

改进的 MIVM 在 Cd-Cu-Zn 合金的活度计算和气液平衡研究

邢宇博¹, 董 鹏^{1*}, 张英杰¹, 周忠仁¹, 刘刚刚²

(1. 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 湖南株冶有色金属有限公司, 湖南 衡阳 421000)

[摘要] 在湿法炼锌的冶炼过程中, 通过锌粉置换硫酸锌溶液中的铜和镉, 采用真空蒸馏技术综合回收利用高镉渣是一项重要的工艺。本文采用改进的分子相互作用体积模型(M-MIVM)对 Cd-Cu-Zn 合金的活度进行了预测, 并以此为基础, 预测了 Cd-Cu-Zn 合金在真空蒸馏过程中的气液平衡。结果表明, 在二元合金中的活度实验值与模型计算值比较中, M-MIVM 的总平均标准偏差 0.003 7, 相较于传统的局部组成模型有更好的精确度和稳定性。本文研究可为高纯镉的生产以及粗镉的综合回收利用提供较为准确的基础热力学数据; 同时, 也为预测真空蒸馏的气液相平衡计算提供理论基础。

[关键词] Cd-Cu-Zn 合金; M-MIVM; 活度; 热力学; 真空蒸馏; 气液平衡

[中图分类号] TG115.3 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2023)01-0090-13

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.013

0 前言

全球镉储量总量为 50 万吨, 我国镉储量 9.2 万吨, 占全球镉总量的 18.4%^[1]; 2016 年全球镉产量 2.5 万吨^[2], 我国镉产量达 0.82 万吨, 约占全球总量的 1/3。目前, 我国是全球最大的镉消费国和进口国之一, 尤其是国内现有生产高纯镉的企业很少, 远不能满足未来高纯镉的市场需求。

高纯镉作为一种战略性的电子材料, 主要用于制备 CdTe、CdHgTe、CdZnTe、CdS、CdSe 等半导体, 这些半导体在光伏太阳能电池以及国防和航

空航天领域的荧光和热电制冷器等领域得到广泛应用。尤其太阳能光伏发电作为一种新兴的可再生能源备受政府、企业和公众的青睐^[3]。其中碲化镉薄膜太阳能电池因其光电转化率高、生产过程简单、成本低, 在市场上的占有率逐年增高^[4]。目前, 我国已能生产大面积的碲化镉薄膜电池, 但作为生产碲化镉薄膜的基础原材料高纯镉是非常稀缺的。因此, 开发高纯镉制备技术对打破西方的技术封锁, 提升我国薄膜太阳能电池行业竞争力意义重大。

随着高品位矿石的枯竭, 综合回收利用金属冶炼中的低品位金属, 不仅可以缓解资源紧张, 也能够最大限度的减轻环境压力, 对企业的良性发展具有重要意义。真空蒸馏在分离合金中各种元素有金属回收率高、回收金属中杂质低、流程简化、环保好、运行成本低等优点, 已经在有色金属合金分离中获得了广泛的应用^[5-8]。如株冶厂炼锌过程中的高镉渣, 通过真空蒸馏获得高纯镉这一工艺, 不仅解决了镉渣堆放困难, 也有巨大的经济效益。

传统的局部组成模型对混合偏差体系的活度拟合能力较差。本文采用改进的 MIVM, 结合真空蒸馏理论, 预测了 Cd-Cu-Zn 合金体系的气液平衡。

[收稿日期] 2022-09-26

[作者简介] 邢宇博(1991—), 男, 山西临汾人, 博士, 研究方向为废旧锂离子电池回收及其功能化应用。

[通信作者] 董鹏(1980—), 男, 黑龙江鹤岗人, 教授, 工学博士, 研究方向为锂离子电池材料及回收利用, 学术专长涉及冶金物理化学、锂离子电池材料、固废资源化等方面。

[基金项目] 国家自然科学基金(52204312); 云南省基础研究重点项目(202101AS070020)

[引用格式] 邢宇博, 董鹏, 张英杰, 等. 改进的 MIVM 在 Cd-Cu-Zn 合金的活度计算和气液平衡研究[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 90-102.

研究内容不仅为 Cd-Cu-Zn 合金的真空蒸馏提供基础热力学数据,同时能够为超高纯镉的制备提供理论指导。

1 热力学模型介绍

1.1 Wilson 方程^[9]

对于 m 组元的熔体,体系吉布斯自由能和组元 k 的活度系数表达式分别为:

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^m x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (1)$$

$$\ln \gamma_k = - \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (2)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \text{ and}$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp \left(- \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (3)$$

R 、 T 分别为气体常数和热力学绝对温度; x_i 与 x_j 为组元 i 、 j 的摩尔分数; v_i 和 v_j 是纯组元 i 、 j 的摩尔液体体积;在适中的温度范围内,分子间相互作用能的特征能差可以认为与温度无关。

1.2 NRTL^[10]

对于 m 组元的熔体,吉布斯自由能和组元 k 的活度系数表达式分别为:

$$\ln \gamma_k = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (4)$$

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ij})/RT \text{ and}$$

$$G_{ji} = \exp \left(- \alpha_{ji} \tau_{ji} \right) \quad (5)$$

R 、 T 分别为气体常数和热力学绝对温度; x_j 、 x_i 和 x_r 是组元 j 、 l 和 r 的摩尔分数; g_{i-j} 是 i - j 分子间的相互作用能量参数; α_{ij} 与混合物的随机性有关。

1.3 MIVM^[11]

对于多组分混合物,其摩尔超额吉布斯自由能 G_m^E 和组元 i 活度系数的自然对数值表达式分别为:

$$\frac{G_m^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{V_{mi}}{\sum_{j=1}^n x_j V_{mj} B_{ji}} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^n x_j B_{ji} \ln B_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k B_{ki}} \right) \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \left(\frac{V_{mi}}{\sum_{j=1}^n x_j V_{mj} B_{ji}} \right) - \sum_{k=1}^n \frac{x_k V_{mi} B_{ik}}{\sum_{j=1}^n x_j V_{mj} B_{jk}} - \frac{1}{2} \left[\frac{Z_i \sum_{j=1}^n x_j B_{ji} \ln B_{ji}}{\sum_{l=1}^n x_l B_{li}} + \sum_{j=1}^n \frac{Z_j x_j B_{ij}}{\sum_{l=1}^n x_l B_{lj}} \times \left(\ln B_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n x_l B_{lj} \ln B_{lj}}{\sum_{l=1}^n x_l B_{lj}} \right) \right] \quad (7)$$

R 、 T 分别为气体常数和热力学绝对温度; x_i 、 x_j 、 x_k 、 x_l 和 x_t 为组元 i 、 j 、 k 等的摩尔分数; V_{mi} 和 V_{mj} 为组元 i 和 j 在待求体系温度下的摩尔体积; B_{ij} 和 B_{ji} 为分子对位能相互作用参数; Z_i 是分子 i 的第一配位层的配位数。

1.4 M-MIVM^[12]

M-MIVM 继续沿用 MIVM 液体混合物的构型分配函数,通过引入 Scatchard-Hildebrand 理论假设实现参数分离。

对于多组分混合物,其摩尔超额吉布斯自由能 G_m^E 表达式为:

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^C x_i \ln \left(\sum_{j=1}^C x_j \frac{V_{mj} B_{ji}}{V_{mi}} \right) + \sum_{j>i}^C \sum_{i=1}^{C-1} x_i x_j \left[\frac{A_{ji}}{\sum_{l=1}^C x_l \frac{V_{ml} B_{li}}{V_{mi}}} + \frac{A_{ij}}{\sum_{l=1}^C x_l \frac{V_{ml} B_{lj}}{V_{mj}}} \right] \quad (8)$$

