

昆明理工大学 真空冶金及材料研究所 论文选

杨斌 编



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

昆明理工大学 真空冶金及材料研究所 论文选

杨 斌 编

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 提 要

本书为昆明理工大学真空冶金及材料研究所历年来所发表的论文精选集。全书分为六篇：真空冶金，有色金属新工艺，锂离子电池及材料，燃料电池及材料，新工艺、新材料及其他，共 80 篇论文。

本书可供高等院校冶金、材料专业的师生参考，也可供冶金行业工程技术人员、管理人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

昆明理工大学真空冶金及材料研究所论文选/杨斌编. —北京：
冶金工业出版社，2009. 1

ISBN 978-7-5024-4779-3

I. 昆… II. 杨… III. ①真空冶金—文集 ②金属材料—
文集 IV. TF13-53 TG14-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 002484 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号，邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 王之光 杨秋奎 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 侯 璐 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4779-3

北京兴华印刷厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销

2009 年 1 月第 1 版，2009 年 1 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16；31.75 印张；767 千字；497 页；1-2000 册

88.00 元

冶金工业出版社发行部 电话：(010)64044283 传真：(010)64027893

冶金书店 地址：北京东四西大街 46 号(100711) 电话：(010)65289081

(本书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

前 言

昆明理工大学真空冶金及材料研究所创建于1978年，创始人是戴永年院士。时至今日，戴院士带领研究所走过了30个春秋。在这30年里，老师和同学齐心协力，使研究所的科研、教学和基础建设协调发展。2004年被认定为“云南省有色金属真空冶金重点实验室”，2005年被国家发改委批准建设“真空冶金国家工程实验室”。实验室先后获得国家级奖励3项，省部级奖项20余项，一批研究成果得到社会应用。这都是真空冶金及材料研究所全体师生共同努力的结果。

2009年是戴永年院士诞辰80周年，也是昆明理工大学真空冶金及材料研究所成立30年。在许多老师和同学的建议下，我们编了这本论文集，收录了昆明理工大学真空冶金及材料研究所的部分论文，以此表达我们对戴永年院士以及在研究所工作和学习过的老师和同学的一份诚挚的感谢和美好的祝愿。

本书一共分为六个部分，第一章真空冶金，收集了一些关于真空蒸馏理论与应用的文章；第二章有色金属新工艺，是关于有色金属冶金新工艺和真空热还原方面的文章；第三章锂离子电池及材料和第四章燃料电池及材料，收录了真空冶金及材料研究所在能源材料和电池方面近些年发表的文章；第五章新工艺、新材料，主要是一些关于冶金新工艺和新材料方面的文章；第六章是两篇杂谈。

在本书的编写过程中，戴永年院士自始至终地给予编者以支持和关怀，书稿出来后，亲自审阅，提出了很多宝贵的意见和建议。

列入本书的论文都是在国内外学术刊物、国际或全国性学术会议上发表的文章。我们努力搜集了曾经或现在在所里工作和学习的师生的论文，并选取其中比较有代表性的一篇编入此书，由于收录论文的时间跨度为30年，因此这些论文在内容、表达方式或单位使用上不完全一致，在汇编时虽尽量做了修订，但难免存在不足之处，恳请读者批评指正。

30 年不算短，在真空冶金及材料研究所学习过的同学甚多，工作过的老师也很多，有部分老师和同学由于联系不上，他们的论文没有能够入编，我们感到非常的遗憾，想必今后会有机会补上，在此谨致歉意。

