化，所以导致液相偏差较大；3) VLE 测定过程的质量损失也会带来一些误差。

气液平衡计算步骤是首先采用 Wilson 方程计算活度，与实验值进行对比，如果偏差在允许范围内，然后接着计算 VLE。从表 7 和图 1 可靠出，采用 Wilson 方程计算 Ni-Zn 合金体系的活度是可靠的，因为平均相对偏差仅分别为 5.8170 %和 4.8179 %。当然，在计算 VLE 过程中，本研究做了一些假设确实会带来一定的误差。

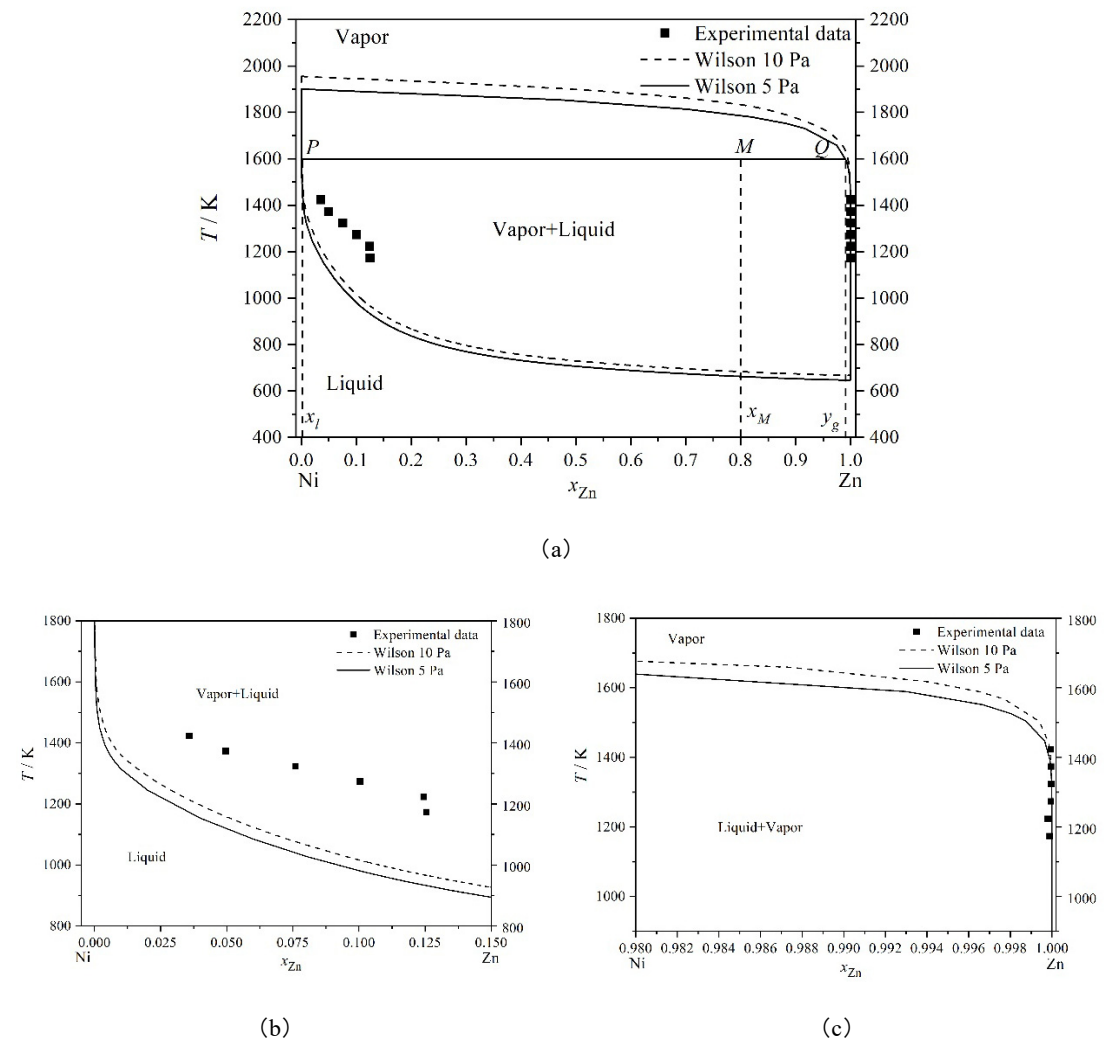


图 3 5-10 Pa 条件下 Zn-Ni 体系的 T - x - y 相图

Fig.3 T - x - y phase diagram of Zn-Ni system at 5-10 Pa

4 结论

1) 在系统压力为 5–10 Pa、温度为 1173 K–1423 K 条件下, 用真空蒸馏法对 Zn–Ni 二元合金体系进行分离提纯实验, 实验结果表明: 随着温度的升高, 挥发物(气相)中 Zn 的含量逐渐减少, 残留物(液相)中的 Ni 含量逐渐升高, 最高含量为 96.05 wt % (此时 Ni 的摩尔分数为 0.9644), 说明真空蒸馏可有效分离 Zn–Ni 合金。

