

试验研究

铟-铋二元合金真空蒸馏气-液平衡研究

贾元伟¹, 陈亮亮^{2,3}, 伍美珍¹, 孔令鑫^{2,3,4,5}, 陈丽诗¹, 徐宝强^{2,3,4,5},
杨 斌^{2,3,4,5}, 张家涛¹, 彭巨擘¹

- (1. 云南锡业集团(控股)有限责任公司研发中心, 云南 昆明 650106;
2. 昆明理工大学 真空冶金国家工程研究中心, 云南 昆明 650093;
3. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;
4. 云南有色金属真空冶金重点实验室, 云南 昆明 650093;
5. 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] 新型高性能透明导电氧化物薄膜(简称 IBO)在加工过程中会产生大量的废料,另外,随着 IBO 的广泛应用,IBO 废靶量也将与日俱增。采用真空蒸馏工艺分离提纯时,In 与 Bi 的饱和蒸气压相近,较难获得满意的工艺参数。气-液平衡(VLE)相图可用于指导真空蒸馏实践,本文以配置的 In-Bi 合金为原料进行真空蒸馏实验,以获得 In-Bi 合金的 VLE 值,并采用 MIVM 预测 In-Bi 合金组元的活度及气液平衡数据,获得以下结论:在压力 5~10 Pa、温度 1 183 K、平衡时间 3.17 h 条件下,当残留物中 In 含量为 80.80% 时,挥发物中铋含量达到 97.17%,表明采用真空蒸馏可分离 In-Bi 合金中的 In 和 Bi;采用分子相互作用体积模型(MIVM)预测了 In-Bi 合金组元的活度,平均标准偏差分别为 ± 0.0139 、 ± 0.007 ,平均相对偏差分别为 $\pm 11.216\%$ 、 $\pm 11.4521\%$,表明采用 MIVM 预测 In-Bi 合金组元的活度是可靠的;采用 MIVM 预测了 In-Bi 合金体系的 VLE 值,与实验值吻合,表明采用 MIVM 预测铟基合金体系的 VLE 值是可靠的,且适用于不同摩尔比下的铟基合金,可用于指导真空蒸馏分离铟基合金。本研究为真空蒸馏分离提纯铟基合金或处理含铟复杂物料提供了理论参考。

[关键词] In-Bi 合金; In-Bi 分离; IBO 废靶; 真空蒸馏; 气-液平衡相图; MIVM; 活度预测

[中图分类号] TF843; TF01 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0149-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.02.018

0 引言

金属铟(In)具有熔点低、沸点高、低电阻、抗腐蚀、延展性好、可塑性强等优良特性,且具有良好的光渗透性和导电性,铟及其化合物被广泛应用于电

子、涂层、合金、焊接材料等领域^[1-3]。

随着光电材料和技术的不不断发展,人们对透明导电氧化物(Transparent conductive oxide, 简称 TCO)薄膜的光电性能提出了更高的要求,研究新型高性能 TCO 薄膜具有重要的科学意义。近年来,以铟作为主体材料、氧化铋作为掺杂材料的新型高性能 TCO 薄膜(简称 IBO)已被成功研发出,与传统的 OLED(Organic Light-Emitting Diode)相比,以 IBO 为衬底的 OLED 整体性能成指数倍提升,未来有望取代传统的 ITO(Indium Tin Oxide)^[4-6]。IBO 加工过程中会产生大量的废料,另外,随着 IBO 的广泛应用,IBO 废靶量也将与日俱增。目前,回收加工废料中的稀有金属铟主要采用电解、酸浸等方法,这些方

[收稿日期] 2022-11-12 [修订日期] 2022-12-23

[录用日期] 2022-12-25 [出版日期] 2023-04-28

[第一作者] 贾元伟(1989—),男,河南周口人,硕士,工程师,主要研究方向为无铅焊料及高纯材料。

[通信作者] 彭巨擘(1975—),男,博士,正高级工程师,主要研究方向为无铅焊料及高纯材料。

[基金项目] 云南省重大科技专项计划(202002AB080001)。

[引用格式] 贾元伟,陈亮亮,伍美珍,等. 铟-铋二元合金真空蒸馏气-液平衡研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(2): 149-156.