杨 斌
2008 年 12 月

目 录

第一篇 真空冶金

金属在真空状态下的蒸发速率	丘克强等	3		
纯金属真空蒸馏研究 (I): 数学模型	刘日新等	9		
硬锌提锌和富集锗钢技术的研究与应用	杨 斌等	15		
钢的生产技术进展及产业现状	冯同春等	19		
真空法从粗钢中脱除镉锌铋铊铅的研究	魏 昶等	28		
纯锌蒸发规律研究	夏丹葵等	35		
论金属饱和蒸气压在锌粉生产及真空冶金中的应用	钟 胜等	40		
真空蒸馏法从废杂锌锡合金中回收金属的工业试验	韩 龙等	43		
真空蒸馏在锌回收中的应用	刘永成等	48		
粗镉连续真空蒸馏炉	杨部正等	53		
铝膜的低价硫化铝歧化反应制备法	吴国元等	58		
碳热还原及低价氯化物分解法制备铝的研究	王平艳等	63		
歧化法生产和精炼铝的研究概况	冯月斌等	67		
真空低价氟化铝歧化分解制备铝	李秋霞等	72		
煅白真空碳热还原试验研究	薛怀生等	80		
真空碳热还原氧化镁的热力学分析及实验验证	李志华等	84		
Vacuum Distillation Refining of Metallurgical Grade Silicon (I)				
——Thermodynamics on Removal of Phosphorus from Metallurgical Grade Silicon	魏奎先等	91		
Vacuum Distillation Refining of Metallurgical Grade Silicon (II)				
——Kinetics on removal of phosphorus from metallurgical grade silicon	马文会等	96		
砷钴矿真空蒸馏脱砷研究	曹明艳等	101		
As-Fe-Sn 三元合金真空蒸馏脱砷过程研究	张 彬等	105		
铜炉渣真空热处理的研究	王学文等	114		
真空蒸馏脱粗铋中银的新工艺	邓智明等	119		
含银粗铋真空精炼	丁伟安等	124		
金属铋真空蒸馏规律的研究	陈 雯等	131		
废旧铅锡合金真空蒸馏的研究	贾国斌等	137		
用真空蒸馏法提纯粗硒的研究	万 雯等	142		
Preparation of High-purity Bismuth by Sulphur Deleadization in Vacuum Distillation			熊利芝等	146

Application of Vacuum Metallurgical Technology in Extraction and	
Purification of Scattered Metals	刘大春等 154
Recycling of Valuable Metals from Spent Zinc-manganese Batteries by	
Vacuum Metallurgy	陈为亮等 160
真空蒸馏法脱除金属镉中 Cd、Zn、Tl、Pb 的研究	杜国山等 167

第二篇 有色金属新工艺

Investigation of Direct Electrolytic Reduction of Solid SiO_2 to Si with	
High Purity	刘仪柯等 175
Thermodynamic Fundamental of Purification of Silicon	徐文婷等 178
Removal of Iron and Aluminum Impurities from Metallurgical Grade-	
silicon with Hydrometallurgical Route	于站良等 182
工业硅生产过程生命周期评价研究	叶宏亮等 188
镁热还原法制备超微细无定形硼粉	伍继君等 194
粗锑火法精炼除铅	刘伯龙等 202
内热式多级连续蒸馏真空炉传热过程分析	虞冠敏等 206
TiN 海绵颗粒与 Ti 界面区氮的扩散和相变	王达健等 209
超声波-化学共沉淀法制备纳米 ITO 粉	宋 宁等 214
淬回火工艺对马氏体不锈钢 3Cr17Mo 组织和力学性能的影响	赵 亮等 223
中国镁工业研究方向探讨	刘红湘等 228
化学镀镍磷配合剂对磷含量的影响	蔡晓兰等 234
中国有色金属二次资源的回收利用	李一夫等 238
Process Modeling and Intelligent System in Copper Smelter	
——The Concept of Future Smart Smelter	郭先健 243
Preparation of Nanoparticles of Magnesium Hydroxide from Bittern	徐宝强等 253

第三篇 锂离子电池及材料

电动自行车及其电池	王 凤等 261
锂离子电池正极材料的现状与发展	易惠华等 266
四种正极材料对锂离子电池性能的影响及其发展趋势	廖文明等 272
锂离子电池正极材料表面包覆的研究进展	崔萌佳等 282
锂离子二次电池过充保护添加剂的研究现状	熊 学等 288
导电剂对锂离子电池性能的影响	刘 露等 294
Properties of a New Electrolyte Solution for Li-ion Batteries	李伟宏等 299
锂离子蓄电池用聚合物电解质研究的新进展	高 菲等 304
电池用正极材料纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的研究进展	闫建英等 311
纳米级锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的研究进展	梁 风等 320
Ti 离子掺杂对 LiFePO_4 材料性能的影响	胡成林等 328
锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的研究现状	白玉敏等 333