上式中: V_{mt} ($t=i, j$ 和 l) 为组分 t 的摩尔体积, x_t ($t=i, j$ 和 l) 为组分 t 的摩尔分数, A_{ij} 和 A_{ji} 为能量参数, B_{ij} 和 B_{ji} 分别为分子对 ij 和 ji 的体积参数。

在这里,我们将 P_{ji} 定义为分子 j 出现在中心分子 i 的第一配位层中的概率。此外,我们假设体积参数与温度有关,其与温度的关系如下所示:

$$B_{ji} = P_{ji}/P_{ii} \text{ and } B_{ij} = P_{ij}/P_{jj} \quad (9)$$

在上式中, $T_1 \ln B_{ji}^{T_1} = T_2 \ln B_{ji}^{T_2}$, $B_{ji}^{T_1}$ 和 $B_{ji}^{T_2}$ 分别是温度 T_1 和 T_2 下的参数。

A_{ij} 和 A_{ji} 在分子间相互作用弱的系统中与温度无关,但在强负偏差系统中,由于该系统中的分子间相互作用强,它们将与温度相关。异种分子具有很强的吸引力,限制了分子的自由度,需要在不同温度下进行参数转换。

$$A'_{ij} = T/T' A_{ij} \quad (10)$$

A_{ij} 和 A'_{ij} 分别是在温度 T_1 和 T_2 的参数。

多组分体系中任一组分 i 的活度系数的自然对数值可表示为:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & -\ln \left(\sum_{j=1}^C x_j D_{ji} \right) - \\ & \sum_{j=1}^C \frac{x_j}{\sum_{l=1}^C x_l D_{lj}} \left[D_{ij} - \sum_{l=1}^C x_l D_{lj} \right] + \\ & \sum_{j \neq i}^C x_j \left[\frac{A_{ji}}{\sum_{l=1}^C x_l D_{li}} + \frac{A_{ij}}{\sum_{l=1}^C x_l D_{lj}} \right] - \\ & \sum_{k>1}^C \sum_{j=1}^{C-1} x_j x_k \left[\frac{A_{kj}}{\sum_{l=1}^C x_l D_{lj}} + \frac{A_{jk}}{\sum_{l=1}^C x_l D_{lk}} \right] - \end{aligned}$$

$$\sum_{k>j}^C \sum_{j=1}^{C-1} x_j x_k \left[\frac{A_{kj} \left(D_{ij} - \sum_{l=1}^C x_l D_{lj} \right)}{\left(\sum_{l=1}^C x_l D_{lj} \right)^2} + \frac{A_{jk} \left(D_{ik} - \sum_{l=1}^C x_l D_{lk} \right)}{\left(\sum_{l=1}^C x_l D_{lk} \right)^2} \right] \quad (11)$$

在这个表达式中, $D_{ji} = B_{ji} V_{mj} / V_{mi}$ 。

我们通过计算实验值和预测值的标准差 s_i 和平均相对误差 S_i 来评价结果。

$$\begin{aligned} s_i = & \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (a_{i,\text{exp}} - a_{i,\text{pre}})^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \\ S_i = & \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{a_{i,\text{exp}} - a_{i,\text{pre}}}{a_{i,\text{exp}}} \right| \quad (12) \end{aligned}$$

其中 $a_{i,\text{exp}}$ 和 $a_{i,\text{pre}}$ 分别为组分 i 的实验活度值和预测活度值, n 为实验值的个数。

M-MIVM 和 MIVM 计算所需的纯金属参数见表 1。

表 1 纯物质组元的相关参数^[13]

| 金属 i | T_m/K | $V_{m1}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta H_{m1}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $r_{m1}/(10^{-8} \text{ cm})$ | $r_{0i}/(10^{-8} \text{ cm})$ | b |
|--------|----------------|--|---|-------------------------------|-------------------------------|-----|
| Cd | 594 | 14.06 | 6.40 | 3.14 | 2.72 | 1.5 |
| Cu | 1311 | 7.99 | 13 | 2.56 | 2.15 | 1 |
| Zn | 693 | 9.99 | 7.28 | 2.79 | 2.30 | 1.5 |

2 参数获取

在本节计算中,通过采用最小二乘法,获得各模型的二元系参数。模型拟合参数如表 2 所示。并将 Cd-Cu^[14]、Cd-Zn^[15] 和 Cu-Zn^[15] 的拟合偏差结果列于表 3。体系各模型的活度系数计算值与实验值的比较如图 1 所示。

从表 3 可以看出,在二元合金 Cd-Cu、Cd-Zn 和 Cu-Zn 的活度实验值与拟合值的标准偏差比较中,M-MIVM 相较于传统的局部组成模型 MIVM、Wilson 和 NRTL 有较为明显的优势,这说明 M-MIVM 有更好的稳定性和更高的精确度。结合图 1,我们可以发现,M-MIVM 对活度系数的拟合基本与实验值一致。尤其是在混合偏差明显的 Cd-Cu 合

表 2 二元合金各模型拟合参数结果

| | M-MIVM | | | | MIVM | | Wilson | | NRTL | | |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|---------------|
| | B_{12} | B_{21} | A_{12} | A_{21} | B_{12} | B_{21} | A_{12} | A_{21} | τ_{12} | τ_{21} | α_{12} |
| Cd-Cu | 0.980 2 | 3.315 4 | -0.445 9 | 1.931 6 | 0.404 7 | 1.706 7 | 2.912 4 | 0.101 | 4.434 1 | -2.598 7 | 0.17 |
| Cd-Zn | 1.065 1 | 2.261 2 | 1.692 1 | 1.310 7 | 0.914 4 | 0.865 5 | 0.370 3 | 0.456 | 0.774 | 0.983 2 | 0.45 |
| Cu-Zn | 2.313 | 0.524 1 | 10 | -7.834 7 | 0.448 8 | 1.803 1 | 3.165 6 | 1.535 5 | 0.011 3 | -2.064 5 | 0.17 |

表 3 二元合金的标准偏差 s 和平均相对误差 S

| | M-MIVM | | MIVM | | Wilson | | NRTL | |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | s | $S(\%)$ | s | $S(\%)$ | s | $S(\%)$ | s | $S(\%)$ |
| Cd-Cu | 0.008 2 | 8.77 | 0.016 2 | 9.92 | 0.039 4 | 14.78 | 0.019 6 | 11.52 |
| Cd-Zn | 0.000 4 | 9.12 | 0.005 2 | 9.79 | 0.005 7 | 9.86 | 0.005 9 | 9.83 |
| Cu-Zn | 0.002 6 | 9.96 | 0.010 1 | 11.74 | 0.015 1 | 13.27 | 0.011 9 | 12.22 |
| 总平均 | 0.003 7 | 9.28 | 0.010 5 | 10.49 | 0.020 1 | 12.63 | 0.012 5 | 11.19 |

