

文章编号:1000-582X(2002)05-0086-03

含碳氧化锌球团还原的动力学

郭兴忠, 张丙怀, 阳海彬

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要:采用等温法研究了纯氧化锌配加石墨碳粉制成含碳氧化锌球团在1000~1150℃下还原的动力学。研究表明:还原温度对含碳纯氧化锌还原速度有显著影响,温度愈高,还原反应速度愈大;根据Arrhenius方程计算出在1000~1150℃下碳的气化反应、界面化学反应和气相扩散为限制环节的活化能分别为37.615 kJ/mol、43.192 kJ/mol和46.548~53.280 kJ/mol;与其它氧化锌的还原方式相比,含碳纯氧化锌球团还原反应的活化能要小得多,其还原速度主要由气相扩散控制。

关键词:氧化锌;还原;动力学;活化能

中图分类号:TE801.1

文献标识码:A

钢铁厂含锌铅粉尘的回收处理是国内外冶金界研究的热点之一,作者也正致力于这方面的研究,并提出了锌铅分离的概念。分析认为粉尘中氧化锌和氧化铅的还原速度对锌铅分离有重要作用,对此文中研究纯氧化锌的还原动力学,并作了比较,为锌铅分离提供理论依据。

对于氧化锌还原速度的限制环节,认识尚不完全统一。有的对鼓风炉中氧化锌还原的研究认为,碳的气化反应是其还原的速度限制环节^[1];有的对粉尘中氧化锌还原的研究认为,限制环节为CO还原氧化锌的化学反应^[2],但含碳纯氧化锌球团的还原尚无报道。一般来说,关于速度限制环节的判断是按反应活化能的数量级来确定的,还原速度式的表达对反应活化能的数量有很大影响^[3,4]。作者研究了纯氧化锌和石墨碳粉组成含碳氧化锌球团的还原机理,得到含碳氧化锌球团还原反应的活化能及限制性环节。

1 研究方法

将一定比例的氧化锌试剂、石墨粉和水玻璃,用适量水混合均匀,制成8~10mm含碳氧化锌球团,100℃干燥2~4h。装入刚玉坩埚中,N₂流气氛,置于高温铂丝炉中测定1000、1050、1100、1150℃温度下失重率随时间的变化。炉口有专门的收集装置,形成负压,可收集挥发物和排除气体。

高温条件下,还原出的锌为锌蒸气并挥发逸出,气相中包括锌、CO、CO₂,在过量碳存在的条件下,气相中主要为CO和锌^[5],所以可按下列公式计算不同时间下氧化锌的还原率:

$$\alpha = \frac{(W_0 - W_t)16/93}{W_0 C_0} \quad (1)$$

式中,W₀和W_t分别代表球团的初始质量和t时刻质量(g);C₀是球团中初始氧百分浓度(%);16为O的摩尔质量;93为CO和Zn的摩尔质量之和。

根据试验结果和上式,计算出不同温度下的还原率α,选用合适的还原反应的动力学方程^[6],确定动力学机构和表观活化能。

2 实验结果

氧化锌还原率α和时间t的关系曲线见图1。

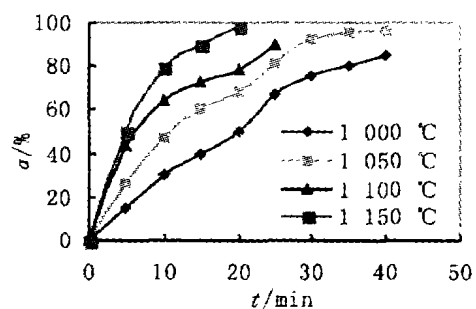


图1 不同温度下氧化锌还原率与时间的关系

· 收稿日期:2002-01-15

作者简介:郭兴忠(1974-),男,云南曲靖人,重庆大学博士研究生,主要从事冶金新工艺和新技术、资源综合利用及冶金环保方面的研究。

从图 1 看出,随温度的升高,还原速度加快,还原率提高;随还原时间的增加,氧化锌还原率增加。

3 还原机构

若认为含碳球团中氧化锌的还原是由碳气化反应所控制,则还原剂的减少速度便可表示氧化锌还原速度^[6],即

$$dW_C/dt = -kW_C \quad (2)$$

式中, W_C 为含碳球团中碳的质量(g); k 为反应速度常数; t 为反应时间;对上式进行 $0 \rightarrow t$ 积分得:

$$\ln(W_{C,t}/W_{C,0}) = -kt \quad (3)$$

$$\ln(1 - W_{C,loss}/W_{C,0}) = -kt \quad (4)$$

式中, $W_{C,loss}$ 为含碳球团中碳的质量损失(g), $W_{C,loss}/W_{C,0}$ 与还原率 α 有一定的对应关系,气相中主要为 Zn 与 CO,通过(1)式换算得到 $W_{C,loss}/W_{C,0}$ 与还原率 α 的对应关系:

$$W_{C,loss}/W_{C,0} = 0.6668\alpha \quad (5)$$

因此(4)式变为:

$$\ln(1 - 0.6668\alpha) = -kt \quad (6)$$

通过(6)式,建立 $-\ln(1 - 0.6668\alpha)$ 和时间 t 的线性关系,见图 2。

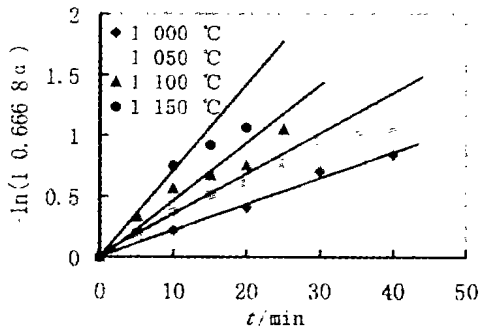


图 2 $-\ln(1 - 0.6668\alpha)$ 与时间关系曲线

若认为含碳球团中氧化锌的还原是由气相扩散所控制,且扩散符合菲克(Fick)定律,则还原速度可分别用杨德尔(Jander)方程和金斯特林格(Ginstling)方程^[7]表达为:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad (7)$$

$$[1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}] = kt \quad (8)$$

根据上 2 式处理本次实验的数据,建立了 $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ 与 t 、 $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$ 与 t 的线性关系,如图 3 和图 4。

若认为氧化锌的还原是由相界面反应或局部反应所控制,还原速度可由 Mckwan 方程^[7]表达,即

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (9)$$

根据上式,建立 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 与时间 t 的关系见图 5。

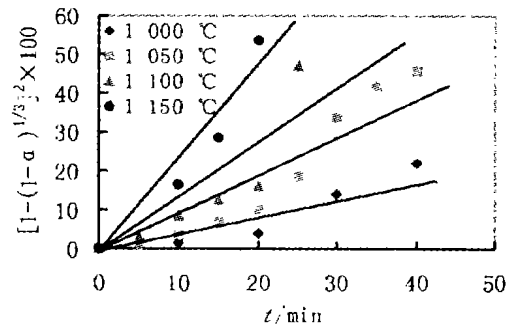


图 3 $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ 与时间关系曲线

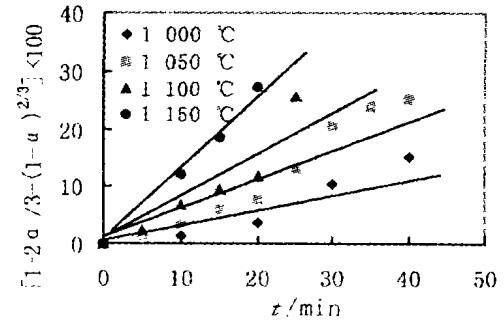


图 4 $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$ 与时间关系曲线

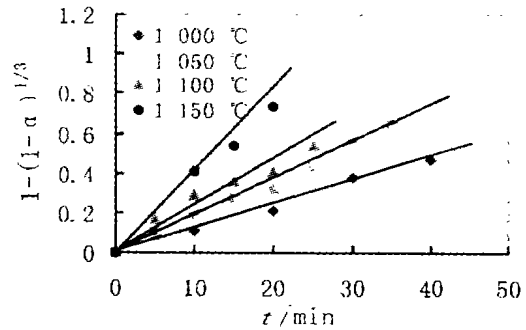


图 5 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 与时间关系曲线

由图 2 - 图 5 得到 1 000、1 050、1 100、1 150 °C 下氧化锌还原的表观反应速率常数 k ,见表 1。已知不同温度下含碳球团中氧化锌还原反应速率常数,采用 Arrhenius 经验方程^[6]的一般形式: $k = A \exp(-E/RT)$ 或 $\ln k = \ln A - E/RT$,得到 $-\ln k$ 与 $1/T$ 关系的回归方程及反应的活化能,见表 2。

表 1 不同温度下氧化锌还原的反应速率常数 $k (\times 10^{-2})$

反应速率方程	$\theta/^\circ\text{C}$			
	1 000	1 050	1 100	1 150
$-\ln(1 - 0.6668\alpha) = kt$	2.13	2.67	3.75	5.38
$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt$	0.569	1.253	1.608	2.532
$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$	0.397	0.703	0.906 7	1.343
$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$	1.2	1.8	1.96	3.6