锂锰氧化物制备方法的研究与进展	张霜华等	338
The Synthesis and Performance of Spinel LiMn_2O_4 Doping Ce^{4+} for Li-ion Batteries Cathode Materials	王兴勤等	343
$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 的固相合成及性能表征	任海伦等	346
Synthesis and Characterization of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Cathode Materials	姚耀春等	353

第四篇 燃料电池及材料

常规流场质子交换膜燃料电池阴极二维两相流模型	胡 军等	361
Preparation and Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ Anode Material for Solid Oxide Fuel Cell by Solid State Reaction	马学菊等	370
Synthesis and Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ for SOFC Cathode Materials	秦 博等	374
Electrical Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ for SOFC Cathodes	于 洁等	378
Electrical Property of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-z}\text{Co}_{(y+z)}\text{O}_{3\pm\delta}$ as Anode of SOFC	何恩全等	383
Preparation and Properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ Anode Material by Glycine-nitrate Process	刘荣辉等	390

第五篇 新工艺、新材料

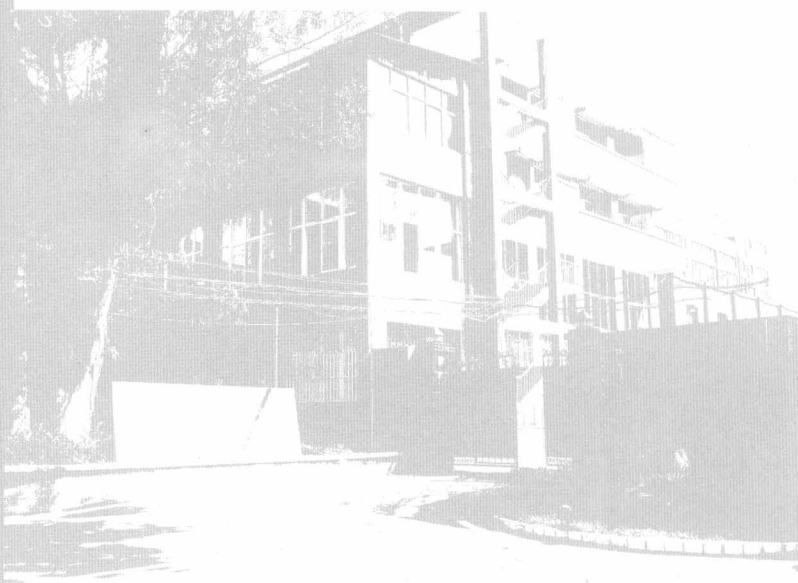
ZnO 掺杂对 $\text{Cd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$ 晶体结构及发光性能的影响	王 飞等	401
紫外线增强污水生化处理能力相关基础问题探讨	江映翔等	408
固定化活性氧化镧的化学除磷及其真空再生技术研究	詹凤平等	416
巨磁阻薄膜激光感生电压的温度稳定性研究	崔文东等	421
结晶器保护渣渣膜结晶矿相及其影响因素	郑 毅等	425
热氧化处理对氮化硅粉料表面可溶性离子的影响	代建清等	432
WC-M 纳米复合涂层的制备方法和组织、性能	王宇栋等	440
高电流密度下悬浮电解制备电解二氧化锰工艺的研究	曲 涛等	450
CH_3COONa 对 PtRu/C 催化剂性能的影响	李永梅等	456
Thermogravimetric Study of $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Sorbents for SO_2 in Simulated Flue Gas	郝青春等	461
Preparation and Characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_{(3\pm\delta)}$ Perovskite-type Catalyst for Methane Combustion	何 方等	473
Preparation and Characterizations of Heat Storage Material Combining Porous Metal with Molten Salt	王 华等	481
制备钛酸铅粉体的研究	武洁花等	487

第六篇 其 他

田忌赛马的启示	赵增昆	493
轧钢企业审核中应注意的几个问题	魏宗平	495

第一篇

真空冶金



金属在真空状态下的蒸发速率^①

丘克强^② 段文军 陈启元

摘 要：在阐明一些基本概念的基础上，系统地讨论金属在真空状态下蒸发的速率问题。在一定的真空度下，金属的蒸发速率随着温度的升高而增大。在一定的温度下，金属的蒸发速率随着真空度的变化出现对应“一般蒸发”、“沸腾蒸发”和“分子蒸馏”3种蒸发形式的3个阶段。当真空度高到一定程度以后，金属的蒸发速率与真空度变化无关而达到最大。同一个金属的“最大蒸发速率”与温度呈正相关。