法均存在流程长、金属回收率低、环保压力大等问题。如何清洁高效分离 In-Bi 合金是目前 IBO 废靶回收行业亟待解决的关键问题。真空蒸馏具有工艺流程短、能源消耗低、“三废”排放少、金属回收率高等诸多优点,被广泛应用于粗金属的分离提纯以及二次资源的清洁循环利用^[7-8],但 In 与 Bi 的饱和蒸气压相近,难以分离,目前采用真空蒸馏法从 IBO 废靶中回收铟和铋得到研究者的关注。

气-液平衡(vapor-liquid equilibrium, VLE)相图能够连续定量预测不同温度及压力下合金组元在气-液相间的分布。另外,基于 VLE 相图,可以在实验前根据所需产品的成分选择蒸馏温度、系统压力等工艺参数。近年,昆明理工大学真空冶金国家工程研究中心将 VLE 相图引入真空冶金,用于指导真空蒸馏实践。一般而言,可通过理论计算和实验测定两种方法建立合金体系的 VLE 相图,然而,真空冶金是在高温真空环境下进行的冶金过程,且合金熔点较高,对设备要求高,通过实验测定合金体系的 VLE 数据面临诸多挑战,且费时、费力。在有限的实验测定基础上,采用热力学模型计算 VLE 数据是获取合金体系 VLE 数据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。近年来,分子相互作用体积模型(MIVM)被广泛应用于铅基、锡基合金体系的活度及 VLE 预测,取得了良好效果。目前,铟基二元合金体系的气-液平衡研究尚未见到报道。因此,本研究选择 In-Bi 二元合金进行真空蒸馏实验,进一步获得 In-Bi 合金的 VLE 实验值;另外,基于 VLE 理论,采用 MIVM 预测 In-Bi 合金组元的活度及气液平衡数据,并与实验值进行对比分析。本研究将获得可靠的铟基合金体系 VLE 预测模型,为真空蒸馏分离铟基二元合金工艺参数优化提供指导。

1 实验

1.1 实验原料

实验采用 In-Bi 二元合金(物质的量比 = 0.6:0.4)作为原料(根据相图选取合适物质的量比,避免产生化合物)。配制 In-Bi 二元合金所需的金属铟(In)纯度为 99.99%、金属铋(Bi)纯度为 99.9%,铟来源为云南锡业集团(控股)有限责任公司,铋来源为北京兴荣源科技有限公司。采用原子吸收光谱和重量法对配制的 In-Bi 二元合金进行检测,结果

见表 1。由表 1 可知,分析检测结果与预定配比相吻合,符合实验要求。

表 1 实验所用 In-Bi 二元合金成分
Table 1 The composition of In-Bi binary alloy used in the experiment

合金名称	x_{In} (物质的量比)	x_{Bi} (物质的量比)	w_{In} (质量 分数)/%	w_{Bi} (质量 分数)/%
In-Bi 合金	0.6	0.4	56.90	43.10

1.2 实验装置

本研究中气-液平衡测定采用立式高温真空蒸馏炉(最高可升温至 1 800 K),装置如图 1 所示。实验所用坩埚材质为高纯石墨(99.998wt %),坩埚为内径 30 mm、高度 110 mm 的圆柱形,冷凝盘材料为高纯石墨,表面积为 314 cm²。

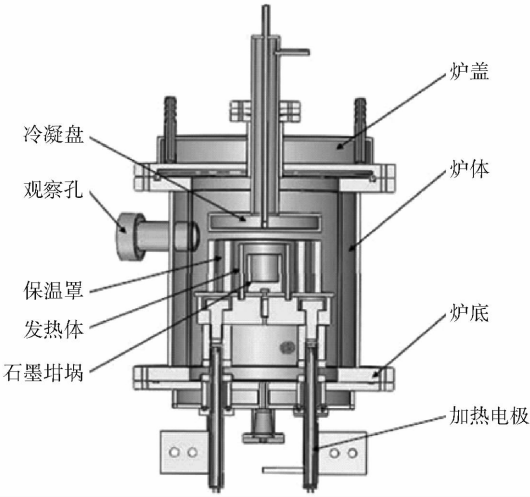


图 1 高温真空蒸馏炉

Fig. 1 High temperature vacuum distillation furnace

开始实验前先开启冷却水,预抽真空检查整个装置的气密性。准备工作完成后,称取 40 g 配制的 In-Bi 合金置于高纯石墨坩埚中,并将其置于真空炉内,打开机械泵抽真空,待真空抽至 10 Pa 左右,设置两段升温程序,一段升温(升温速率为 10 ℃/min),一段保温,设置结束后启动加热程序。实验过程中,保持炉内真空度为 5 ~ 10 Pa。保温结束后,待真空炉冷却至室温,取出坩埚和冷凝盘,收集挥发物和残留物,测定残留物中铟和铋的含量。

