

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0592- 04

## In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原挥发的热力学计算<sup>①</sup>

张银堂, 陈志飞, 宁顺明  
(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

**[摘 要]** 在 In-C-O 体系中存在 C(graphite), CO(g), CO<sub>2</sub>(g), O<sub>2</sub>(g), In(l), In(g), In<sub>2</sub>O(g) 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) 等物种, 反应体系的独立反应数为 5。用 Mathematica 程序求得部分反应的  $\Delta G^\ominus$ , 热力学计算得到 773~ 2 000 K 各气相分压与温度的关系, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原挥发的最低温度是 1 030 K, 当  $T > 974$  K 时, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更容易被 C 还原, 还原为 In 比还原为 In<sub>2</sub>O 容易。结果表明: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原挥发物的主要成分是 In(g) 和 In<sub>2</sub>O(g), 当  $773 \text{ K} < T < 1\,529 \text{ K}$  时,  $p_{\text{In}} > p_{\text{In}_2\text{O}}$ ; 升高温度对氧化铟的还原挥发有利,  $p_{\text{O}_2}$  对  $p_{\text{eff}}$  的影响并不显著。

**[关键词]** 氧化铟; 碳; 还原挥发; 热力学

**[中图分类号]** O 64

**[文献标识码]** A

广西某地铟储量丰富, 世界罕见, 为了充分利用这一资源, 多年来研究者们做了大量的努力, 并研究出了铁矾法回收锌、将铟富集于铁矾渣进而从铁矾渣中焙解浸出萃取提铟的工艺, 但炼锌残渣带来了一定的环境压力。碳热还原是处理炼锌残渣、改善环保问题的一种方法, 具有一定的社会效益和经济效益, 但存在着铟挥发不理想等问题<sup>[1, 2]</sup>。

研究表明, 提高温度和还原气氛, 可将高价铟还原成低价铟, 有利于铟的挥发。在回转窑挥发的条件下, 新生态的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 很容易被 CO 或热 C 还原, 而 In<sub>2</sub>O 在高于 800 °C 时显著挥发<sup>[3]</sup>。因此, 必须强化反应  $\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{In}_2\text{O}/\text{InO}$ , 使之以 In<sub>2</sub>O 气体的形式随 Zn 一起挥发进入烟尘<sup>[4]</sup>。但在强还原气氛下, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 In<sub>2</sub>O 均被还原成 In, 此时铟的蒸气压虽然很低, 却容易被 Zn 蒸气流带入冷凝系统<sup>[5]</sup>。通过对烟尘中 In 的物相分析发现, 大部分的铟以 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在<sup>[6]</sup>。文献[7]认为, 在 1 100~ 1 300 °C 高温下, 铟先被还原为气态单质, 进入烟气, 在烟气中氧化生成 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但作者又指出, 当反应温度大于 995 °C 时, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可直接还原成 In<sub>2</sub>O。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原挥发历程究竟怎样, 目前还没有一个统一的看法。

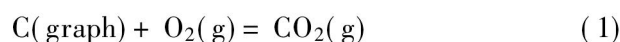
因此, 弄清楚 In-C-O 体系的热力学性质具有十分重要的意义。作者对 In-C-O 体系进行了详细的计算和分析, 用自编的 Mathematica 3.0 程序求得体系的独立反应个数和部分反应的  $\Delta G^\ominus$ , 绘制

了 773~ 2 000 K 碳还原 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过程的热力学状态图, 得到了各气相压力与温度的关系。

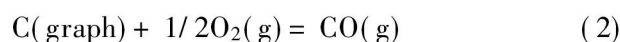
## 1 计算依据与方法

### 1.1 化学反应式

假定 In-C-O 体系在 773~ 2 000 K 时只存在 C(graphite), CO(g), CO<sub>2</sub>(g), O<sub>2</sub>(g), In(l), In(g), In<sub>2</sub>O(g) 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) 等 8 个物种。所有可能发生的反应有 18 个, 通过求这些反应的系数矩阵的秩即可得独立反应数为 5。不妨选取如下 5 个独立反应式:



$$\Delta G_1^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -395.350 - 5.4 \times 10^{-4} T^{[8]} \quad (1a)$$



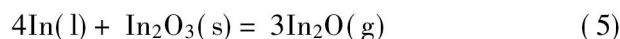
$$\Delta G_2^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -114.400 - 8.577 \times 10^{-2} T^{[8]} \quad (2a)$$



$$\Delta G_3^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 918.800 - 0.3094 T^{[8]} \quad (3a)$$



$$\Delta G_4^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 230.490 - 0.1003 T^{[8]} \quad (4a)$$