关键词：金属；真空；蒸发；速率

Rate of Metal Evaporation under Vacuum Condition

Qiu Keqiang Duan Wenjun Chen Qiyuan

Abstract: The rate of metal evaporation under vacuum is systematically analyzed based on description of concepts about vacuum. The rate of metal evaporation increases with increase of temperature under vacuum. Three kinds of evaporation occur as vacuum changes, they are “normal evaporation”, “boiling evaporation”, and “molecular evaporation”. The rate of metal evaporation does not vary as vacuum while vacuum is high enough, that is the highest rate of evaporation and has positive correlativity with the temperature.

Keywords: metal; vacuum; evaporation; rate

1 真空状态及其特点

研究物质在真空下的蒸发，必须首先了解真空状态的特点。而所谓“真空”的问题，实质上就是气体分子密度的问题。通过一些计算，可以从定量的高度更加深刻地了解“真空”的特点。根据^[1]

$$n = 7.244 \times 10^{16} \times \frac{p}{T} (\text{分子数}/\text{cm}^3) \quad (1)$$

可求得 $T = 273.16\text{K}$ 时单位体积分子数与真空度的关系，如表1所示。

表1 真空度与气体分子密度的关系
Table 1 Effect of residual pressure on density of gas molecules

p/Pa	1.013 × 10 ³	1333	1.333	1.333 × 10 ⁻⁴	1.333 × 10 ⁻⁶
$N/\text{分子数} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.687 × 10 ¹⁹	3.535 × 10 ¹⁷	3.535 × 10 ¹⁴	3.535 × 10 ¹⁰	3.535 × 10 ⁸

① 本文发表于《有色金属》，2002年第54卷第2期48~52页。

② 丘克强，1987年毕业于昆明理工大学真空冶金及材料研究所，并获得硕士学位，现为中南大学教授。

从表1可以看出：在标准状态下， 1cm^3 体积的空气，含有 2.687×10^{19} 个分子，在 1.333Pa 的低真空度下， 1cm^3 体积的分子数减少为 3.535×10^{14} 个；在 $1.333 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的高真空度下，仍有 3.535×10^{10} 个分子。由此可见，真空度不同，则气体的稀薄程度也不同。

又根据下式^[1]

$$L = 2.35 \times 10^{-6} \sqrt[3]{\frac{T}{p}} \quad (2)$$

可求出 $T=273.16\text{K}$ 时，气体分子之间的距离与真空度的关系，如表2所示。

表2 气体分子间的距离与真空度的关系

Table 2 Effect of residual pressure on distance between gas molecules

p/Pa	1.013×10^5	133.3	1.333	1.333×10^{-3}	1.333×10^{-4}
L/cm	3.27×10^{-7}	2.99×10^{-6}	1.39×10^{-5}	1.39×10^{-4}	2.99×10^{-4}

从表2可见：在不同的真空度下，尽管仍有“数不清”的分子，但是由于分子间的距离比分子直径（约 10^{-8}cm ）大得多，分子间必然存在着“广阔”的运动空间。在标准状态下，空气分子以 $4.45 \times 10^4\text{cm/s}$ ^[1] 的平均速度进行热运动，其直径大小约为 10^{-8}cm ，则由平均自由程知，平均通过 10^{-6}cm 的距离就要碰上其他分子，即每秒约碰 10^{10} 次。如果在真空条件下，情况就大不相同了，例如在 $1.333 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的高真空度下，尽管分子数还多达 3.535×10^{10} 个，但一个分子平均通过 50m 的路程，才会与其他分子碰上一次，而每秒仅碰 10 次左右。可见，在“真空”条件下，由于气体稀薄，气体分子之间或气体分子与其他质点（如电子、离子或被蒸发的物质分子）之间的碰撞已经不那么频繁了。因此，气体分子运动受到的阻力减小了，且减小的程度依气体的稀薄程度，即真空度而定，真空度越高，气体分子运动阻力越小，这就构成真空状态下气体分子运动的重要特点。