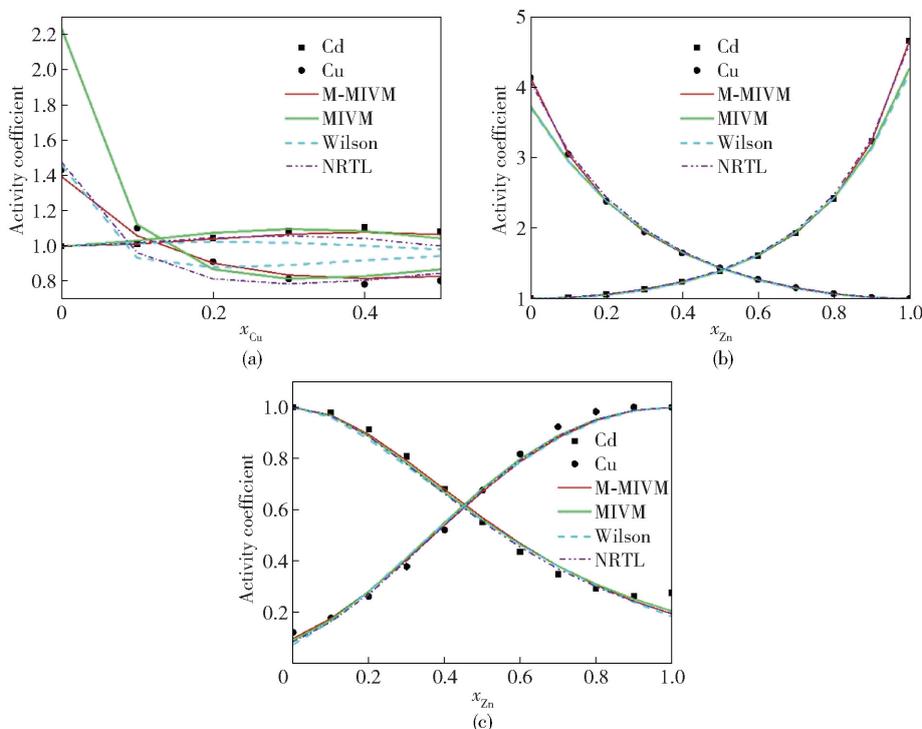


图 1 实验值与模型计算值比较: (a) Cd-Cu; (b) Cd-Zn; (c) Cu-Zn

金中, M-MIVM 优势更为明显。这种优势为 Cd-Cu-Zn 三元合金的活度预测提供了较为可靠的理论参数。

3 Cd-Cu-Zn 合金的活度预测

本节采用 M-MIVM 对 Cd-Cu-Zn 体系在 1400 K 和 1500 K 下的各组元活度系数进行预测。各组元的预测结果如表 4 和图 2 所示。

通过表 4 计算 Cd-Cu-Zn 在 1400 K 和 1500 K 时各组元的活度系数, 我们可以发现, γ_{Cd} 均大于 1, 与理想溶液相比, 呈现正偏差。 γ_{Cu} 则随着 $x_{\text{Cd}}/x_{\text{Cu}}$ 的增大而增大, 基本呈现负偏差。尤其在 Cu 的低浓度端, 有很强的负偏差。 γ_{Zn} 存在正偏差与负偏差。

在 $x_{\text{Cd}}/x_{\text{Cu}}$ 比例高时, 有明显的正偏差行为, 随着 x_{Zn} 的增加而减小; 而在比例较低时, 有明显的负偏差行为, 随着 x_{Zn} 的增加而增大。

从图 2(a) 能够看出, γ_{Cd} 随着温度的升高而增大, 在 $x_{\text{Zn}} = 0.7$, $x_{\text{Cd}}/x_{\text{Cu}} = 1/3$ 时, 出现了明显的极值。图 2(b) 表明, 温度和 $x_{\text{Cd}}/x_{\text{Cu}}$ 的比例对 γ_{Cu} 的影响较小, 而 Zn 的含量则有明显的作用。结合图 2(b) 和图 2(c) 表明, 在 Zn 的低浓度区域, 活度系数受 Cu 的影响较大, 温度不明显, 我们猜测可能是 Cu 和 Zn 形成化合物导致。

为了更直观的展现各组元含量对活度系数的影响, 预测了 Cd-Cu-Zn 合金在 1400 K 下各组元的活度。各组元的等活度曲线图如图 3 所示。

表 4 M-MVM 对 Cd-Cu-Zn 合金在 1 400 K 和 1 500 K 时各组元活度系数的预测

| x_{Cd} | x_{Cu} | x_{Zn} | 1 400 K | | | 1 500 K | | |
|-----------------------|----------|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | | γ_{Cd} | γ_{Cu} | γ_{Zn} | γ_{Cd} | γ_{Cu} | γ_{Zn} |
| $x_{Cd}/x_{Cu} = 3$ | | | | | | | | |
| 0.75 | 0.25 | 0 | 1.033 3 | 1.078 5 | 1.256 7 | 1.030 0 | 1.087 8 | 1.242 7 |
| 0.675 | 0.225 | 0.1 | 1.095 5 | 0.913 0 | 1.206 5 | 1.088 2 | 0.929 9 | 1.195 7 |
| 0.6 | 0.2 | 0.2 | 1.168 2 | 0.772 8 | 1.162 7 | 1.156 3 | 0.794 7 | 1.154 4 |
| 0.525 | 0.175 | 0.3 | 1.253 6 | 0.653 7 | 1.124 7 | 1.236 0 | 0.678 7 | 1.118 5 |
| 0.45 | 0.15 | 0.4 | 1.354 1 | 0.552 6 | 1.092 1 | 1.329 6 | 0.579 1 | 1.087 6 |
| 0.375 | 0.125 | 0.5 | 1.473 3 | 0.466 5 | 1.064 6 | 1.440 1 | 0.493 5 | 1.061 5 |
| 0.3 | 0.1 | 0.6 | 1.615 4 | 0.393 2 | 1.041 9 | 1.571 5 | 0.419 9 | 1.039 9 |
| 0.225 | 0.075 | 0.7 | 1.786 3 | 0.330 8 | 1.024 0 | 1.728 8 | 0.356 7 | 1.022 9 |
| 0.15 | 0.05 | 0.8 | 1.994 0 | 0.277 6 | 1.010 9 | 1.918 9 | 0.302 3 | 1.010 4 |
| 0.075 | 0.025 | 0.9 | 2.249 3 | 0.232 4 | 1.002 8 | 2.151 0 | 0.255 6 | 1.002 7 |
| 0 | 0 | 1 | 2.567 2 | 0.194 0 | 1.000 0 | 2.438 1 | 0.215 5 | 1.000 0 |
| $x_{Cd}/x_{Cu} = 1$ | | | | | | | | |
| 0.5 | 0.5 | 0 | 1.093 6 | 0.973 7 | 0.699 5 | 1.088 9 | 0.985 2 | 0.714 8 |
| 0.45 | 0.45 | 0.1 | 1.238 0 | 0.854 3 | 0.746 1 | 1.224 2 | 0.870 7 | 0.759 4 |
| 0.4 | 0.4 | 0.2 | 1.390 7 | 0.744 9 | 0.791 2 | 1.366 3 | 0.765 1 | 0.802 5 |
| 0.35 | 0.35 | 0.3 | 1.549 6 | 0.645 4 | 0.834 0 | 1.513 3 | 0.668 3 | 0.843 3 |
| 0.3 | 0.3 | 0.4 | 1.712 4 | 0.555 5 | 0.873 7 | 1.663 0 | 0.580 2 | 0.880 9 |
| 0.25 | 0.25 | 0.5 | 1.875 9 | 0.474 9 | 0.909 5 | 1.812 6 | 0.500 5 | 0.914 7 |
| 0.2 | 0.2 | 0.6 | 2.036 6 | 0.403 1 | 0.940 3 | 1.958 9 | 0.428 9 | 0.943 9 |
| 0.15 | 0.15 | 0.7 | 2.190 5 | 0.339 6 | 0.965 6 | 2.098 5 | 0.365 0 | 0.967 6 |
| 0.1 | 0.1 | 0.8 | 2.333 3 | 0.284 0 | 0.984 4 | 2.227 5 | 0.308 5 | 0.985 3 |
| 0.05 | 0.05 | 0.9 | 2.460 3 | 0.235 7 | 0.996 0 | 2.342 0 | 0.258 8 | 0.996 3 |
| 0 | 0 | 1 | 2.567 2 | 0.194 0 | 1.000 0 | 2.438 1 | 0.215 5 | 1.000 0 |
| $x_{Cd}/x_{Cu} = 1/3$ | | | | | | | | |
| 0.25 | 0.75 | 0 | 1.082 7 | 0.972 9 | 0.328 8 | 1.091 8 | 0.977 7 | 0.351 4 |
| 0.225 | 0.675 | 0.1 | 1.392 5 | 0.880 3 | 0.414 9 | 1.381 9 | 0.890 1 | 0.437 4 |
| 0.2 | 0.6 | 0.2 | 1.714 7 | 0.783 4 | 0.507 2 | 1.679 0 | 0.798 0 | 0.528 4 |
| 0.175 | 0.525 | 0.3 | 2.027 5 | 0.686 7 | 0.601 8 | 1.963 4 | 0.705 3 | 0.620 6 |
| 0.15 | 0.45 | 0.4 | 2.307 9 | 0.593 5 | 0.694 4 | 2.215 6 | 0.615 1 | 0.710 0 |
| 0.125 | 0.375 | 0.5 | 2.535 4 | 0.506 3 | 0.780 7 | 2.418 2 | 0.529 9 | 0.792 5 |
| 0.1 | 0.3 | 0.6 | 2.694 4 | 0.426 7 | 0.856 4 | 2.558 2 | 0.451 4 | 0.864 6 |
| 0.075 | 0.225 | 0.7 | 2.775 7 | 0.355 6 | 0.918 3 | 2.628 7 | 0.380 5 | 0.923 1 |
| 0.05 | 0.15 | 0.8 | 2.777 5 | 0.293 3 | 0.963 6 | 2.628 4 | 0.317 6 | 0.965 8 |
| 0.025 | 0.075 | 0.9 | 2.704 5 | 0.239 6 | 0.991 0 | 2.561 8 | 0.262 7 | 0.991 5 |
| 0 | 0 | 1 | 2.567 2 | 0.194 0 | 1.000 0 | 2.438 1 | 0.215 5 | 1.000 0 |