1.3 实验步骤

1) In-Bi 合金体系真空蒸馏平衡时间实验研究。在一定温度下,通过改变不同的保温时间,根据

每组实验后残留物的质量变化来判断合金蒸馏是否达到平衡状态,进而确定平衡时间。

2) In-Bi 合金体系真空蒸馏 VLE 实验研究。平衡时间确定后,根据平衡时间进行第一组蒸馏实验。一般而言,温度越高,分子热运动越快,体系达到平衡所需时间越短,因此本研究中,实验温度每升高 30 ℃,保温时间减少 10 min。

本研究采用原子吸收光谱法对实验后的残留物进行化学分析,测定铟和铋的含量,通过质量守恒定律计算气相中两组元的含量。

2 模型计算

2.1 分子相互作用体积模型

分子相互体积作用模型(MIVM)是陶东平基于自由体积理论以及晶格理论,并结合统计热力学推导出的热力学模型。

根据 MIVM,体系的摩尔过剩吉布斯能 G_m^E 表示为式(1),二元液态混合物 $i-j$ 的摩尔过剩 Gibbs 能 G_m^E 可表示为式(2);偏摩尔量和摩尔量之间存在热力学关系式(3)。

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

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln \left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) + x_j \ln \left(\frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) - \frac{x_i x_j}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i = \frac{G_m^E}{RT} \left(\frac{\partial (G_m^E/RT)}{\partial x_i} \right)_{T,P,x[i,C]} - \sum_{l=1}^{C-1} x_l \left(\frac{\partial (G_m^E/RT)}{\partial x_l} \right)_{T,P,x[l,C]} \quad (3)$$

式中: $\bar{G}_i^E$ 为组元 i 的偏摩尔过剩 Gibbs 能;下标符号 $x[i, C]$ 代表 x_l 和 x_c 是偏微分的两个变量,且 $x_c = 1 - \sum_{l=1}^{C-1} x_l$ 是一个从属变量, R 为常数, T 为热力学温度, B_{ij} 和 B_{ji} 为势能相互作用参数, Z_i 、 Z_j 为配位数, V_{mi} 、 V_{mj} 分别是纯物质 i 、 j 的摩尔体积。

将式(3)代入式(2)可得组元 i 、 j 的活度系数表达式,见式(4)~(5)。

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} \right) - \frac{x_i V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} - \frac{x_j V_{mi} B_{ij}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} - \frac{x_j^2}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right) \quad (4)$$

$$\ln \gamma_j = 1 + \ln \left(\frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} \right) - \frac{x_j V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} - \frac{x_i V_{mj} B_{ji}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}} - \frac{x_i V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}} - \frac{x_i^2}{2} \left(\frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right) \quad (5)$$

从式(4)和(5)可知,为求得活度系数 γ_i 、 γ_j ,首先需获得配位数 Z_i 、 Z_j 。 Z_i 表达式见式(6),即修正的配位数方程。

$$Z_i = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2\pi}}{r_{mi} - r_{oi}} \left(\frac{r_{mi}^3 - r_{oi}^3}{r_{mi} - r_{oi}} \right) \rho_i r_{mi} \exp \left(\frac{\Delta H_{mi}(T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right) \quad (6)$$

式中: $Z_c = 12$ 为密堆配位数; r_{oi} 可通过金属在熔点附近结构参数实验值拟合为原子共价直径 d_{covi} 的比例关系,即 $r_{oi} = 0.918 d_{covi}$; r_{mi} 可近似为原子直径 σ_i ,即 $r_{mi} = \sigma_i$ 。

将活度系数代入式(7),即可获得组元 i 的活度,见式(7)。

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (7)$$

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标准偏差 S_i^* 和平均相对偏差 S_i 进行分析。 S_i^* 和 S_i 的表达式分别见式(8)、式(9)。

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [a_{i,\exp} - a_{i,\text{cal}}]^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

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

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

2.2 气-液平衡(VLE)

二元合金体系达到气液相平衡的热力学条件是各组元在气相和液相中的逸度相等,见式(10)。

$$\hat{\Phi}_{iPY_i}^v = \Phi_i^* p_i^* \gamma_i x_i \exp \left(\frac{V_i^l (p - p_i^*)}{RT} \right) \quad (10)$$

式中: p_i^* 是组元 i 在温度 T 时的饱和蒸汽压; γ_i 是组元 i 在液相中的活度系数; x_i 和 y_i 分别是组元 i 在液相和气相中的物质的量比; $\hat{\Phi}_i^v$ 、 Φ_i^* 分别为组元 i 在气相中的逸度系数和组元 i 的饱和液态逸度系