物质在任一温度下，都有一个“本能蒸发速率”。但是，在常压下，物质已蒸发的大量分子几乎完全被空气分子碰撞又被迫回到原熔体表面，从而使蒸发的净速率实际上可以忽略。然而，在真空状态下，由于气体稀薄，已被蒸发的物质气体分子被碰撞就不那么频繁，分子在一定时间内碰撞到表面（例如器壁）上的次数也相对减少。由此可见，物质的蒸发速率不仅取决于物质的本能蒸发速率，而且还取决于被蒸发分子离开蒸发表面的能力，而这种能力受到气体分子间及气体分子与器壁之间碰撞的限制。

气体分子运动的速率遵守麦克斯韦分布规律。但是在真空蒸发的过程中，因存在蒸气源及加入动量的拖动现象，气体分子运动常偏离麦克斯韦分布律。在冷凝存在的前提下，物质在真空中的蒸发使气体的压强、密度和温度在空间分布不均匀，存在动量、质量和能量的运输，蒸气流做定向运动，是典型的非平衡过程。但当真空度和蒸发温度恒定时，是一个稳态过程。

2 物质在真空状态下蒸发的空间过程及其速率

物质蒸发的空间过程实质上就是被蒸发的气体分子的运动过程。被蒸发的气体分子不停地运动和不断的碰撞，是蒸发过程最根本的特征。尽管各种物质蒸发的微观机理不尽相

同,但是其蒸发过程所表现出来的空间宏观过程是相同的,金属蒸发过程见图1。

图1中的 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 ; $T_{\text{熔体}}$ 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。

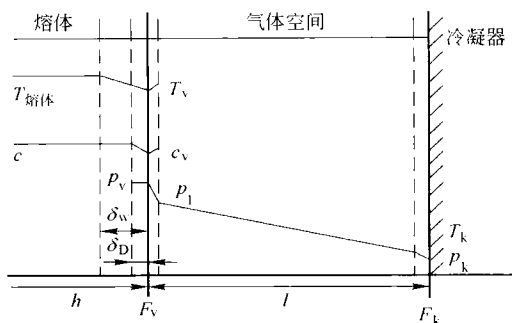


图1 金属蒸发过程示意图^[2]

Fig. 1 Schematic diagram of metal evaporation

图1所描绘的只是一种简化的情况,并且假设被蒸发的金属粒子的扩散是通过残余气体进行的。如果金属蒸气粒子的平均自由程越长,那么通过降低残余气体压强的影响,或者缩短蒸发器与冷凝器之间的距离,就越能改变定向分子流程中的扩散过程,导致各向同性条件不复存在。

在稳态过程中,金属在蒸发表面 F_v 的蒸发速率,金属蒸气粒子在气体空间的迁移速率和在冷凝表面的冷凝速率是相等的,从图1可见,无论在常压下,还是在真空状态下,物质蒸发过程都包括下面四个过程:

(1) 传热。由热源向蒸发源供热,并向蒸发表面传递气化所需的蒸发潜热以维持熔体本身的温度。

(2) 蒸发。部分表面金属分子挣脱蒸发表面进入气体空间。

(3) 迁移。金属蒸气流在气相中的扩散迁移。

(4) 凝结。到达冷凝面的金属蒸气分子发生凝结,如果冷凝器的温度高于金属的熔点,则凝结为液体。反之,则凝结为固体。

金属在常压下蒸发与在真空条件下蒸发,区别只在第三个过程,即气相的迁移过程。如果在常压下蒸发,这个迁移就是在常压下的空间进行;如果在真空状态进行,这个迁移过程就是在稀薄气体中进行。在相同的条件下,总过程的速率与迁移过程的特点密切相关。根据热力学原理知,真空度对金属蒸气压影响很小,但是对蒸发过程的动力学有着显著的影响,因为被蒸发出来的金属气体分子若不能顺利离开蒸发空间,就会使蒸发过程减缓甚至停止。

如果“蒸发-凝结”达到平衡时,就可以建立其速率^[3]:考虑一个蒸发表面,设 v_x 代表蒸发分子垂直于该蒸发表面的蒸发速率, dn_x 代表单位体积内速率处于 v_x 与 $v_x + dv_x$ 之间的分子数,因为只有速率大于某一速率 v_g 的分子才能挣脱表面引力蒸发出来,因此,单位时间内由单位表面上蒸发的分子数为:

$$N_{\text{蒸发}} = \int_{v_g}^{\infty} v_x \cdot dn_x \quad (3)$$

根据麦克斯韦分布规律,速率处于 v_x 与 $v_x + dv_x$ 之间的分子数为:

$$dn_x = \frac{n_1}{\sqrt{\pi}v_m} \cdot \exp\left(-\frac{v_x^2}{v_m^2}\right) \cdot dv_x \quad (4)$$