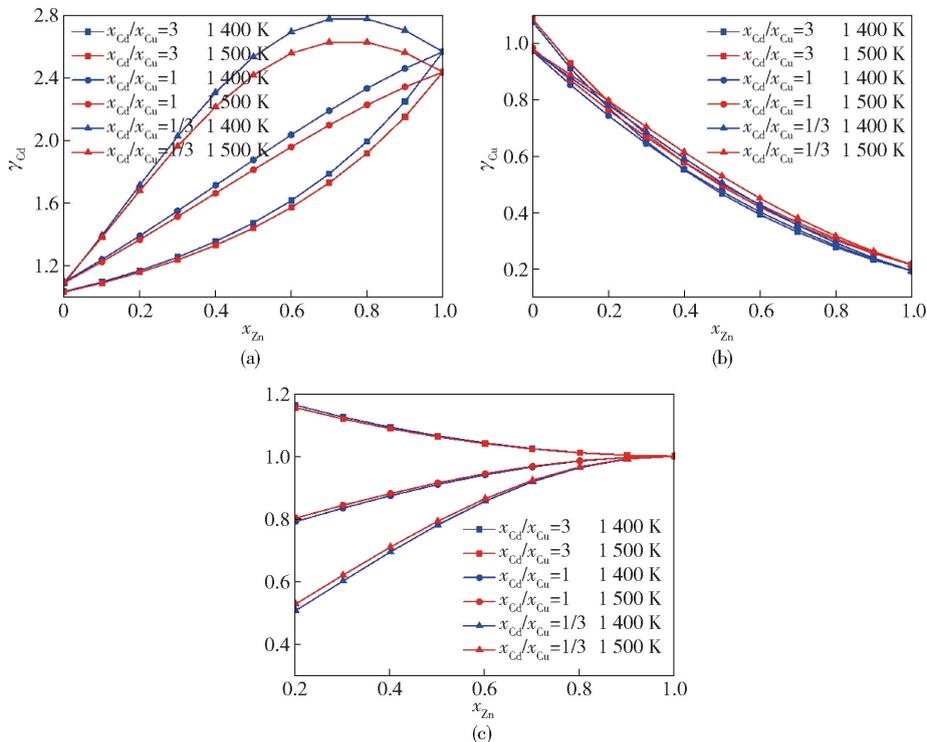


图2 Cd-Cu-Zn 体系中, M-MIVM 对各组元的活度系数预测: (a) γ_{Cd} ; (b) γ_{Cu} ; (c) γ_{Zn}

从图 3(a) 可以看出, 在全浓度范围内, 与理想溶液相比较, 都呈现正偏差。在 Cd 的低浓度时, 正偏差极为明显且活度系数受成分变化明显。图 3(b) 可以看出, 在靠近 Cu-Zn 合金端 Cu 有明显的负偏差行为。图 3(c) 可以看出, Zn 的活度系数变化复杂, 有从正偏差相负偏差转化的过程。

4 气液平衡

在真空蒸馏过程中, 合金组元 i 的蒸气压 P_i 可用下式表示:

$$P_i = P_i^* a_i = P_i^* \gamma_i x_i \quad (13)$$

纯金属的饱和蒸气压 P_i^* 表达式如下:

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

式中 A 、 B 、 C 、 D 为蒸发常数, 列于表 5, 各元素的饱和蒸气压如图 4 所示, 一些手册中亦可找到^[6]。

表 5 Cd、Cu、Zn 在液体中的饱和蒸气压参数

| 元素 i | A | B | C | D |
|--------|---------|--------|-----|--------|
| Cd | -5 819 | -1.257 | 0 | 14.412 |
| Cu | -17 520 | -1.21 | 0 | 15.335 |
| Zn | -6 620 | -1.255 | 0 | 14.465 |

从图 4 可以看出, 随着温度的升高, 各物质的饱和蒸气压相差逐渐减小, 饱和蒸气压大小依次是 Cd、Zn、Cu。Cd 和 Zn 的饱和蒸气压差随温度的升高无明显变化。

在粗金属或合金中, 组分的蒸气压密度为

$$\rho_i = \frac{\gamma_i x_i M_i P_i^*}{RT} \quad (15)$$

比较气相中合金两组分 A 和 B 的含量时:

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{\gamma_A x_A M_A P_A^*}{\gamma_B x_B M_B P_B^*} \quad (16)$$

A - B 合金中含各组分的质量分数分别为 w_A 和 w_B , 换算为摩尔分数 x_A 和 x_B , 可得:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{w_A M_B}{w_B M_A} \text{ 和 } \frac{w_A}{w_B} = \frac{x_A M_A}{x_B M_B} \quad (17)$$

当气相和液相的分子结构相同时, 可得:

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{\gamma_A w_A P_A^*}{\gamma_B w_B P_B^*} \quad (18)$$

令:

$$\frac{\gamma_A P_A^*}{\gamma_B P_B^*} = \beta_A \quad (19)$$

则得:

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \beta_A \frac{w_A}{w_B} \quad (20)$$

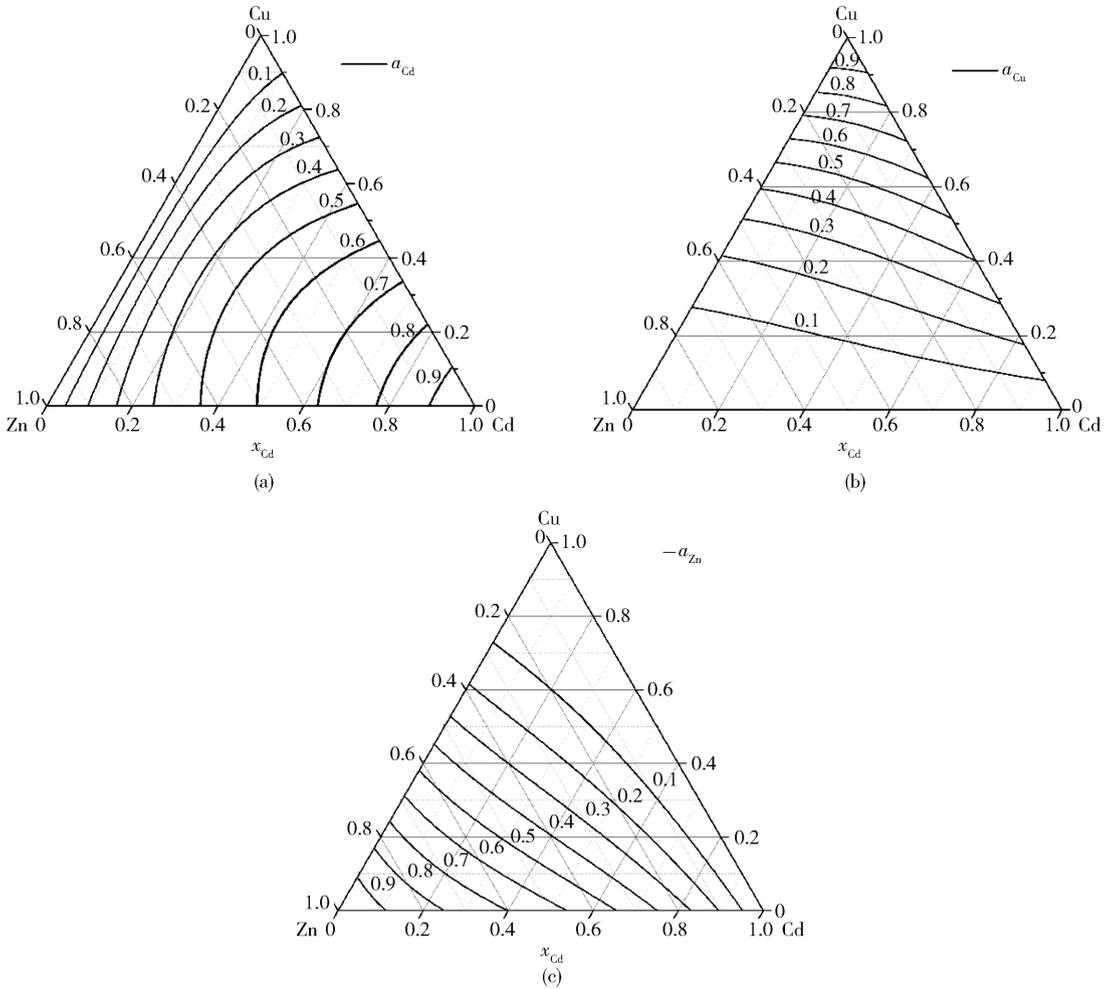


图 3 Cd-Cu-Zn 体系中, M-MIVM 对各组元的等活度预测: (a) a_{Cd} ; (b) a_{Cu} ; (c) a_{Zn}

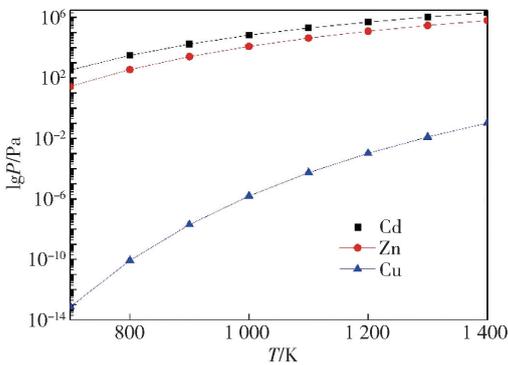


图 4 Cd、Cu、Zn 在不同温度下的饱和蒸气压

此式左边为两组分在气相中的比, 右边为凝聚相中两组分量之比, 为比例系数。β 就成为两相成分差异的判断标准。针对 Cd-Cu-Zn 蒸馏后可能出现的二元残留物 Cd-Zn 二元系, 计算分离系数如图 5 所示, 用以初步判断分离的可行性。

从图 5 可以看出, 在蒸馏温度为 500 K 时, 已经有 β_{Cd} 远大于 1, β_{Cu} 远小于 1, 尤其是在 Zn 的无限稀释溶液处, 分离系数达到最大。大于 600 K 时, 分离系数变化不再明显。在高镉渣中, 锌含量越低, 越有利于得到高纯镉。

4.1 二元系气液平衡

4.1.1 Cd-Cu 和 Cu-Zn

Cd-Cu 和 Cu-Zn 的气液平衡 T-x-y 图如图 6 所示。图 6 表明, Cd-Cu 和 Cu-Zn 合金在较低温度下就可以实现合金彻底分离, Cu 残留在液相中。我们认为, 对于这两种合金来讲, 10 Pa 条件下, 700 K 是合理的。

4.1.2 Cd-Zn

Cd-Zn 的气液平衡 T-x-y 图和 P-x-y 如图 7 所示。表 6 是 Cd-Zn 合金在 Zn 含量低于 0.001 时, 分别在 550 K 和 600 K 时的气液平衡数据。

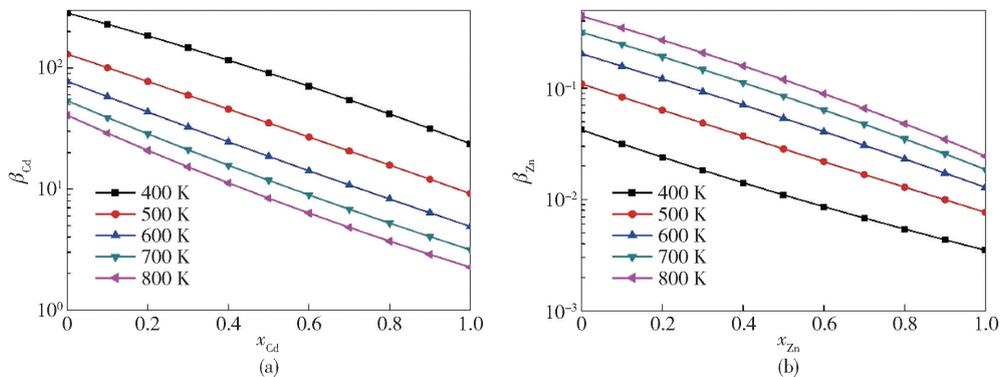
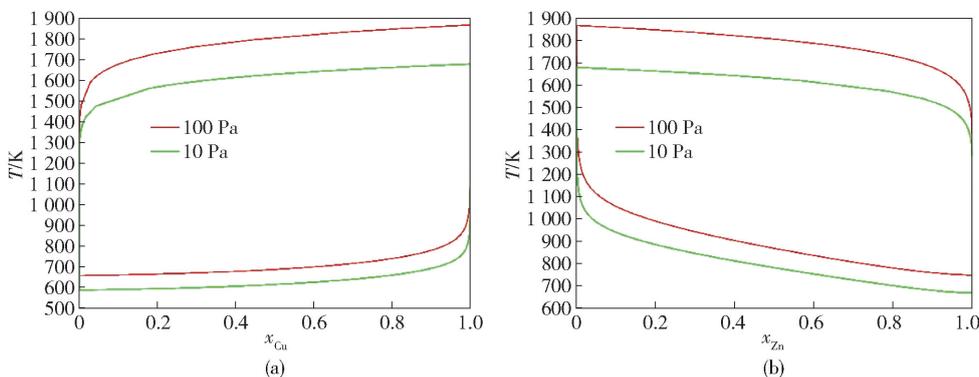
图 5 Cd-Zn 合金的分离系数: (a) β_{Cd} ; (b) β_{Zn} 