① [收稿日期] 2001- 05- 31; [修订日期] 2001- 10- 15

[作者简介] 张银堂(1978- ), 男, 硕士研究生。

$$\Delta G_5^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1410.440 - 0.7711T \quad (5a)$$

根据热力学关系式  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$ , 得到反应(1)~(5)的平衡常数:

$$\ln K_i = \Delta G_i^\ominus / (-RT) \quad (i = 1, 2, \dots, 5) \quad (6)$$

假如反应体系中凝聚相的活度均为1, 则

$$K_1 = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{O}_2} \quad (7)$$

$$K_2 = p_{\text{CO}} / p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (8)$$

$$K_3 = p_{\text{O}_2}^{3/2} \quad (9)$$

$$K_4 = p_{\text{In}} \quad (10)$$

$$K_5 = p_{\text{In}_2\text{O}}^3 \quad (11)$$

联立(6)~(11)式, 即可求出  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{In}(\text{g})$  和  $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$  等气体的分压。体系的平衡总压  $p_T$ :

$$p_T = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{In}} + p_{\text{In}_2\text{O}} \quad (12)$$

根据复杂多相化学反应体系的相律, 该反应体系的自由度

$$f = (s - r - t) - \varphi + 2 = (8 - 5 - 0) - 4 + 2 = 1$$

因此, 当温度或某气体分压一定时, 体系的平衡状态是确定的。

## 1.2 计算方法

对于反应(5),

$$\Delta G_{5b}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1508.980 - 0.8694T \quad (898 \sim 1248 \text{ K})^{[9]} \quad (5b)$$

由于适用温度范围较窄, 故作者根据反应(5)反应物和生成物的  $C_p^\ominus(T)$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K})^{[8, 10]}$ , 自编 Mathematica 3.0 程序, 计算出 773~2000 K 范围内反应的  $\Delta G^\ominus(T)$ 。在 P II 233 MHz, 32MB RAM PC 机上运行通过, 结果如下:

$$\Delta G_5^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1410.440 - 0.7711T \quad (5a)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应体系平衡压力与温度的关系

联立(6)~(12)式, 得到 773~2000 K 各气相分压与温度的关系如下:

$$\ln p_{\text{CO}_2} = 29.480 - 26122.6/T \quad (13)$$

$$\ln p_{\text{CO}} = 27.326 - 23077.5/T \quad (14)$$

$$\ln p_{\text{O}_2} = 29.415 - 73674.9/T \quad (15)$$

$$\ln p_{\text{In}} = 16.669 - 27723.1/T \quad (16)$$

$$\ln p_{\text{In}_2\text{O}} = 35.521 - 56548.0/T \quad (17)$$

$$\ln p_T = 27.741 - 23079.2/T \quad (18)$$

$\text{In-C-O}$  体系的  $\ln p - T$  关系如图 1 所示。

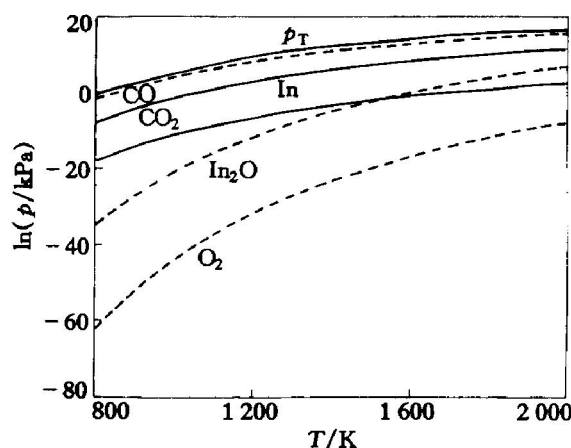


图1  $\text{In-C-O}$  体系的  $\ln p - T$  关系图

Fig. 1  $\ln p$  vs  $T$  plots of  $\text{In-C-O}$  system

由图可知, 当体系总压等于 100 kPa 时, 平衡温度为 998 K, 也就是说若使  $p_T \geq 100 \text{ kPa}$ ,  $T$  不应小于 998 K。

令  $\text{In}$  挥发物的有效总压

$$p_{\text{eff}} = p_{\text{In}} + 2p_{\text{In}_2\text{O}}^{[11]} \quad (19)$$

于是,

$$\ln p_{\text{eff}} = 22.604 - 33663.7/T \quad (20)$$

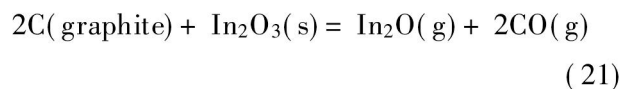
则  $p_{\text{eff}}$  与  $p_{\text{O}_2}$  及  $T$  的关系如图 2 所示。

