

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0113- 04

碳酸锰热解过程的动力学^①

王成刚¹, 朱 军¹, 韩景智¹, 赵秦生²

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055; 2. 中南工业大学 冶金系, 长沙 410083)

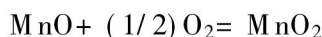
摘 要: 研究了碳酸锰热解过程的动力学, 确定了有关动力学参数。在热解过程中, MnCO_3 离解符合收缩核模型, MnO 氧化符合颗粒模型。 MnCO_3 离解为化学反应所控制, MnO 氧化的前期是混合控制, 氧化后期是扩散控制, 氧气在 MnO_2 产物层中的扩散是 MnO 氧化的限制环节。加快 MnO 氧化速率的有效方法是改变 MnO_2 产物层的结构, 使其多孔疏松, 以此增大氧气的扩散系数。

关键词: 碳酸锰; 热解; 动力学

中图分类号: TF792

文献标识码: A

碳酸锰热解法是利用空气中的氧将碳酸锰转化成二氧化锰的方法, 它是将碳酸锰粉末置入焙烧炉中, 加热到 300~ 400 ℃, 并通入空气使其氧化成二氧化锰的。一般认为^[1~ 8], 碳酸锰转化成二氧化锰由两个化学反应组成, 即 MnCO_3 的离解和 MnO 的氧化, 其化学反应式为



对 MnCO_3 离解和 MnO 氧化这两个独立反应的动力学已有研究, 但对这两个反应同时存在的热解过程动力学的研究还未见报道。目前, 热解过程存在的问题是 MnO_2 的生成率低, 产物中的 MnO_2 含量一般在 65% 左右。虽然也有人提出了一些改进的方法, 但均不理想, 分析其原因是对热解过程的机理了解很少, 没有解决限制 MnO_2 生成的关键问题。本文通过对碳酸锰热解动力学的研究, 了解热解过程的机理, 找出 MnO_2 生成的限制环节, 为热解工艺的改进提供理论依据。

1 实验方法

1.1 试验装置

实验装置为由卧式管状电炉和空气压缩机组成的系统, 卧式电炉炉腔恒温段长为 6 cm, 温度波动为 ± 3 ℃, 空气由压缩机供给。装料的铝舟为特制, 为了减小对气流的干扰, 舟底平整光滑, 高度仅 3 mm。

1.2 试验方法

将卧式电炉升温到指定温度后, 用空气压缩机将一定量的空气鼓入电炉内, 然后将装有一定量的 MnCO_3 粉末的铝舟推入炉内升温热解, 达到一定时间后, 取出置入水中, 中止反应, 经过滤、烘干后, 进行化学成分的分析。实验用的 MnCO_3 粉末平均粒径为 77.8 μm

1.3 分析方法

为了确定热解产物中 MnO_2 , MnCO_3 和 MnO 的含量, 采用失重和化学分析联合法进行, 分析过程分为三步:

(1) 对进炉的 MnCO_3 和热解产物进行称重, 确定反应的失重;

(2) 用硫酸亚铁铵分析产物中 Mn^{2+} 的含量;

(3) 根据反应的失重和产物中 Mn^{2+} 的含量计算产物中各组分的含量。

根据热解产物中 MnO_2 , MnCO_3 和 MnO 含量的变化, 可分别确定出热解过程中 MnCO_3 离解和 MnO 氧化的速率。

2 结果与讨论

2.1 热解过程的速率方程

当 MnCO_3 置入焙烧炉中后, 在加热过程中首先进行的是 MnCO_3 离解。用沉淀法制备的 MnCO_3 是无孔的球形颗粒, MnCO_3 的离解反应先在颗粒表面进行, 然后反应由外向内进行。由于析出的 CO_2 气体穿过产物层向外扩散, MnO 的密度又大于 MnCO_3 的密度, 颗粒有收缩作用, 因而 MnO 层

① 收稿日期: 1999- 05- 04; 修订日期: 1999- 08- 03

作者简介: 王成刚(1956-), 男, 博士, 副教授

是多孔和疏松的。在 MnCO_3 离解的同时, 空气中的氧气通过离解产物层向内扩散, 在 MnO 表面将 MnO 氧化成 MnO_2 。图 1 是热解前后颗粒的形貌^[9]。反应的结果是颗粒由无孔转变成多孔固体, MnCO_3 转变成 MnO_2 和 MnO 的混合物。由此可假定热解过程可用收缩核模型和颗粒模型同时描述, 收缩核模型用于 MnCO_3 的离解, 颗粒模型用于 MnO 的氧化。