图 6 T-x-y 气-液平衡相图: (a) Cd-Cu; (b) Cu-Zn

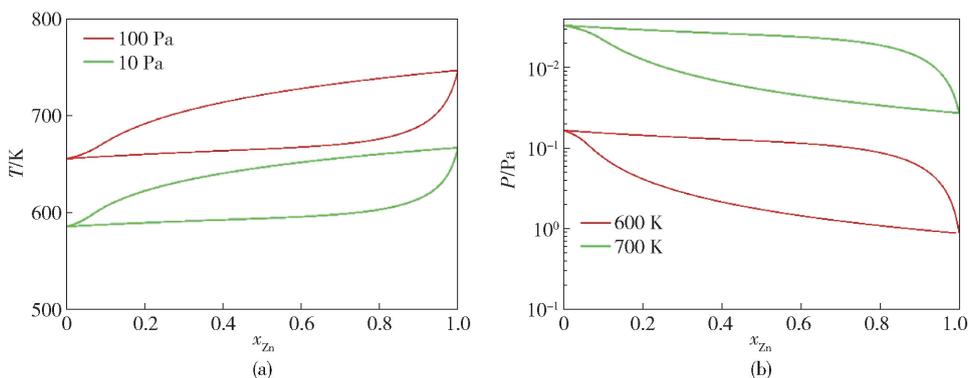


图 7 Cd-Zn 的气-液平衡相图: (a) T-x-y; (b) P-x-y

从表 6 可以看出,在 550 K 和 2.5 Pa、600 K 和 16 Pa 时,在 Cd-Zn 合金中 Zn 含量较少时,很容易实现高纯镉的制备。随着锌含量的增加,精馏镉的纯度逐渐降低。在 600 K 的条件下,气相中的锌含量仅有液相时的 0.2,有明显的提纯效果。

4.2 Cd-Cu-Zn 合金的气液平衡

Cd-Cu-Zn 合金在 1 Pa、10 Pa、100 Pa 下的气液平衡分别如表 7、表 8、表 9 所示。表 10 计算了 3 Pa 条件下 Cd-Cu-Zn 合金高镉溶液的液相和气相中

各组元的质量百分数。

综合比较表 7 ~ 表 10,在 Cd-Cu-Zn 合金的真空蒸馏过程中,Cu 全部残留在液相中,气相中主要以 Cd-Zn 合金为主。如果粗镉中含有较多的 Zn,则一次蒸馏很难实现高纯镉的生产。而锌含量较低时,一次蒸馏就可以得到 99.95% 以上的精镉。结合图 7 和表 6 中 Cd-Zn 的精馏,很容易实现 99.995% 以上的高纯镉。

表 6 Cd-Zn 合金分别在 550 K 和 600 K 时的气液平衡

| x_2 | γ_2 | P | w_{l2} | w_{g2} | w_{l1} | w_{g1} | w_{g2}/w_{l2} |
|---------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| 550K | | | | | | | |
| 0.000 1 | 0.000 02 | 2.439 6 | 0.000 06 | 0.000 01 | 0.999 94 | 0.999 99 | 0.15 |
| 0.000 2 | 0.000 03 | 2.439 4 | 0.000 12 | 0.000 02 | 0.999 88 | 0.999 98 | 0.15 |
| 0.000 3 | 0.000 05 | 2.439 2 | 0.000 17 | 0.000 03 | 0.999 83 | 0.999 97 | 0.15 |
| 0.000 4 | 0.000 06 | 2.439 0 | 0.000 23 | 0.000 04 | 0.999 77 | 0.999 96 | 0.15 |
| 0.000 5 | 0.000 08 | 2.438 8 | 0.000 29 | 0.000 04 | 0.999 71 | 0.999 96 | 0.15 |
| 0.000 6 | 0.000 09 | 2.438 6 | 0.000 35 | 0.000 05 | 0.999 65 | 0.999 95 | 0.15 |
| 0.000 7 | 0.000 11 | 2.438 4 | 0.000 41 | 0.000 06 | 0.999 59 | 0.999 94 | 0.15 |
| 0.000 8 | 0.000 12 | 2.438 2 | 0.000 47 | 0.000 07 | 0.999 53 | 0.999 93 | 0.15 |
| 0.000 9 | 0.000 14 | 2.438 0 | 0.000 52 | 0.000 08 | 0.999 48 | 0.999 92 | 0.15 |
| 0.001 | 0.000 15 | 2.437 8 | 0.000 58 | 0.000 09 | 0.999 42 | 0.999 91 | 0.15 |
| 600K | | | | | | | |
| 0.000 1 | 0.000 02 | 16.653 1 | 0.000 06 | 0.000 01 | 0.999 94 | 0.999 99 | 0.20 |
| 0.000 2 | 0.000 04 | 16.651 8 | 0.000 12 | 0.000 02 | 0.999 88 | 0.999 98 | 0.20 |
| 0.000 3 | 0.000 06 | 16.650 5 | 0.000 17 | 0.000 04 | 0.999 83 | 0.999 96 | 0.20 |
| 0.000 4 | 0.000 08 | 16.649 2 | 0.000 23 | 0.000 05 | 0.999 77 | 0.999 95 | 0.20 |
| 0.000 5 | 0.000 10 | 16.647 8 | 0.000 29 | 0.000 06 | 0.999 71 | 0.999 94 | 0.20 |
| 0.000 6 | 0.000 12 | 16.646 5 | 0.000 35 | 0.000 07 | 0.999 65 | 0.999 93 | 0.20 |
| 0.000 7 | 0.000 14 | 16.645 2 | 0.000 41 | 0.000 08 | 0.999 59 | 0.999 92 | 0.20 |
| 0.000 8 | 0.000 16 | 16.643 9 | 0.000 47 | 0.000 09 | 0.999 53 | 0.999 91 | 0.20 |
| 0.000 9 | 0.000 18 | 16.642 5 | 0.000 52 | 0.000 11 | 0.999 48 | 0.999 89 | 0.20 |
| 0.001 | 0.000 20 | 16.641 2 | 0.000 58 | 0.000 12 | 0.999 42 | 0.999 88 | 0.20 |