式中, n_1 为蒸发物质的分子密度, $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 为最可积速率, 将式 (4) 代入式 (3), 经积分得:

$$N_{\text{蒸发}} = n_1 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad (5)$$

式中, $N_{\text{蒸发}}$ 为单位时间单位面积蒸发的分子数; k 为玻耳兹曼常数; m 为一个分子的质量; q 为每个分子的汽化热。

同理, 对于凝结过程也可得出一个相似速率, 不同的只是积分下限应该为零, 经推导得

$$N_{\text{凝结}} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (6)$$

式中, n 为蒸发面附近气相的分子密度。

如果蒸发和凝结达到动态平衡, 则 $N_{\text{蒸发}} = N_{\text{凝结}}$, 代入理想气体的状态方程 $p = nkT$ 后, 可得:

$$N_{\text{蒸发}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (7)$$

在蒸发时, 由于气相返回液相的分子有部分在相界面上弹性反射, 不能全部凝结, 按照动态平衡的原理, 蒸发的分子数也应相应的减少, 所以上述蒸发速率应乘上一个凝结系数, 并且用单位时间从单位面积蒸发的质量来表示, 即:

$$W_m = 4.376 \times 10^{-4} \cdot \alpha p_v \sqrt{\frac{M}{T_v}} \quad (\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}) \quad (8)$$

式中, p_v 为蒸发物质在温度为 T_v 时的饱和蒸气压, Pa; M 为相对分子质量, g/mol。式 (8) 是描述较高真空条件下蒸发速率的重要公式, 它确定了理论最大蒸发速率与蒸气压和温度之间的关系。但遇到下面情况须作某些修正^[2]。

(1) 当冷凝面温度 T_k 较高时, 冷凝在冷凝面的金属在该温度下也有一定的蒸气压 p_k , 这时实际上相当减少了蒸发的金属, 从而降低了蒸发速率。因此, 式 (8) 应修正为:

$$W_m = 4.376 \times 10^{-4} \cdot \alpha \left(p_v \sqrt{\frac{M}{T_v}} - p_k \sqrt{\frac{M}{T_k}} \right) \quad (8a)$$

(2) 事实上, 式 (8) 只适应于体系内残余气体很少, 即真空度较高的情况。当残余气体数量不能忽略时, 式 (8) 应作如下修正:

$$W_m = 4.376 \times 10^{-4} \cdot \alpha (p_v - p_{\text{残余}}) \sqrt{\frac{M}{T_v}} \quad (8b)$$

(3) 若上述两种情况均需考虑时, 则应为:

$$W_m = 4.376 \times 10^{-4} \cdot \alpha(p_v - p_{\text{残余}}) \sqrt{\frac{M}{T_v}} - p_k \sqrt{\frac{M}{T_k}} \quad (8c)$$

综上所述, 物质蒸发时的空间迁移过程与真空度密切相关。

3 物质在真空条件下蒸发速率的变化规律

图2给出了金属铋的蒸发速率随着真空度和温度变化的实验结果。

图2描述了金属在真空状态下蒸发的共同特点: 在同一温度下, 金属的蒸发速率随着真空度而变化, 并且随着真空度量变的积累引起了金属蒸发速率质的变化, 使曲线可划分为3个区域: 缓慢区、加速区、最大区。这3个区域分别对应着物质的3种蒸发形式。

(1) “表面蒸发”或“一般蒸发”。这种蒸发是在粗真空下进行的, 此时相应的平均自由程 λ 远小于蒸发空间的线性尺寸 d_0 , 即 $\lambda \ll d_0$ 。因此, 在“一般蒸发”中, 蒸发空间存在着许多残余气体, 不但蒸发的分子之间发生频繁的碰撞, 而且它们与

残余气体分子也发生较多的碰撞, 气体分子之间的黏滞性产生的内摩擦很大, 因而存在着较大的阻力而不能顺利地由蒸发空间扩散而离开。显然, 在这种情况下, 已蒸发的物质分子的扩散过程对整个蒸发过程起着控制作用。