由式(19)和(20)可知, 随温度的升高,  $\text{In}$  挥发物的有效总压变大, 因此, 升高温度对  $\text{In}$  的挥发有利; 当  $T = 1787 \text{ K}$  时,  $\text{In}$  挥发物的有效总压为 100 kPa。在 773~2000 K 内,  $p_{\text{eff}}$  随  $p_{\text{O}_2}$  的增大而缓慢增加, 这是与  $\text{In-O}$  体系<sup>[9, 11]</sup> 的不同之处。

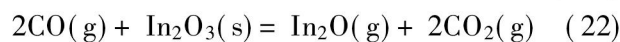
### 2.2 反应可能性大小的分析

根据热力学判据, 一个反应的  $\Delta G^\ominus$  越负则反应越有可能发生; 当  $\Delta G^\ominus = 0$  时, 反应达到平衡态。

由反应(1)~(5)式进行代数运算可得到其它反应式, 例如:

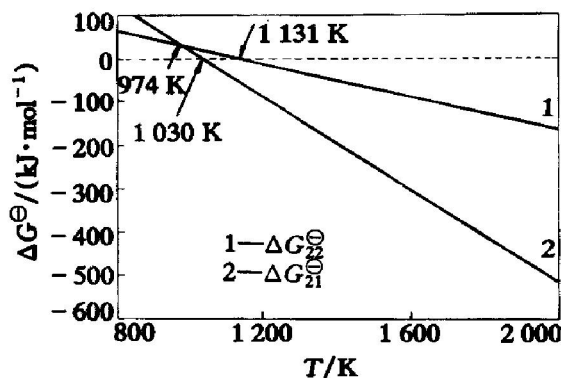


$$\Delta G_{21}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 547.613 - 0.5317T \quad (21a)$$



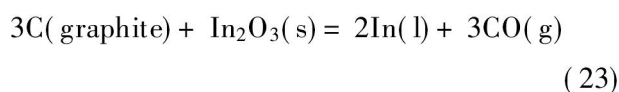
$$\Delta G_{22}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 214.613 - 0.1897T \quad (22a)$$

由图2可知, 反应(21)和(22)能够自发进行的

图2  $\Delta G_{21}^{\ominus}$ 和 $\Delta G_{22}^{\ominus}$ 的比较Fig. 2 Comparison between  $\Delta G_{21}^{\ominus}$  and  $\Delta G_{22}^{\ominus}$ 

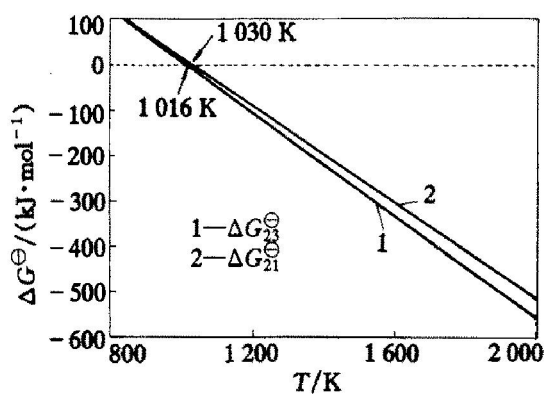
最低温度分别是 1 030 K 和 1 131 K。当  $T < 974$  K 时,  $\Delta G_{21}^{\ominus} > \Delta G_{22}^{\ominus}$ , 因而反应(22)比(21)更易进行; 当  $T > 974$  K 时,  $\Delta G_{21}^{\ominus} < \Delta G_{22}^{\ominus}$ , 因而反应(21)比(22)更易进行。

由式(2)和(3), 得



$$\Delta G_{23}^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 575.600 - 0.5667T \quad (23a)$$

由图 3 可知, 反应(21)和(23)能够自发进行的最低温度分别是 1 030 K 和 1 016 K。当  $T > 800$  K 时,  $\Delta G_{21}^{\ominus} > \Delta G_{23}^{\ominus}$ , 因而反应(23)比(21)更易进行。

图3  $\Delta G_{21}^{\ominus}$ 和 $\Delta G_{23}^{\ominus}$ 的比较Fig. 3 Comparison between  $\Delta G_{21}^{\ominus}$  and  $\Delta G_{23}^{\ominus}$ 