表 7 1 Pa 下, Cd-Cu-Zn 体系的气液平衡预测

| 液相 | | | 气相 | | | T/K |
|----------|----------|----------|-----------|------------|-----------|-------|
| x_{Cd} | x_{Cu} | x_{Zn} | y_{Cd} | y_{Cu} | y_{Zn} | |
| 0.1 | 0.8 | 0.1 | 0.971 455 | 1.02E - 21 | 0.028 545 | 500 |
| 0.1 | 0.7 | 0.2 | 0.951 648 | 1.91E - 22 | 0.048 352 | 491.3 |
| 0.1 | 0.6 | 0.3 | 0.936 714 | 4.71E - 23 | 0.063 286 | 484.9 |
| 0.1 | 0.5 | 0.4 | 0.924 912 | 1.32E - 23 | 0.075 088 | 479.5 |
| 0.1 | 0.4 | 0.5 | 0.915 18 | 4.45E - 24 | 0.084 82 | 475.8 |
| 0.1 | 0.3 | 0.6 | 0.907 344 | 1.54E - 24 | 0.092 656 | 472.6 |
| 0.1 | 0.2 | 0.7 | 0.901 198 | 5.45E - 25 | 0.098 802 | 470.4 |
| 0.1 | 0.1 | 0.8 | 0.897 155 | 1.49E - 25 | 0.102 845 | 468.3 |
| 0.2 | 0.7 | 0.1 | 0.982 316 | 5.83E - 23 | 0.017 684 | 484.2 |

续表 7

| 液相 | | | 气相 | | | T/K |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| x_{Cd} | x_{Cu} | x_{Zn} | y_{Cd} | y_{Cu} | y_{Zn} | |
| 0.2 | 0.6 | 0.2 | 0.969 606 | 1.4E-23 | 0.030 394 | 477.7 |
| 0.2 | 0.5 | 0.3 | 0.960 054 | 4.09E-24 | 0.039 946 | 472.9 |
| 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.952 817 | 1.28E-24 | 0.047 183 | 468.8 |
| 0.2 | 0.3 | 0.5 | 0.947 344 | 4.52E-25 | 0.052 656 | 466 |
| 0.2 | 0.2 | 0.6 | 0.943 659 | 1.45E-25 | 0.056 341 | 463.3 |
| 0.2 | 0.1 | 0.7 | 0.941 647 | 3.89E-26 | 0.058 353 | 461.4 |
| 0.3 | 0.6 | 0.1 | 0.986 599 | 6.84E-24 | 0.013 401 | 473.5 |
| 0.3 | 0.5 | 0.2 | 0.976 845 | 2.04E-24 | 0.023 155 | 469 |
| 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.969 735 | 6.36E-25 | 0.030 265 | 465 |
| 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.964 647 | 2.15E-25 | 0.035 353 | 462.1 |
| 0.3 | 0.2 | 0.5 | 0.961 438 | 6.61E-26 | 0.038 562 | 459.3 |
| 0.3 | 0.1 | 0.6 | 0.959 907 | 1.69E-26 | 0.040 093 | 457.4 |
| 0.4 | 0.5 | 0.1 | 0.989 327 | 1.12E-24 | 0.010 673 | 465.6 |
| 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.981 633 | 3.64E-25 | 0.018 367 | 462.1 |
| 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.976 295 | 1.14E-25 | 0.023 705 | 458.8 |
| 0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.972 88 | 3.61E-26 | 0.027 12 | 456.5 |
| 0.4 | 0.1 | 0.5 | 0.971 334 | 8.52E-27 | 0.028 666 | 454.3 |
| 0.5 | 0.4 | 0.1 | 0.991 478 | 2.04E-25 | 0.008 522 | 459 |
| 0.5 | 0.3 | 0.2 | 0.985 509 | 6.72E-26 | 0.014 491 | 456.3 |
| 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.981 71 | 1.95E-26 | 0.018 29 | 453.6 |
| 0.5 | 0.1 | 0.4 | 0.979 787 | 4.54E-27 | 0.020 213 | 451.7 |
| 0.6 | 0.3 | 0.1 | 0.993 317 | 3.76E-26 | 0.006 683 | 453.5 |
| 0.6 | 0.2 | 0.2 | 0.988 901 | 1.12E-26 | 0.011 099 | 451.3 |
| 0.6 | 0.1 | 0.3 | 0.986 52 | 2.34E-27 | 0.013 48 | 449 |
| 0.7 | 0.2 | 0.1 | 0.994 931 | 6.25E-27 | 0.005 069 | 448.9 |
| 0.7 | 0.1 | 0.2 | 0.991 935 | 1.26E-27 | 0.008 065 | 446.8 |
| 0.8 | 0.1 | 0.1 | 0.996 346 | 6.92E-28 | 0.003 654 | 444.8 |

表 8 10 Pa 下, Cd-Cu-Zn 体系的气液平衡预测

| 液相 | | | 气相 | | | T/K |
|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|-------|
| x_{Cd} | x_{Cu} | x_{Zn} | y_{Cd} | y_{Cu} | y_{Zn} | |
| 0.1 | 0.8 | 0.1 | 0.969 162 | 6.59E-20 | 0.030 838 | 544.4 |
| 0.1 | 0.6 | 0.3 | 0.931 075 | 3.09E-21 | 0.068 925 | 526.5 |
| 0.1 | 0.5 | 0.4 | 0.917 753 | 9.11E-22 | 0.082 247 | 520.6 |
| 0.2 | 0.7 | 0.1 | 0.980 585 | 3.91E-21 | 0.019 415 | 525.8 |
| 0.2 | 0.6 | 0.2 | 0.966 436 | 9.77E-22 | 0.033 564 | 518.5 |
| 0.2 | 0.3 | 0.5 | 0.940 465 | 3.34E-23 | 0.059 535 | 504.9 |
| 0.2 | 0.2 | 0.6 | 0.935 383 | 1.15E-23 | 0.064 617 | 502.2 |
| 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.965 542 | 4.93E-23 | 0.034 458 | 504.1 |
| 0.3 | 0.2 | 0.5 | 0.954 802 | 5.65E-24 | 0.045 198 | 497.9 |
| 0.3 | 0.1 | 0.6 | 0.951 989 | 1.51E-24 | 0.048 011 | 495.7 |
| 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.972 107 | 9.96E-24 | 0.027 893 | 497.4 |
| 0.6 | 0.3 | 0.1 | 0.991 754 | 3.78E-24 | 0.008 246 | 491.7 |
| 0.6 | 0.2 | 0.2 | 0.985 935 | 1.2E-24 | 0.014 065 | 489.2 |
| 0.7 | 0.2 | 0.1 | 0.993 359 | 7.46E-25 | 0.006 641 | 486.7 |