数; T 和 p 分别是系统温度和压力; V_i^l 是纯组分 i 的摩尔体积; R 是理想气体常数。

由于本研究是真空条件下的气液相平衡, $\hat{\Phi}_i^v = \Phi_i^* = 1$;且低压条件下, $\exp\left(\frac{V_i^l(p-p_i^*)}{RT}\right)$ 也近似等于1,式(10)可简化为式(11)。

$$py_i = p_i^* \gamma_i x_i \tag{11}$$

对于二元合金体系 $i-j$,存在关系式(12)~(13)。

$$x_i + x_j = 1; y_i + y_j = 1 \tag{12}$$

$$p = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j x_j = p_i^* \gamma_i x_i + p_j^* \gamma_j (1 - x_i) \tag{13}$$

联立式(11)和式(13),可得到组元 i 在液相和气相中的物质的量比 x_i 和 y_i 的表达式,见式(14)~(13)。

$$x_i = \frac{p - p_j^* \gamma_j}{p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j} \tag{14}$$

$$y_i = \frac{p_i^* \gamma_i x_i}{p} \tag{15}$$

3 结果与讨论

表2为In-Bi合金在5~10 Pa下的蒸馏实验条

件与实验结果,结果表明,1 183 K条件下,当保温时间从2.5 h增至3.17 h,残留物质量变化不大。因此,In-Bi合金在1 183 K真空蒸馏过程中的平衡时间确定为3.17 h。确定平衡时间后,即可设置温度为唯一变量开展In-Bi合金的VLE测定实验。

表2 In-Bi合金蒸馏实验条件与结果
Table 2 Experimental conditions and results of In-Bi alloy distillation

序号	原料质量/g	蒸馏温度/K	蒸馏时间/h	残留物质量/g	挥发物质量/g
1 [#]	40.00	1 183	2.00	29.32	10.68
2 [#]	40.00	1 183	2.50	28.65	11.35
3 [#]	40.00	1 183	3.00	28.01	11.09
4 [#]	40.00	1 183	3.17	27.74	12.26
5 [#]	40.00	1 213	3.00	25.16	14.24
6 [#]	40.00	1 243	2.83	23.52	16.48

表3为In-Bi合金蒸馏实验化学分析结果,由表3可知,1 183 K时,当残留物中In含量为80.80%时,挥发物中Bi含量达到97.17%,表明采用真空蒸馏可分离In-Bi合金。另外,随着蒸馏温度的升高,In挥发进入气相增多,当蒸馏温度升高到1 243 K时,气相中In的含量从2.83%增至18.32%。

表3 In-Bi合金蒸馏实验化学分析结果

Table 3 Chemical analysis results of In-Bi alloy distillation experiment

温度/K	液相				气相			
	In		Bi		In		Bi	
	质量分数/%	质量/g	质量分数/%	质量/g	质量分数/%	质量/g	质量分数/%	质量/g
1 183	80.80	22.413	19.20	5.326	2.83	0.347	97.17	11.913
1 213	80.94	20.849	19.07	4.911	13.42	1.911	86.58	12.329
1 243	83.93	19.740	16.07	3.779	18.32	3.019	81.68	13.460

将In-Bi合金蒸馏实验结果与模型预测值进行对比,模型预测流程见图2。

表4列出了采用MIVM计算In-Bi二元合金组元活度所需参数,查阅文献得到In-Bi合金组元的活度系数实验值,结合式(4)和式(5)进行拟合,获得对势能相互作用参数 B_{ij} 、 B_{ji} ,结果见表4。将 B_{ij} 、 B_{ji} 代入式(7)即可计算得到In-Bi合金组元的活度,结果如表5所示。为了简便直观地对比活度计算值与实验值,绘制了活度计算值与实验值对比图,如图3所示。从表5和图3中可看出,MIVM活度计算值与实验值吻合较好。为了定量检验模型计算值的可靠性,采用式(8)和式(9)分别计算平均标准

偏差和平均相对偏差,结果见表6。从表6可看出,两组元的平均标准偏差分别为 $\pm 0.013\ 9$ 、 ± 0.007 ,平均相对偏差分别为 $\pm 11.216\%$ 、 $\pm 11.452\ 1\%$,表明采用MIVM计算In-Bi合金组元的活度是可靠的。

