

[文章编号] 1004-0609(2000)05-0748-04

CO 还原氧化锌生成气态锌和 CO₂ 反应的平衡常数^①

李运刚¹, 陈国发²

(1. 河北理工学院 冶金系, 唐山 063009; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

[摘 要] 用新方法测定了不同温度下 CO 还原 ZnO 生成 Zn 蒸气和 CO₂ 的反应的平衡常数, 得到了该反应的 $\lg K_p = -10630/T + 6.92$ 关系式。将此式与文献报道的关系式进行比较, 在 1250 K 时, K_p 最小值为 0.0124, 比本研究低 0.0136; K_p 最大值为 0.0324, 比本研究高 0.0064; 其余的 K_p 值与本研究的结果比较接近, 差值不超过 0.005, 说明本研究结果是可靠的。

[关键词] 平衡常数; 氧化锌

[中图分类号] TF 01

[文献标识码] A

CO 还原固体氧化锌生成气态锌和 CO₂ 的反应平衡常数与温度的关系式, 已见文献报道的有 6 个。将这 6 个关系式计算的此反应在某温度下的 K_p 值进行比较可发现, 其差值最高可达 3 倍左右。在这 6 个关系式中, 有 5 个^[1~5]是由测定值导出的, 亦即首先测定通过冷凝气相中的锌蒸汽、得到金属锌的多少, 然后计算平衡气相中气态锌的含量, 从而计算平衡常数 K_p 。另一个^[6, 7]是根据反应 $\text{CO} + (1/2) \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ^[6] 和反应 $\text{Zn}(\text{g}) + (1/2) \text{O}_2 = \text{ZnO}$ ^[7] 的 $\Delta G_T^\ominus$ 联合求得的。该反应是火法炼锌过程中经常涉及的重要反应, 其热力学数据是否准确对生产有很大的影响, 因此本研究采用新的测定方法—测定固态氧化锌失重多少来计算平衡气相组成, 从而计算反应的平衡常数 K_p , 对冶金理论和锌的火法生产过程有重要意义。

1 实验方法及原理

1.1 实验方法

实验在竖式双螺纹碳化硅炉中进行, 用双铂铑热电偶测温, 炉温控制在 900~1150 °C (精度 ±1 °C)。实验时, 首先把粒状的氧化锌颗粒用型号为 WT2A 与精度为十万分之一的精密天平称重, 装入圆形的底部开有许多微孔的刚玉容器中, 然后将此容器放入实验炉的恒温带。控制炉温在预定的温度, 通氮气 5 min 后关闭氮气开始通入定比例定流量的 CO 和 CO₂ 混合气体, 并开始计时。达到实验

要求的时间后, 关闭 CO 和 CO₂ 混合气体, 改通氮气 5 min 后取出刚玉容器中的氧化锌颗粒并用精密天平称重, 计算氧化锌颗粒的失重量, 据此计算该温度下的反应平衡常数。实验所用氮气, 用 40% 的 KOH 溶液三级吸收脱 CO₂, 用氯化钙-硅胶-五氧化二磷的顺序三级脱水, 用 600 °C 下的经硝酸处理过的铜屑脱氧^[8]。CO 气体采用纯度为 99.5% 的标准气体。CO₂ 气体的脱水、脱氧和氮气相同。实验所用氧化锌为分析纯, 含量 > 99.8%, 粉状氧化锌经特殊处理制成直径为 2.5 mm 和高度为 1.5 mm 的高强度颗粒。用压差流量计测定 CO 和 CO₂ 气体的流量。

1.2 实验原理

该反应的平衡常数的表达式为 $K = (p_{\text{Zn}} \times p_{\text{CO}_2}) / (p_{\text{CO}} \times a_{\text{ZnO}})$, 式中 $a_{\text{ZnO}} = 1$, p_{Zn} , p_{CO} , p_{CO_2} 分别为平衡气相中锌蒸气、CO 和 CO₂ 的分压, 它们的求法如下。