表 9 100 Pa 下, Cd-Cu-Zn 体系的气液平衡预测

| 液相 | | | 气相 | | | 温度/K |
|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|-------|
| x_{Cd} | x_{Cu} | x_{Zn} | y_{Cd} | y_{Cu} | y_{Zn} | |
| 0.1 | 0.8 | 0.1 | 0.967 043 | 4.23E-18 | 0.032 957 | 597.4 |
| 0.1 | 0.6 | 0.3 | 0.925 477 | 2.07E-19 | 0.074 523 | 576.2 |
| 0.1 | 0.5 | 0.4 | 0.910 526 | 6.17E-20 | 0.089 474 | 569.2 |
| 0.1 | 0.4 | 0.5 | 0.897 644 | 2.1E-20 | 0.102 356 | 563.9 |
| 0.1 | 0.1 | 0.8 | 0.867 448 | 8.64E-22 | 0.132 552 | 554.9 |
| 0.2 | 0.7 | 0.1 | 0.978 796 | 2.69E-19 | 0.021 204 | 575.6 |
| 0.2 | 0.6 | 0.2 | 0.963 102 | 6.87E-20 | 0.036 898 | 567 |
| 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.940 92 | 7.02E-21 | 0.059 08 | 555.2 |
| 0.3 | 0.6 | 0.1 | 0.983 208 | 3.76E-20 | 0.016 792 | 561.9 |
| 0.3 | 0.5 | 0.2 | 0.970 55 | 1.15E-20 | 0.029 45 | 555.5 |
| 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.960 711 | 3.88E-21 | 0.039 289 | 550.5 |
| 0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.960 731 | 3.05E-22 | 0.039 269 | 540.2 |
| 0.5 | 0.3 | 0.2 | 0.978 813 | 5.88E-22 | 0.021 187 | 540.1 |
| 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.971 93 | 2.04E-22 | 0.028 07 | 537.3 |
| 0.5 | 0.1 | 0.4 | 0.966 943 | 5.6E-23 | 0.033 057 | 535.1 |
| 0.6 | 0.2 | 0.2 | 0.981 869 | 1.39E-22 | 0.018 131 | 534.6 |
| 0.7 | 0.1 | 0.2 | 0.984 45 | 2.66E-23 | 0.015 55 | 530.2 |
| 0.8 | 0.1 | 0.1 | 0.992 241 | 1.92E-23 | 0.007 759 | 528 |

表 10 3 Pa 下, Cd-Cu-Zn 体系的气液平衡预测

| w_l Cd | w_l Cu | w_l Zn | w_g Cd | w_g Cu | w_g Zn | 温度/K | w_g Zn/ w_l Zn |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|--------------------|
| 0.970 46 | 0.005 77 | 0.023 77 | 0.999 23 | 9.62E-29 | 0.000 77 | 458.4 | 0.03 |
| 0.970 62 | 0.011 55 | 0.017 83 | 0.999 41 | 2.11E-28 | 0.000 59 | 458.5 | 0.03 |
| 0.970 78 | 0.017 33 | 0.011 89 | 0.999 60 | 3.43E-28 | 0.000 40 | 458.5 | 0.03 |
| 0.970 94 | 0.023 11 | 0.005 95 | 0.999 79 | 5.01E-28 | 0.000 21 | 458.6 | 0.03 |
| 0.976 50 | 0.005 75 | 0.017 75 | 0.999 42 | 9.32E-29 | 0.000 58 | 458.3 | 0.03 |
| 0.976 66 | 0.011 50 | 0.011 84 | 0.999 60 | 2.02E-28 | 0.000 40 | 458.3 | 0.03 |
| 0.976 82 | 0.017 26 | 0.005 92 | 0.999 80 | 3.27E-28 | 0.000 20 | 458.3 | 0.03 |
| 0.976 82 | 0.017 26 | 0.005 92 | 0.999 80 | 3.32E-28 | 0.000 20 | 458.4 | 0.03 |
| 0.982 49 | 0.005 73 | 0.011 78 | 0.999 61 | 8.91E-29 | 0.000 39 | 458.1 | 0.03 |
| 0.982 65 | 0.011 45 | 0.005 89 | 0.999 80 | 1.93E-28 | 0.000 20 | 458.1 | 0.03 |
| 0.982 65 | 0.011 45 | 0.005 89 | 0.999 80 | 1.96E-28 | 0.000 20 | 458.2 | 0.03 |
| 0.988 43 | 0.005 70 | 0.005 87 | 0.999 80 | 8.67E-29 | 0.000 20 | 458 | 0.03 |

5 结论

(1)改进的 MIVM 即 M-MIVM 可以很好地计算 Cd-Cu-Zn 的活度。

(2)在粗镉的真空蒸馏过程中,低温有利于高纯镉的制备。针对 Cd-Cu-Zn 合金,应采取两段蒸馏,初次蒸馏条件为 $T \leq 500$ K, $P \leq 10$ Pa;二次蒸馏条件为 $T \leq 600$ K, $P \leq 16$ Pa;为了加快金属蒸发速度,可适当的升高温度、降低压强。

(3)冷凝作为蒸发的逆反应,通过合理的设计冷凝盘的数量,可以实现高纯镉和高纯锌的制备。

[参考文献]

- [1] 王玉晶,田祎,周荃,等.我国镉供需现状分析及管控对策[J].现代化工,2019,39(12):16-20.
- [2] 《中国有色金属工业年鉴》[Z].北京:中国有色金属工业年鉴社,2017.
- [3] 恒田,杨晓龙.我国太阳能光伏产品出口问题、机遇与对策研究——基于创新发展视[J].价格月刊,2020(8):52-56.
- [4] 王庆.薄膜太阳能电池的进展和展望[J].化工管理,2020(3):100-101.
- [5] WINKLER O, BAKISH R, Vacuum Metallurgy [M]. Elsevier London, UK, 1971.
- [6] DAI Y N, Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals [M]. Metallurgical Industry Press, Beijing, 2009(in Chinese).
- [7] WALAS S M, Phase Equilibria in Chemical Engineering

[M], Butterworth, Boston, 1985.

- [8] TAMIR A, WISNIAK J, Vapour-liquid equilibria in associating solutions[J]. Chemical Engineering Science, 1975, 30: 335-342.
- [9] WILSON G M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing[J]. Journal of the American Chemical Society, 1964, 86(2): 127-130.
- [10] RENON H, PRAUSNITZ J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. Aiche Journal, 1968, 14(1): 135-144.
- [11] TAO D P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys[J]. Thermochemical Acta, 2000, 363(1): 105-113.
- [12] DAI H, TAO D P. A statistical thermodynamic model with strong adaptability for liquid mixtures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2018, 473: 154-165.
- [13] TAO D P. Prediction of the coordination numbers of liquid metals[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2005, 36(12): 3495-3497.
- [14] HULTGREN R, DESAI P D, HAWKINS D T, GLEISER M. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys[M]. American Society for Metals, 1973.
- [15] SGTE: Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys [M]. New Series IV/19B, Landolt-Bornstein-Group IV Physical Chemistry, Springer-Verlag, New York, 1994.

Study on Activity Calculation and Vapor-Liquid Equilibrium of Modified MIVM in Cd-Cu-Zn Alloy

XING Yu-bo, DONG Peng^{*}, ZHANG Ying-jie, ZHOU Zhong-ren, LIU Gang-gang

Abstract: In the process of hydrometallurgy of zinc, copper and cadmium in the solution of zinc sulfate are replaced by zinc powder, and vacuum distillation is an important process for comprehensive recovery and utilization of high cadmium slag. In this paper, the modified molecular interaction volume model (M-MIVM) is used to predict the activity of Cd-Cu-Zn alloy, and on this basis, the vapor-liquid equilibrium of Cd-Cu-Zn alloy during vacuum distillation is predicted. The results show that the total average standard deviation of M-MIVM is 0.0037 in the comparison between the experimental value of activity in the binary alloy and the calculated value of the model, which has better accuracy and stability than the traditional local composition model. This study can provide more accurate basic thermodynamic data for the production of high-purity cadmium and the comprehensive recovery and utilization of crude cadmium; at the same time, it also provides a theoretical basis for predicting the vapor-liquid equilibrium calculation of vacuum distillation.

Key words: Cd-Cu-Zn alloy; M-MIVM; Activity; Thermodynamics; Vacuum distillation; Vapor-liquid equilibrium ▲

期刊投稿系统上线通知

为加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况,本刊已开通“腾云”期刊全流程采编系统,投稿网址为 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。

首次投稿的作者请先注册,注册登录后即可向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

《有色设备》编辑部