表 2 氧化锌还原反应的活化能 E

反应速率方程	$\ln k - 1/T$ 回归方程	回归系数 r	表观活化能 $E/(kJ \cdot mol^{-1})$
$-\ln(1 - 0.6668\alpha) = kt$	$-\ln k = -0.01667 + 4524.318(1/T)$	0.9936	37.615
$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt$	$-\ln k = -0.01464 + 5598.814(1/T)$	0.9964	46.548
$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$	$-\ln k = -0.01106 + 6408.511(1/T)$	0.9984	53.280
$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$	$-\ln k = -0.01580 + 5195.140(1/T)$	0.9949	43.192

从表 2 中看出,各个限制环节获得的表观活化能都比较小,说明纯氧化锌制成的含碳球团的还原是比较容易的。文献[1]根据碳的气化反应为限制环节确定的活化能为 185.4 kJ/mol,而根据 CO 还原氧化锌的化学反应为限制环节得到的活化能为 123.6 kJ/mol,文献[2]在锌、铅、铁共同存在条件下,锌挥发的限制环节为 CO 还原氧化锌的化学反应,其活化能为 79.42 kJ/mol,这些活化能都比同等限制环节下本次实验确定的活化能要大,这是因为本次实验采用粒度很细的纯化学试剂制成含碳球团,并采取直接还原的方式进行还原,碳的气化反应在 1 000 °C 以上进行得很快,而同时含碳球团中碳与氧化锌接触紧密,界面反应也容易进行,而文献[1]是鼓风状态下锌焙烧矿的还原,文献[2]是含锌粉尘球团的还原,2 种原料条件都不是纯物质,原料条件均差于含碳纯氧化锌球团,自然其还原的活化能要高的多。

就本次实验的活化能看,根据碳的气化反应和界面化学反应为限制环节计算得到的活化能小,说明其对氧化锌还原影响较小;而根据气相扩散为反应速度限制环节的活化能得到的活化能大,说明其对氧化锌还原影响较大,所以认为含碳纯氧化锌球团中氧化锌还原速度应由气相扩散所控制。

4 结 论

采用纯氧化锌粉和石墨碳粉配加水玻璃制成含碳氧化锌球团,在 1 000 ~ 1 150 °C 下进行还原的失重研

究,得到以下结论:

- 1) 温度对含碳纯氧化锌还原速度有显著影响,温度愈高,还原反应速度愈大;
- 2) 根据碳的气化反应和界面化学反应为限制环节,计算出在 1 000 ~ 1 150 °C 下的活化能分别为 37.615 kJ/mol 和 43.192 kJ/mol,其对氧化锌还原影响较小;
- 3) 根据气相扩散为限制环节,计算出在 1 000 ~ 1 150 °C 下的活化能为 46.548 ~ 53.280 kJ/mol,认为含碳纯氧化锌球团的还原速度应由气相扩散所控制。

参考文献:

- [1] 徐采栋,林蓉. 锌冶金物理化学[M]. 上海:上海科学技术出版社,1979.
- [2] 王东彦. 钢铁厂含锌铅粉尘配碳球团的直接还原工艺[J]. 北京科技大学学报, 1997, 19(2): 130 - 133.
- [3] DING Y L. Kinetics and mechanism of reduction of carbon - chromite composite pellets[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1997, 24(3): 224 - 229.
- [4] 杨学民,郭占成. 含碳球团还原机理研究[J]. 过程工程学报, 1995, 16(2): 118 - 126.
- [5] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1993. 63.
- [6] 韩其勇. 冶金过程动力学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1983.
- [7] 罗世永,张家芸. 固/固反应动力学预测系统[A]. 2000 年全国冶金物理化学专辑[C]. 北京:中国稀土学会, 2000. 198 - 201.

A Kinetic of the Reduction of ZnO Pellets Containing Graphite

GUO Xing-zhong, ZHANG Bing-huai, YANG Hai-bin

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: A kinetic of the reduction of ZnO pellets containing graphite under the same temperature condition are studied in 1 000 ~ 1 150 °C. The results show: The effect of reduction temperature on reduction rate is remarkable, the reduction rate increases with temperature increasing; the apparent activation energies of carbon gasification, surface reaction calculated and gasification diffusion with Arrhenius equation in 1 000 ~ 1 150 °C are calculated, and they are 37.615 kJ/mol and 43.192 kJ/mol and 46.548 ~ 53.280 kJ/mol respectively, which is less than those of other reduction types of ZnO, and the reducing reaction of ZnO is under control of gasification diffusion.

Key words: zinc oxide; reduction; kinetic; activation energy

(责任编辑 李胜春)