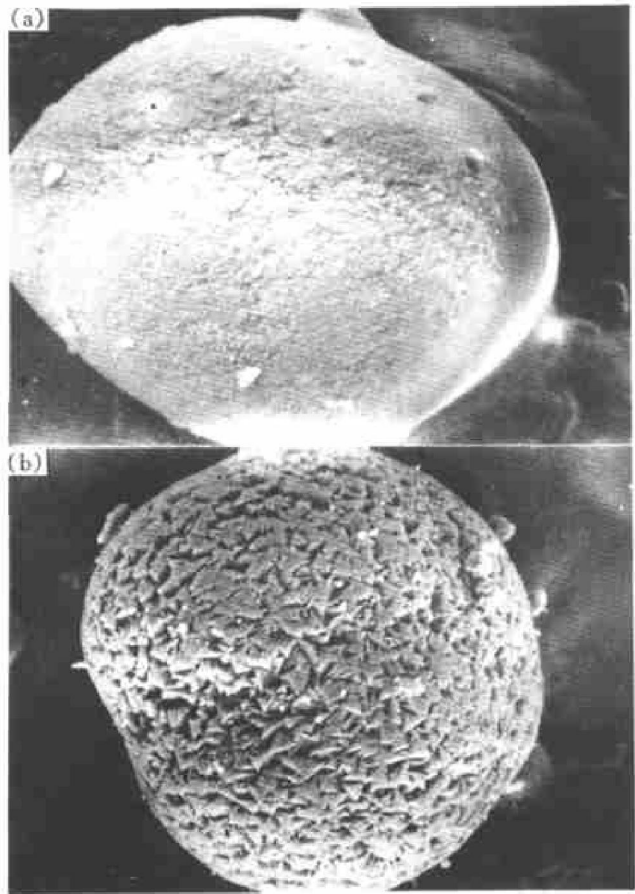


图 1 MnCO_3 颗粒热解前后的 SEM 照片 ($\times 1000$)

Fig. 1 SEM photos of MnCO_3 particle before (a) and after (b) thermal decomposition

根据收缩核 (shrinking core) 模型, 当 MnCO_3 的离解反应为化学反应所控制时, 其速度方程为

$$[1 - (1 - R)^{1/3}] = \frac{k_m}{r_m \rho_m} t \quad (1)$$

根据颗粒 (grain pellet) 模型, 当 MnO 的氧化受扩散和化学反应混合控制时, MnO 氧化的速率方程为

$$\frac{2k_g C_0 t}{\rho_g r_g} = [1 - (1 - x)^{1/3}] + \frac{k_g r_p^2}{6D_g r_g} (1 - \varepsilon) \cdot [1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)] \quad (2)$$

当 MnO 的氧化受扩散控制时, MnO 氧化的速率方程为

$$[1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)] = \frac{12D_g C_0 t}{\rho_g r_p^2 (1 - \varepsilon)} \quad (3)$$

上述各式中各符号的意义为: R — MnCO_3 离解率; k_m —离解反应速率常数; ρ_m — MnCO_3 密度; k_g — MnO 氧化反应速率常数; r_m — MnCO_3 颗粒半径; r_p — MnO 颗粒半径; r_g —粒子的半径; t —反应时间; x — MnO 氧化率; D_g —气体反应物在每个粒子周围产物层中的有效扩散系数; ρ_g — MnO 的密度; C_0 —气态反应物浓度; ε —固体的孔隙率。

2.2 速率常数和扩散系数的确定

热解过程中 MnCO_3 离解率与反应时间的关系如图 2 所示。由图 2 可知, $[1 - (1 - R)^{1/3}]$ 与 t 成直线关系, 这表明 MnCO_3 离解反应符合收缩核模型。由直线斜率计算出离解反应的速率常数如表 1 所示。随着温度的提高, 离解反应的速率明显加快。

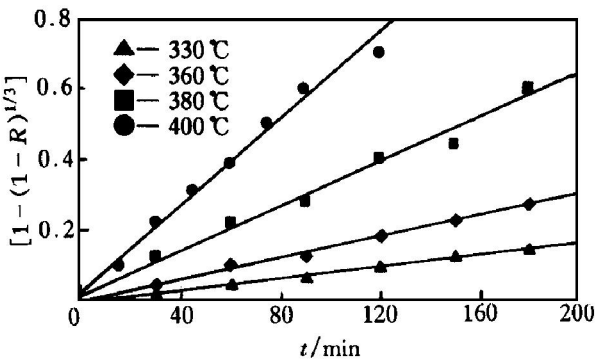


图 2 MnCO_3 在空气中的离解速率

Fig. 2 Rate of MnCO_3 decomposition in air

表 1 离解反应的速率常数

Temperature/ °C	330	360	380	400
$k_m / (10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	1.6	2.6	6.2	12.4