(2) “沸腾蒸发”。当真空度继续升高进入加速区时, 金属熔体就可能生成气泡而出现“沸腾蒸发”, 此阶段相当中真空, 对应的平均自由程小于或等于蒸发空间的线性尺寸, 即 $\lambda \leq d_0$, 气体分子间的碰撞及气体分子与器壁间的相互碰撞并存, 气体分子之间的内摩擦不可忽略, 气体状态基本处于“过渡态”。与“熔化-结晶”过程类似。若 p_v 刚好等于体系压力(真空度)时, 不会立即出现沸腾现象, 而必须使金属熔体的温度稍高于理论沸腾温度, 即有一定的过热度以克服气泡上方的静压力及微小气泡的曲面附加压力时, 熔体才会发生沸腾现象。在沸腾蒸发时, 体系存在较少的残余气体分子, 已蒸发的金属质点受到较少的碰撞。在这种情况下, 若增大供热速度, 熔体温度不变, 只会在熔体中产生更多的气泡, 增大蒸发表面, 加速蒸发。

(3) “分子蒸馏”。曲线进入水平区, 即真空度已相当高, 相应的平均自由程远大于蒸发空间的线性尺寸, 即 $\lambda \gg d_0$ 。此时, 体系中残余气体分子很少了, 气体分子之间的碰撞可以忽略, 只存在蒸发的气体分子与器壁之间的碰撞, 因此气体分子之间的内摩擦已不存在, 已蒸发的金属分子扩散阻力可以忽略, 从而为蒸发过程创造了最好的迁移条件, 保证了金属蒸气质点能以最大的速率达到冷凝面。

显然, 上面3种蒸发形式的速率大小顺序及对应的平均自由程特点为:

分子蒸馏($\lambda \gg d_0$) > 沸腾蒸发($\lambda \leq d_0$) > 一般蒸发($\lambda \ll d_0$)

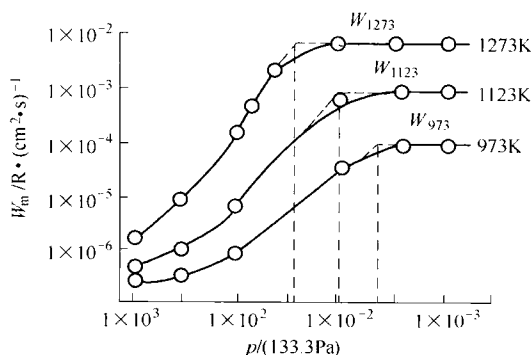


图2 纯铋蒸发速率与温度、真空度的关系^[4]

Fig. 2 Effect of residual pressure on evaporation rate of bismuth at different temperature

4 结论

综上所述,并根据图 2 可得到几点对真空工程设计和实际操作控制都很重要的结论。

(1) 在一定的真空度下,金属的蒸发速率随着温度的升高而增大。

(2) 在一定的温度下,金属的蒸发速率随着真空度的变化出现 3 个不同的阶段而对应“一般蒸发”、“沸腾蒸发”和“分子蒸馏”3 种不同的蒸发形式。只有当真空度高到一定程度以后,金属的蒸发速率才与真空度变化无关而达到最大。

(3) 不能将物质的“本能蒸发速率”认为是“在真空下所具有的蒸发速率”^[15]。因为在某一温度下,物质的蒸发速率还会随着真空度的不同而变化。但可以说,物质的本能蒸发速率是与一定温度相应的“分子蒸馏”条件下的蒸发速率,即真空度高达一定程度后的蒸发速率,并且对“真空度”的要求因不同的金属而异,不能一概而论。值得指出的是,虽然“本能蒸发速率”与“最大蒸发速率”数值相等,但是它们显然是不同的概念:“本能蒸发速率”是物质的固有属性,它取决于物质的结构及所处的温度,而最大蒸发速率是对蒸发过程动力学的描述。在一定的温度下,蒸发的速率是否达到最大,只取决于环境因素,即真空度的高低。在相同的条件下,本能蒸发速率越大的物质,其最大蒸发速率也越大。