饱和蒸气压计算公式见式(16),表7列出了计算In、Bi纯物质饱和蒸气压所需参数。结合In、Bi饱和蒸气压 P^* 及活度系数,采用式(14)和式(15)即可计算得到同一压强、不同温度下In-Bi合金体系的VLE数据,将计算值与对应温度下的实验值进行对比,结果如表8所示。

$$\log P^* = AT^{-1} - B \lg T + CT + D \tag{16}$$

表 4 MIVM 计算活度所需参数

Table 4 Parameters required for MIVM to calculate activity

元素符号	T_{mi}/K	$V_{mi}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{mi}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$d_{\text{cov } i}/10^{-8}\text{ cm}$	$\sigma_i/10^{-8}\text{ cm}$	B_{ij}	B_{ji}
In	430	$16.30[1+0.97\times10^{-4}(T-430)]$	3.260	2.880	2.640	1.956 3	0.386
Bi	544	$20.87[1+1.17\times10^{-4}(T-544)]$	10.88	3.380	2.920		

表 5 In-Bi 合金组元活度及活度系数计算值与实验值 ($T=600\text{ K}$) 对比

Table 5 Comparison between the calculated and experimental values ($T=600\text{ K}$) of the activity and activity coefficient of In-Bi alloy components

x_{In}	x_{Bi}	实验值				计算值			
		a_{In}	a_{Bi}	γ_{In}	γ_{Bi}	a_{In}	a_{Bi}	γ_{In}	γ_{Bi}
1.000	0.000	1.000	0.001	1.000	0.275	1.000	0.000	1.000	0.396
0.900	0.100	0.883	0.041	0.981	0.407	0.893	0.046	0.992	0.458
0.800	0.200	0.750	0.105	0.938	0.527	0.774	0.106	0.967	0.529
0.700	0.300	0.618	0.189	0.883	0.631	0.646	0.183	0.923	0.609
0.600	0.400	0.493	0.289	0.821	0.723	0.515	0.279	0.859	0.696
0.500	0.500	0.376	0.403	0.752	0.805	0.388	0.393	0.777	0.786
0.400	0.600	0.271	0.527	0.677	0.878	0.274	0.524	0.684	0.873
0.300	0.700	0.180	0.656	0.600	0.937	0.177	0.662	0.590	0.946
0.200	0.800	0.106	0.782	0.529	0.978	0.102	0.794	0.511	0.992
0.100	0.900	0.048	0.897	0.475	0.997	0.048	0.906	0.477	1.006
0.000	1.000	0.001	1.000	0.455	1.000	0.000	1.000	0.574	1.000

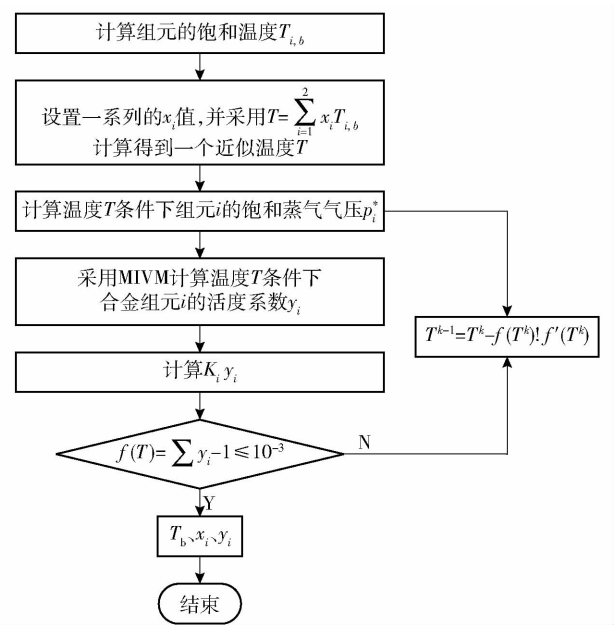


图 2 二元合金 VLE 值计算流程

Fig.2 Calculation flow chart of VLE value of binary alloy

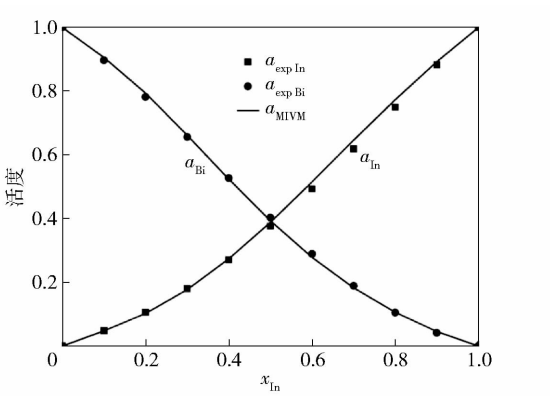


图 3 In-Bi 合金组元活度 MIVM 计算值与实验值 ($T=600\text{ K}$) 对比

Fig.3 In-Bi alloy component activity MIVM calculated value and experimental value ($T=600\text{ K}$) comparison