2) 采用 Wilson 方程计算了 Zn–Ni 二元合金组元的活度, Wilson 方程的平均绝对偏差分别为 0.0062 和 0.0112, 平均相对偏差分别为 5.8170 %和 4.8179 %, 表明采用 Wilson 方程计算锌基二元合金组元活度的是可靠的。

3) 采用 Wilson 方程计算了 Zn–Ni 二元合金的 VLE 数据, 与 VLE 实验数据相比较, 结果表明: 实验值与计算值在误差范围内能够吻合。表明采用 Wilson 方程计算锌基合金体系的 VLE 数据是可靠的。基于 VLE 相图, 结合所需产品的纯度可选择最佳的真空蒸馏工艺参数。

4) 本研究将实验与理论相结合, 不仅验证了气液相平衡相图用于指导真空蒸馏分离合金的可行性, 同时也为有关锌基合金气液相平衡研究提供可靠的实验数据。

参考文献

- [1] 张颖杰, 赵江涛, 王永. 锌镍合金与锌电镀工艺在生产中的应用对比[J]. 科协论坛(下半月), 2010(12): 41–42.
ZHANG Ying-jie, ZHAO Jiang-tao, WANG Yong. Application comparison of zinc-nickel alloy and zinc electroplating process in production[J]. Science Association Forum (second half of the month), 2010(12): 41–42.
- [2] 王江林, 徐学良, 丁青青, 朱军平, 马永泉, 赵磊, 刘孝伟. 锌镍电池在储能技术领域中的应用及展望[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(03): 506–511.
WANG Jiang-lin, XU Xue-liang, DING Qing-qing, ZHU Jun-ping, MA Yong-quan, ZHAO Lei, LIU Xiao-wei. Application and prospect of zinc nickel battery in energy storage technology[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(03): 506–511.
- [3] 陈康, 郭崇武, 彭超艺, 冯绿霞. 以镀锌镍合金和化学镀镍作底层的锌合金压铸件镀金工艺[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(11): 701–702.
CHEN Kang, GUO Chong-wu, PENG Chao-yi, FENG Lu-xia. Process for gold plating on zinc alloy die

castings pre-plated with zinc-nickel alloy coating and electroless nickel coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2020, 39(11): 701—702.

- [4] 金忠, 张恩玉, 鲁兴武. 湿法炼锌过程伴生稀有金属钴的高值化回收技术研究及应用[Z]. 甘肃省, 西北矿冶研究院, 2019-09-20.

JIN Zhong, ZHANG En-yu, LU Xing-wu. Research and application of high-value recovery technology of rare metal cobalt associated with hydrometallurgy of zinc[Z]. Gansu Province, Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, 2019-09-20.

- [5] 戴永年. 铅锡合金(焊锡)真空蒸馏[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 1979(04): 14—21.

DAI Yong-nian. Vacuum distillation of lead-tin alloy (solder)[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 1979(04): 14—21.

- [6] 李一夫, 王安祥, 杨斌, 戴永年, 刘大春, 毛金龙. 粗锡真空蒸馏精炼的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2015, 35(03): 334—337.

LI Yi-fu, WANG An-xiang, YANG Bin, DAI Yong-nian, LIE Da-chun, MAO Jin-long. Study on vacuum distillation of crude Tin[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2015, 35(03): 334—337.

- [7] 孔祥峰, 杨斌, 熊恒, 燕春培, 聂博, 闫华龙, 徐宝强, 刘大春. 粗铅真空蒸馏脱除铜锡的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2014, 34(05): 522—527.

KONG Xiang-feng, YANG Bin, XIONG Heng, YAN Chun-pei, NIE Bo, YAN Hua-long, XU Bao-qiang, LIU Da-chun. Removal of Copper and Tin from Crude Lead by Vacuum Distillation[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(05): 522—527

- [8] 王林, 刘大春, 杨斌, 李学鹏, 徐宝强. 真空蒸馏法提纯粗镍的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(003):283—287.

WANG Lin, LIU Da-chun, YANG Bin, LI Xue-peng, XU Bao-qiang. Purification of Crude Nickel by Vacuum Distillation[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2010, 30(003):283—287.

- [9] 李亮, 刘大春, 杨斌, 徐宝强, 戴永年, 周厚军. 含银铅锑多元合金真空蒸馏的元素挥发行为[J]. *中南大学学报:自然科学版*, 2012(07):2489—2494.