(4) 同一种金属,在每一温度下,随着真空度的变化,都存在着一个“最大蒸发速率”。但必须指出:此处“最大”两字只在该温度下有意义。在不同的温度下,随着真空度的变化,金属蒸发都有一个相应的最大蒸发速率,并且对应温度高的“最大蒸发速率”大于对应温度低的“最大蒸发速率”,即 $W_{1273} > W_{1123} > W_{973}$ (图 2)。

(5) 在未达到“分子蒸馏”的真空度下,物质的蒸发阻力还存在,因此不能说物质在真空下的蒸发“不受任何阻碍”。但是与常压蒸发相比,物质在真空下蒸发可以减少已蒸发质点的回凝机会,从而为蒸发过程创造较好的蒸气迁移条件,保证质点能以较大的蒸发速率达到冷凝表面。只有真空条件达到“分子蒸馏”时,才具备最好的蒸气迁移条件,蒸气质点才不受任何阻碍而以最大蒸发速率到达冷凝表面。

参 考 文 献

- [1] 罗思 A. 真空技术[M].《真空技术》翻译组译.北京:机械工业出版社,1979.
- [2] Winkler O, Bakish R. 真空冶金学[M].康显澄,沈勇将,潘健武译.上海:上海科学技术出版社,1982: 137.
- [3] 高本辉,崔素言.真空物理[M].北京:科学出版社,1983.
- [4] Wen C. Study on the vacuum distillation of metal bismuth [A] //Thirteenth international vacuum congress and Ninth international conference on solid surfaces [C], 1995. Japan.
- [5] 王常珍.冶金物理化学研究方法[M].北京:冶金工业出版社,1982: 305.

纯金属真空蒸馏研究(I): 数学模型^①

刘日新^② 戴永年 李本文 吴 铎

摘 要: 建立了纯金属真空蒸馏过程数学模型。模型包括挥发过程、气相传质过程、冷凝过程和传热过程。应用迭代法对数学模型求解, 可得出纯金属在不同实验温度、真空度下的蒸发速率。

关键词: 纯金属; 真空蒸馏; 数学模型

Study on Vacuum Distillation of Pure Metals (I) Mathematical Models

Liu Rixin Dai Yongnian Li Benwen Wu Hua

1 引言

真空蒸馏要求金属气体分子从蒸发面迁移至冷凝面, 包括金属分子在蒸发面的挥发、分子离开气液界面, 通过气相的传输过程和已挥发的金属分子在冷凝面上的冷凝过程, 同时伴随着传热和流动过程。蒸发温度和真空度对蒸发速率有显著的影响, 蒸馏速率越高, 在相同产量下就可以减少设备的规模, 在相同设备规模下可以提高产量, 经济效益也就越明显。因此, 必须对纯金属的真空蒸馏动力学进行研究, 为粗金属真空精炼炉的设计和工业应用真空度和蒸发温度的确定提供理论基础。

2 实验设备和方法

实验装置如图 1 所示, 1 为可控硅温度控制电源; 2 为温度显示仪表; 3 为麦氏真空计; 4 为 U 形压力计; 5 为冷凝器; 6 为石墨坩埚; 7 为观察孔; 8 为石墨发热体; 9 为隔热罩; 10 为热电偶; 11 为针阀; 12 为低压表; 13 为减压阀; 14 为高压表; 15 为氩气源; 16 为真空泵。试料称重后装入坩埚, 放入真空炉的恒温区, 开冷却水, 开真空泵抽真空, 真空度达 10Pa 后停泵充氩气至常压。供电升温, 炉温至设定值后开泵抽空, 调节针

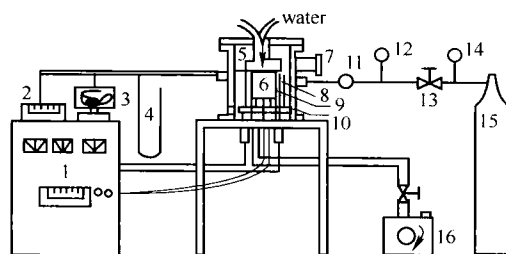


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

① 本文发表于《真空科学与技术》, 1996 年第 16 卷第 2 期 134 ~ 139 页。

② 刘日新, 1993 年毕业于昆明理工大学真空冶金及材料研究所, 并获得博士学位。现工作于韩国。