从表 8 可看出, In-Bi 合金体系 VLE 计算值与实验值吻合。为了更加直观地对比 VLE 计算值与实验值,将 VLE 计算值和实验值绘制于图 4 中。由

表 6 MIVM 计算值与实验值的平均标准偏差及平均相对偏差

Table 6 The mean standard deviation and mean relative deviation of MIVM calculated values and experimental values

合金组元	平均标准偏差 S_i^*	平均相对偏差 $S_i/\%$
In	0.013 9	11.216
Bi	0.007	11.452 1

表 8 In-Bi 合金 VLE 计算值与实验值对比

Table 8 Comparison of calculated and experimental values of VLE for In-Bi alloys

温度/K	MIVM 计算值				实验值			
	In 物质的量比		Bi 物质的量比		In 物质的量比		Bi 物质的量比	
	液相	气相	液相	气相	液相	气相	液相	气相
1 183	0.808 0	0.062 7	0.192 0	0.937 3	0.884 5	0.050 3	0.115 5	0.949 7
1 213	0.882 0	0.126 1	0.118 0	0.873 9	0.885 4	0.220 0	0.114 6	0.780 0
1 243	0.931 0	0.233 9	0.069 0	0.766 1	0.904 8	0.289 9	0.095 2	0.710 1

是可靠的。计算值与实验值存在偏差的主要原因如下:① MIVM 是基于理想状况下计算的,但合金蒸馏实验条件无法达到理想平衡状态;②在合金蒸馏实验中,少量气相被真空泵抽走,合金组元质量损失导致实验偏差;③在合金蒸馏实验中,冷凝的液相因产生偏析现象,可能会导致残留物化学分析结果产生误差;④目前还未能找到合适的气-液平衡装置用于准确测定低压高温下合金体系的气-液平衡数据。MIVM 是基于溶液体系建立的,对于合金的适用范围即为液体合金的温度范围:合金的熔点—合金的沸点。采用 MIVM 计算钢基合金的 VLW 值适用于不同物质的量比比下的钢基合金,适用范围较广。

图 4 中,在温度 1 200 K 下作 1 条水平线与气相线交于点 P,与液相线交于点 Q,进而可知在温度 1 200 K、系统压力 10 Pa 条件下开展 In-Bi 二元合金真空蒸馏实验且达到气液相平衡时,液相中 In 的物质的量比为 0.853,气相中 In 的物质的量比为 0.093 7。可见,基于气-液平衡相图,可根据实验参数提前预测产品的成分。另外,还可根据所需产品成分在实验前提前确定实验参数。例如,为使气相中铋含量(物质的量比)高于 0.999 9,10 Pa 条件下的蒸馏温度不能高于 1 078 K。

本研究将 MIVM 预测与合金蒸馏实验相结合,

表 7 计算 In、Bi 饱和蒸气压所需参数
Table 7 Parameters required to calculate the saturated vapor pressure of In and Bi

元素	A	B	C	D	温度范围/K
In	-12 580	-0.45	-	11.91	429 ~ 2 333
Bi	-10 400	-1.26	-	14.47	300 ~ 1 837

图 4 可知,计算值与实验值虽存在一定偏差,但基本吻合,表明采用 MIVM 预测 In-Bi 合金体系的 VLE

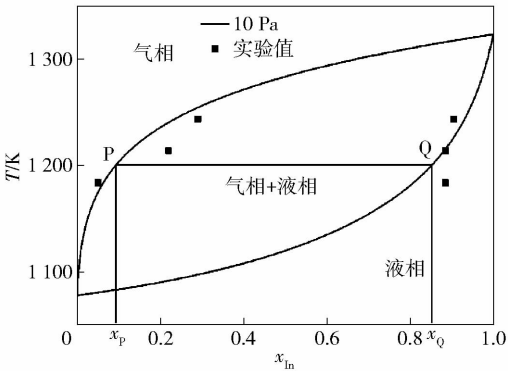


图 4 In-Bi 合金气液平衡实验值与计算值对比
Fig. 4 Comparison of experimental and calculated values of In-Bi alloy gas-liquid equilibrium

获得了可靠的钢基合金体系 VLE 预测模型,同时为钢基合金真空蒸馏分离提纯提供了可靠的实验数据。

4 结论

本文以配置的 In-Bi 合金为原料进行真空蒸馏实验,以获得 In-Bi 合金的 VLE 值,并采用 MIVM 预测 In-Bi 合金组元的活度及气液平衡数据,与试验值进行对比分析,得到以下结论。