LI Liang, LIU Da-chun, YANG Bin, XU Bao-qiang, DAI Yong-nian, ZHOU Hou-jun. Volatilization behavior of metals from silver-contained lead-antimony multi-component alloys by vacuum distillation[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012(07):2489—2494.

- [10] 韩龙, 杨斌, 杨部正, 戴永年, 刘大春, 徐宝强. 热镀锌渣真空蒸馏回收金属锌的研究[A]. *中国真空学会.中国真空学会 2008 年学术年会论文摘要集*[C]. 中国真空学会: 中国真空学会, 2008: 1.

- HAN Long, YANG Bin, YANG Bu-zheng, DAI Yong-nian, LIU Da-chun, XU Bao-qiang,. Study on recovering metal zine form the hot galvanizing scrap by vacuum distillation[A]. China Vacuum Society. Abstracts of the 2008 Annual Conference of China Vacuum Society[C]. Chinese Vacuum Society: Chinese Vacuum Society, 2008: 1.
- [11] JIA G B, YANG B, LIU D C. Deeply removing lead from Pb–Sn alloy with vacuum distillation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(06): 1822-1831.
- [12] KONG X F, YANG B, XIONG H, et al. Removal of impurities from crude lead with high impurities by vacuum distillation and its analysis[J]. Vacuum, 2014, 105: 17–20.
- [13] WANG A X, LI Y F, YANG B, XU B Q, KONG L X, LIU D C. Process optimization for vacuum distillation of Sn-Sb alloy by response surface methodology[J]. Vacuum, 2014, 109: 127–134.
- [14] KONG L X, YANG B, LI Y F, XU B Q, LIU D C, JIA G B. Application of MIVM for Pb-Sn system in vacuum distillation[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(6):1649–1656.
- [15] REN Jia-qi. Study on gas-liquid equilibrium of zinc-based binary alloy systems[D]. Kunming University of Science and Technology, China, 2020.
- [16] KONG L X., XU J J, XU B Q, XU S, YANG B, ZHOU Y Z, LI Y F, LIU D C. Vapor-liquid phase equilibria of binary tin-antimony system in vacuum distillation: experimental investigation and calculation[J]. Fluid Phase Equilibria 415 (2016) 176–183.
- [17] WILSON, GRANT M. A new expression for the excess free energy of mixing[J]. Journal of the American Chemical Society, 1964, 86(2): 127–130.
- [18] SILVERMAN N, TASSIONS D. Prediction of multicomponent vapor-liquid equilibrium with the Wilson equation: effect of the minimization function and of the quality of binary data[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development, 1984, 23(3): 586–589.
- [19] PREDEL B. Ni-Zn (Nickel-Zinc) [M]. Springer Berlin Heidelberg, 1998.

Research on vapor-liquid equilibrium of Zn–Ni binary alloy in vacuum distillation

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

(1. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming

University of Science and Technology, Kunming 650093, PR China;

3. Key Laboratory of Vacuum Metallurgy for Non-ferrous

Metal of Yunnan Province, Kunming 650093, China;

4. State Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Clean

Utilization in Yunnan Province, Kunming 650093, PR China)

Abstract: Under the conditions of system pressure of 5-10 Pa and temperature of 1173 K–1423 K, the vacuum distillation experiments of zinc-nickel (Zn–Ni) binary alloy were carried out. The results showed that the Ni content in the liquid phase increased from 18.21 wt pct to 96.05 wt pct at 1423 K and the Zn content in the vapor phase increased from 0 to 99.9966 wt pct. The experimental data of the vapor-liquid equilibrium (VLE) of the Zn–Ni binary alloy in vacuum distillation were obtained through experiments. The Wilson equation is used to predict the activity of the components of Zn–Ni binary alloy, the average absolute deviations are 0.0062 and 0.0112, and the average relative deviations are 5.8170% and 4.8179%. Based on VLE theory, the VLE data of Zn–Ni alloy were calculated using Wilson equation, and VLE phase diagram was drawn. The comparison between calculated values and experimental VLE data shows that the calculated values are in good agreement with the experimental data, which indicates that the prediction of VLE data of Zn-based alloys by Wilson equation is reliable. The results of this study not only verify the feasibility of the Wilson equation thermodynamic model in predicting the use of VLE data to guide the vacuum distillation separation of alloys, but also enrich the thermodynamic data of zinc-based alloys and provide a reliable theoretical basis and guidance for the practice of vacuum separation of non-ferrous metals.

Key words: Zn–Ni alloy; vapor-liquid equilibrium; Wilson equation; vacuum distillation; activity

Fund Project: Project(2019FD037) supported by Basic Research of Yunnan Province; Project(KKKP201752023) supported by Kong Lingxin High-level Talent Platform Construction in 2017;

Project(NO.110014078334) supported by Yang Bin Technology Leading Talent Training;

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