对于热解过程中 MnO 的氧化, 取 380°C 时 MnO 转化成 MnO_2 的数据, 按式 (2) 进行处理后, 以 $t/[1 - (1 - x)^{1/3}]$ 为纵坐标, $[1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)]/[1 - (1 - x)^{1/3}]$ 为横坐标作图, 得到 MnO 氧化率与反应时间的关系如图 3 所示, 可见二者呈线性关系。这表明 MnO 的氧化反应符合颗粒模型。在坐标 (0.62, 450) 处有一个明显的转折点, 超过这个点, 直线斜率明显增大, MnO 氧化的速率明显减慢。这表明 MnO 氧化有两个控制阶段, 前期为混合控制, 后期为扩散控制。在反应前期, MnCO_3 离解反应尚未结束, 存在一个未离解的

MnCO_3 核, 氧气不能均匀地分布在颗粒中, MnO 的氧化受扩散限制; 而 MnO 的生成又受到 MnCO_3 离解的制约, MnCO_3 离解受化学反应所控制, 因此 MnO 的氧化又受化学反应所控制, 由此综合表现为混合控制。当 MnCO_3 离解反应结束后, 整个颗粒已形成多孔的固体, 再没有新的 MnO 形成, 而且在 MnO 表面上已形成较致密的 MnO_2 膜, 使氧气的扩散途径发生变化, 即由多孔中的扩散转变成在较致密的 MnO_2 层中的扩散, 这时反应进入扩散控制区域。图中的折点是 MnCO_3 离解完毕时时间与转化率的对应点。当方程中各常数的值分别为: $\rho_g = 5.42 \text{ g/cm}^3$, $r_p = 2.97 \times 10^{-3} \text{ cm}$, $r_g = 2.97 \times 10^{-5} \text{ cm}$, $\varepsilon = 0.25$, $C_0 = 3.92 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ 时, 由直线的截距和斜率计算出混合控制区内反应速率常数和扩散系数的值分别为 1.2 cm/min 和 $1.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。在扩散控制区内, 扩散系数的值为 $1.45 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$, 约为混合控制时的扩散系数的 $1/7$, 这表明氧气在较致密的 MnO_2 膜中的扩散速度比在多孔中扩散慢得多。

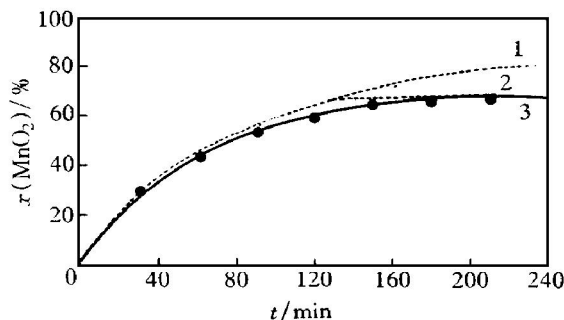


图 4 380 °C 时在空气中 MnO 的氧化率与时间的关系

Fig. 4 Relation between rate of MnO oxidation and reaction time at 380 °C

1—Calculated by equation of reaction and diffusion mixed control;

2—Calculated by equation of diffusion control only;

3—Determined by experimental data

MnO_2 产物层的结构, 使其多孔疏松, 以此增大氧气的扩散系数。增大鼓风量和提高反应温度都不能有效地加快 MnO 的氧化速率。

3 结论

1) 建立了热解过程的数学模型。 MnCO_3 离解符合收缩核模型, MnO 氧化符合颗粒模型。

2) 测定了 MnCO_3 离解和 MnO 氧化的动力学参数。在 380 °C 时, MnCO_3 离解反应的速率常数为 $6.2 \times 10^{-3} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{min)}$, MnO 氧化在混合控制区内反应速率常数和扩散系数分别为 1.2 cm/min 和 $1.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$; 在扩散控制区内扩散系数为 $1.45 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$, 为混合控制区内扩散系数的 $1/7$ 。

3) 找出了过程的限制环节。 MnCO_3 离解为化学反应所控制, MnO 氧化前期是混合控制, 氧化后期是扩散控制, 即氧气在 MnO_2 产物层中的扩散是 MnO 氧化的限制环节。因此在热解工艺中, 加快 MnO 氧化速率的有效方法是改变 MnO_2 产物层的结构, 使其多孔疏松, 以此增大氧气的扩散系数。