1) In-Bi 合金真空蒸馏实验结果表明:1 183 K 时,当残留物中 In 含量为 80.80% 时,挥发物中 Bi

含量达到 97.17%, 表明采用真空蒸馏可分离 In-Bi 合金中的 In 元素和 Bi 元素。

2) 采用 MIVM 预测 In-Bi 合金组元的活度, 平均标准偏差分别为 ± 0.0139 、 ± 0.007 ; 平均相对偏差为 $\pm 11.216\%$ 、 $\pm 11.4521\%$, 表明采用 MIVM 预测 In-Bi 合金的活度是可靠的。

3) 采用 MIVM 预测了 In-Bi 合金体系的 VLE 值, 与实验值吻合, 表明采用 MIVM 预测铟基合金体系的 VLE 值是可靠的, 且适用于不同物质的量比下的铟基合金, 可用于指导真空蒸馏分离铟基合金。

4) 采用 MIVM 预测与真空蒸馏实验相结合, 不仅验证了 MIVM 的可靠性, 还获得了真空蒸馏分离 In-Bi 合金的工艺参数。

[参考文献]

- [1] 周艳晶. 中国铟资源动态物质流研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2021.
ZHOU Yanjing. Dynamic material flow analysis of indium in China [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2021.
- [2] 赵云彪, 方贵聪, 王登红. 人类“铋”需——走近稀有金属铋[J]. 自然资源科普与文化, 2021(1): 14-16.
ZHAO Yunbiao, FANG Guicong, WANG Denghong. “Bismuth” needs of mankind—approaching the rare metal bismuth[J]. Scientific and Cultural Popularization of Natural Resources, 2021(1): 14-16.
- [3] 张伟波, 陈秀法, 陈玉明, 等. 全球铟矿资源供需现状与我国开发利用建议[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 1-8.
ZHANG Weibo, CHEN Xiufa, CHEN Yuming, et al. Current status of supply and demand of global indium mineral resources and suggestions for development and utilization in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 1-8.
- [4] 秦祖赠, 刘自力, 杨克迪, 等. 含铟、铋可见光催化剂的研究进展[C]//第七届全国工业催化技术及应用年会论文集, 2010: 11-15.
QIN Zuzeng, LIU Zili, YANG Kedi, et al. Research progress of visible light catalysts containing indium and bismuth[C]//Proceedings of the 7th National Annual Conference on Industrial Catalytic Technology and Application, 2010: 11-15.
- [5] 田苗苗, 范翊, 刘星元. 透明导电铟铋氧化物薄膜的制备及其性能[J]. 发光学报, 2010, 31(4): 605-608.
TIAN Miaomiao, FANG Xu, LIU Xingyuan. Fabrication and characteristics of transparent conducting bismuth-doped thin indium oxide film[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2010, 31(4): 605-608.
- [6] 王宁. 新型透明导电氧化物薄膜的设计与制备及其在有机光电器件中的应用研究[D]. 长春: 中国科学院研究生院(长春光学精密机械与物理研究所), 2010.
WANG Ning. Design and fabrication of new transparent conducting

- oxides and their applications in organic optoelectronics [D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and physics, Chinese Academy of Sciences, China, 2010.
- [7] 张燕斌, 林华国, 巩翠新. 有色金属真空冶金的技术分析[J]. 冶金与材料, 2019, 39(5): 174-176.
ZHANG Yanbin, LIN Huaguo, KONG Cuixin. Technical Analysis of Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals[J]. Metallurgy and Materials, 2019, 39(5): 174-176.
- [8] 刘环, 魏钦帅, 刘大春, 等. 真空蒸馏铟锡合金回收金属铟的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(10): 902-906.
LIU Huan, WEI Qinshuai, LIU Dachun, et al. Indium recovery from indium-tin alloy by vacuum distillation[J]. Chinese journal of Vacuum Science and Technology, 2012, 32(10): 902-906.
- [9] 杨扬, 谢梦. 加速 ITO 靶材国产化, 完善铟产业链发展[J]. 新材料产业, 2017(12): 35-38.
YANG Yang, XIE Meng. Accelerate the localization of ITO targets and improve the development of the indium industry chain [J]. Advanced Materials Industry, 2017(12): 35-38.
- [10] 徐禄平. 第三代半导体发展报告[C]//TFC'19 第十五届全国薄膜技术学术研讨会摘要集. 2019: 5.
XU Luping. The third generation semiconductor development report[C]//TFC'19 The 15th National Thin Film Technology Academic Symposium Abstract Collection, 2019: 5.
- [11] 李冬生, 刘大春, 杨斌, 等. 铟锡合金真空蒸馏分离的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(2): 176-179.
LI Dongsheng, LIU Dachun, YANG Bin, et al. Research on vacuum distillation and separation of indium-tin alloy[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2012, 32(2): 176-179.
- [12] 王丽娜. 分子相互作用体积模型在铁基、镍基液态合金体系中的应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
WANG Lina. Application of molecular interaction volume model in Fe-based and Ni-based liquid alloy systems [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007.
- [13] H W Yang, D P Tao, X M Yang, et al. Prediction of the formation enthalpies of Bi-Cd-Ga-In-Pb-Bi-Zn liquid alloys by binary infinitely dilute enthalpies [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480: 625-628.
- [14] 任佳琦, 徐俊杰, 孔令鑫, 等. 锡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, 2020, 30(10): 2399-2409.
REN Jiaqi, XU Junjie, KONG Lingxin, et al. Model prediction of activity and vapor-liquid equilibrium of tin-based alloy system [J]. The Chinese journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(10): 2399-2409.
- [15] L X Kong, B Yang, B Q Xu, et al. Application of molecular interaction volume model in separation of Pb-Sn-Sb ternary alloy by vacuum distillation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2408-2415.
- [16] 孔令鑫, 杨斌, 李一夫, 等. MIVM 在真空蒸馏分离锡锌合