### 3 结论

1)  $\text{In}_2\text{O}_3$  还原挥发物的主要成分是  $\text{In}(\text{g})$  和  $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ , 当  $773 \text{ K} < T < 1529 \text{ K}$  时,  $p_{\text{In}} > p_{\text{In}_2\text{O}}$ 。

2) 升高温度对  $\text{Zn}_2\text{O}_3$  的还原挥发有利; 当  $T = 1787 \text{ K}$  时,  $\text{In}$  挥发物的有效总压为 100 kPa;  $p_{\text{eff}}$  随  $p_{\text{O}_2}$  的增大而缓慢增加。

3)  $\text{In}_2\text{O}_3$  还原挥发反应能够自发进行的最低温度是 1 030 K;  $T > 974 \text{ K}$  时, C 和 CO 相比较,  $\text{In}_2\text{O}_3$  更容易被前者还原, 还原为  $\text{In}(\text{l})$  比还原为  $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$  容易。

### [ REFERENCES ]

- [1] 陈志飞, 黄际商. 湿法炼锌中钠钢铁矾的研究 [J]. 矿冶工程, 1981, 1(1): 35-41.  
CHEN Zhi-fei, HUANG Ji-shang. A study of indium-containing jarosite formed in zinc hydrometallurgy [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1981, 1(1): 35-41.
- [2] 宁顺明, 陈志飞. 从黄钾铁矾渣中回收锌钢 [J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 56-58.  
NING Shun-ming, CHEN Zhi-fei. Recovery of zinc and indium from jarosite residues [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(3): 56-58.
- [3] 周令治. 稀散金属冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 65.  
ZHOU Ling-zhi. Rare Metals Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 65.
- [4] 李岳泰. 钢铬回收方法及其改进 [J]. 重有色冶炼, 1993(2): 14-22.  
LI Yue-tai. Recovery methods and improvements of indium and germanium [J]. Heavy Non-ferrous Smelting, 1993(2): 14-22.
- [5] 陈尚明. 对提高我厂钢回收率的初步探讨 [J]. 有色冶炼, 1987, 16(8): 44-48.  
CHEN Shang-ming. Primary discussion on the recovery rate of indium in our plant [J]. Non-ferrous Smelting, 1987, 16(8): 44-48.
- [6] 殷芳喜. 我厂钢的回收方法及工艺改进 [J]. 有色冶炼, 1997, (6): 36-38.  
YIN Fang-xi. Recovery methods and technical improvements of indium in our plant [J]. Non-ferrous Smelting, 1997, (6): 36-38.
- [7] 欧阳智武. 提高锌浸出渣挥发率的基本原理和实践 [J]. 株冶科技, 2000, 28(1): 5-8.  
OUYANG Zhi-wu. Basic theory and practice of improving the volatilization rate of zinc soaked residue [J]. Science & Technology of Zhuzhou Smelter, 2000, 28(1): 5-8.
- [8] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.  
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Inorganic Thermodynamics Data Handbook [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
- [9] Valderrama N J, Jacob K T. Vapor pressure and dissociation [J].

- ation energy of  $\text{In}_2\text{O}$  [J]. *Thermochimica Acta*, 1977 (21): 215– 224.
- [10] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- YE Dailun. Practical Data Book of Inorganic Thermodynamics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.
- [11] Kellogg H H. Vaporization chemistry in extractive metallurgy [J]. *Trans Met Soc, AIME*, 1966, 236(5): 602– 615.

## Thermodynamical calculation of deoxidization and volatilization of $\text{In}_2\text{O}_3$

ZHANG Yintang, CHEN Zhifei, NING Shunming

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, China)

**[Abstract]** There are eight species in the system  $\text{In-C-O}$ . The number of the independent reactions is five. The Gibbs' free energy changes of partial reactions were gained by Mathematica program designed. The relations between the partial pressure of each gas and temperature were achieved. The deoxidization and volatilization of  $\text{In}_2\text{O}_3$  can't occur spontaneously until the temperature reaches 1030 K. Beyond 974 K,  $\text{In}_2\text{O}_3$  can be deoxidized by C easilier than by CO and deoxidized to In easilier than  $\text{In}_2\text{O}$ . The results show that  $\text{In(g)}$  and  $\text{In}_2\text{O(g)}$  are the main gaseous species over  $\text{In}_2\text{O}_3$ . The volatilization rate of  $\text{In}_2\text{O}_3$  rises along with the temperature.  $p_{\text{eff}}$  is affected by  $p_{\text{O}_2}$  is not so markedly.

**[Key words]**  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; C; deoxidization and volatilization; thermodynamic

(编辑 朱忠国)