REFERENCES

- [1] Julzo B, et al. Manganese dioxide review of a chemical battery [J]. Journal of Power Sources, 1985, 15: 219~225.
- [2] Petit F and Durr J. Thermal behavior of gamma manganese dioxide [J]. Mater Res Bull, 1993, 28(9): 956~966.
- [3] Kanungo S. Preparation of battery manganese dioxide

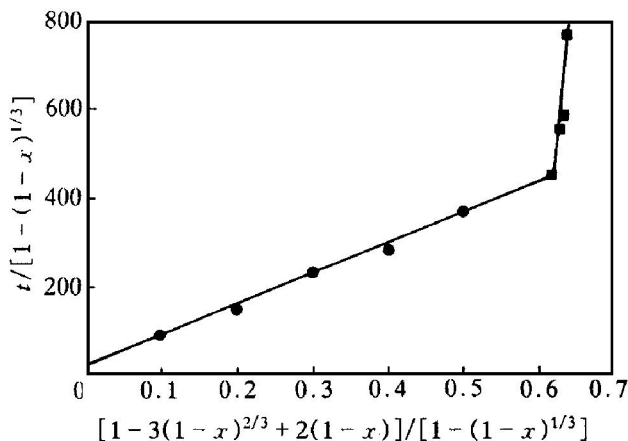


图 3 MnO 氧化的动力学曲线

Fig. 3 Kinetic curve of MnO oxidation

2.3 MnO 氧化速率方程的适应性

为了判断 k_g 和 D_g 的准确性, 将 k_g 和 D_g 代回 MnO 氧化的速度方程式 (2) 和 (3) 中, 计算出不同时间的氧化率, 并与实测的氧化率进行比较。图 4 中的虚线是速度方程计算值, 实线是实测值。

由图可见, 在反应前期二者吻合很好, 随着反应时间的延长, 计算值和实测值的差别增大, 尤其是反应进入扩散区域后, 混合控制的速度方程已不适用, 但这时扩散控制的速度方程则可应用, 其计算值与实验值非常接近。综上所述, 用收缩核模型和颗粒模型同时描述 MnCO_3 热解过程是可行的。在热解工艺中提高 MnO_2 含量的有效方法是改变

- from manganese carbonate [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 4(2): 87~ 95.
- [4] Shobaky G and Baraw K. Effects of lithium doping on the thermal decomposition of manganese carbonate [J]. Thermochem Acta, 1985, 49(1): 53~ 61.
- [5] Gababo P and Morigal B. Chemical and electrochemical reduction of manganese dioxide [J]. Electrochemical Technology, 1967, 5(12): 531~ 533.
- [6] HUA Yixin(华一新) and LIU Chunpeng(刘纯鹏). 微波促进 MnO_2 分解的动力学 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(3): 497~ 501.
- [7] Isao Tanabe. The synthesis densified CMD from Mn-NH_4 -Carbamate and its discharge prooerties in ZnCl_2 batteries [J]. J Electrochem Soc: Solid-state Science and Technology, 1982, 123(10): 2372~ 2377.
- [8] YAO Zhen-jiang(姚震江). 碳酸锰热分解法制备电池用二氧化锰 [J]. China's Manganese Industry(中国锰业), 1986, 4(1): 42~ 48.
- [9] ZHANG Biquan(张碧泉). 电池用二氧化锰 [J]. China's Manganese Industry(中国锰业), 1989, 8(3): 36~ 41.
- [10] WANG Cheng-gang(王成刚) and ZHAO Qir-sheng(赵秦生). 碳酸锰粉末的粒度分布和颗粒形貌 [J]. China's Manganese Industry(中国锰业), 1998, 16(3): 34~ 36.

Kinetics of thermal decomposition of MnCO_3

WANG Cheng-gang¹, ZHU Jun¹, HAN Jing-zi¹, ZHAO Qir-sheng²

1. College of Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China;

2. Department of Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The kinetics on the thermal decomposition of MnCO_3 was investigated. The parameters in the kinetic equations were worked out. The results showed that the decomposition reaction of MnCO_3 follows the shrinking core model, and the control step is chemical reaction; the oxidation of MnO obeys the grain pellet model, during the initial period, the oxidation reaction is simultaneously controlled by reaction and diffusion, and later by diffusion only. The diffusion of oxygen in MnO_2 products layer is a restraining factor of MnO oxidation, the effective method of speeding up MnO oxidation rate is changing the structure of the MnO_2 products layer in order to make it become porous, loosened and enlarged the diffusion coefficient of oxygen.

Key words: MnCO_3 ; thermal decomposition; kinetics

(编辑 袁赛前)