- 金中的应用及实验研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(5): 483–489.
- KONG Lingxin, YANG Bin, LI Yifu, et al. Modeling and experimental study of tin-zinc alloy separation by vacuum distillation [J]. Chinese journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(5): 483–489.
- [17] 孔令鑫, 李一夫, 杨斌, 等. 分子相互作用体积模型在真空蒸馏分离铅锡合金中的应用[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(12): 1129–1135.
- KONG Lingxin, LI Yifu, YANG Bin, et al. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation separation of Pb-Sn alloys[J]. Chinese journal of Vacuum Science and Technology, 2012, 32(12): 1129–1135.
- [18] 陶东平. 分子相互作用体积模型的基本特征和应用[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2004 (4): 15–22.
- TAO Dongping. Basic features and applications of molecular interaction volume model [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology), 2004 (4): 15–22.

Study on vapor-liquid equilibrium of In–Bi binary alloy in vacuum distillation

JIA Yuanwei¹, CHEN Liangliang^{2,3}, WU Meizhen¹, KONG Lingxin^{2,3,4,5}, CHEN Lishi¹,
XU Baoqiang^{2,3,4,5}, YANG Bin^{2,3,4,5}, ZHANG Jiatao¹, PENG Jubo¹

(1. R&D Center of Yunnan Tin Group Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. National Engineering Research Center for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

4. Yunnan Key Laboratory of Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals, Kunming 650093, China;

5. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, Kunming 650093, China)

Abstract: A large amount of waste containing In–Bi will be produced during processing the new high-performance transparent conductive oxide film (IBO). In addition, with the wide application of IBO, IBO waste target will also increase. In the process of vacuum distillation for separation and purification, the saturated vapor pressure of In and Bi is similar, so it is difficult to obtain satisfactory process parameters. The vapor-liquid equilibrium (VLE) phase diagram can be used to guide the practice of vacuum distillation. In this paper, vacuum distillation experiments were carried out with the configured In–Bi alloy as raw material to obtain the VLE value of In–Bi alloy, and MIVM was used to predict the activity and gas-liquid equilibrium data of In–Bi alloy components. The following conclusions were obtained. under the conditions of system pressure of 5 ~ 10 Pa and distillation temperature of 1 183 K, when the In content in the residue is 80.80%, the Bi content in the volatiles reaches 97.17%, which indicating that the In–Bi alloy can be separated by vacuum distillation. The molecular interaction volume model (MIVM) was used to calculate the activity of components of In–Bi alloy. The average standard deviations of the calculated values and the experimental data were ± 0.0139 and ± 0.007 , respectively, and the average relative deviations were $\pm 11.216\%$ and $\pm 11.452\%$, respectively. The results show that the MIVM is reliable for predicting the activity of In–Bi alloy. The vapor-liquid equilibrium (VLE) data of In–Bi alloy was predicted based on the MIVM. A comparison shows that the predicted value is consistent with the experimental data determined in this study, which indicates that the MIVM is reliable for predicting the VLE value of indium-based alloys and can be used to guide the separation of indium-based alloy by vacuum distillation. The reliability of the MIVM model was verified and the process parameters for vacuum distillation separation of indium-based alloys are also optimized based on the model prediction and vacuum distillation experiments. This study will provide guidance for vacuum separation and purification of indium-based alloys or processing of complex materials containing indium.

Key words: In–Bi alloy; separation of In–Bi; IBO waste target material; vacuum distillation; gas-liquid equilibrium phase diagram; MIVM; activity prediction