设: 通入炉内的 CO, CO₂ 气体的流量分别为 $q_V(\text{CO}) / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$, $q_V(\text{CO}_2) / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$; 固体氧化锌单位时间的质量损失为 $W / (\text{g} \cdot \text{min}^{-1})$; 气相中锌蒸气的体积为 V , 则: $V = 24436 \times W / 81.37$; $p_{\text{CO}} = (q_V(\text{CO}) - V) / (q_V(\text{CO}) + q_V(\text{CO}_2) + V)$; $p_{\text{CO}_2} = (q_V(\text{CO}_2) + V) / (q_V(\text{CO}) + q_V(\text{CO}_2) + V)$; $p_{\text{Zn}} = V / (q_V(\text{CO}) + q_V(\text{CO}_2) + V)$ 。所以平衡常数 $K = V \times (q_V(\text{CO}_2) + V) / [(q_V(\text{CO}) - V) \times (q_V(\text{CO}) + q_V(\text{CO}_2) + V)]$ 。

由上述原理可以看出该体系反应后产出的气相

① [收稿日期] 1999-10-19; [修订日期] 2000-02-09

[作者简介] 李运刚(1958-), 男, 副教授, 硕士。

是否是平衡气相是研究的关键, 因此本研究应首先解决此问题。

2 实验结果与分析

2.1 CO 和 CO₂ 气体的混合比例和混合气体流量

通入的 CO 和 CO₂ 混合气体中, $q_V(\text{CO})/q_V(\text{CO}_2)$ 取 2, 2.2, 2.5 三水平。在某一流速范围内, CO, CO₂ 混合气体通过炙热的氧化锌层所产生的 CO, CO₂ 和锌蒸气的混合气体是否与该温度下的固态氧化锌成平衡, 只要看在这个混合比例下和混合气体的这一流量范围内, 单位体积的 CO 与 CO₂ 混合气体使氧化锌层的损失是否相等。如果相等, 就说明这个范围可使反应达到平衡, 那么就可在在这个比例下和这个流量范围内任选一流速来测定该反应的平衡常数。

实验结果见表 1。由表 1 可以看出在 1 010~1 110 °C 的范围内, CO, CO₂ 混合气体的比值和流量在测定的范围内通过炙热的氧化锌层都可以产出和该温度下与氧化锌成平衡的 CO, CO₂ 和锌蒸气的混合气体。因此, 在此范围内选一比值和流量作为测定反应平衡常数的固定条件。本研究选 CO 和 CO₂ 混合气体的比值为 2.2, 流量为 120 mL/min。

2.2 平衡常数测定结果

不同温度下反应平衡常数的测定结果见表 2。根据热力学关系式 $\text{dln}K/\text{d}T = \Delta H/(RT^2)$, 如果 T 的变化范围不大, ΔH 可看作常数, 所以设 $K - T$ 遵从下列关系: $\lg K = A + B/T$, 式中 A 和 B 是

常数。对表 2 的实验数据用最小二乘法进行处理得 $\lg K = -10630/T + 6.92$ 。

2.3 分析

把本研究结果和其它文献报道的研究结果进行比较(见图 1), 可以看出: 本研究的关系式除与文献[6, 7]的关系相差较大外, 与其它文献的大体上接近, 尤其是与文献[1, 2, 3, 5]的更接近。如: 在 1 250 K 时, K_p 最小值为 0.0124, 比本研究低 0.0136; K_p 最大值为 0.0324, 比本研究高 0.0064, 其余 4 个的 K_p 值与本研究的结果比较接近, 差值不超过 0.005。在引用的 6 个关系式中, 除文献[6, 7]的是由相关反应的 $\Delta G_T^\ominus$ 关系式导出外, 其它都是用测定冷凝锌量的方法测定后换算的, 笔者认为各测定结果存在误差的原因是采用的方法本身所引起的, 其理由如下:

锌蒸气的冷凝过程存在着两种平衡, 第一种是锌蒸气和液态锌之间的平衡, $\text{Zn}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{L})}$, 即物理平衡; 第二种是化学平衡, $\text{Zn}_{(\text{g})} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$, 这是炉气中有关组分之间的平衡。对于第一种平衡来说, 只要锌蒸汽的压力大于其平衡分压, 锌蒸汽就冷凝为液态锌, 不会产生锌的氧化现象。对于第二种平衡来说, 平衡常数 $K_p = p_{\text{CO}}/(p_{\text{Zn}} \times p_{\text{CO}_2})$ 随着温度的升高而降低。但在炼锌炉与大气相通的情况下, 则不管平衡常数值为多少, p_{Zn} 值都不可能超过 100 kPa, 因为: $p_{\text{Zn}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 100$ kPa。所以, 在锌的沸点以上, 不管炉气成分如何变化, p_{Zn} 将永远小于 $p_{\text{Zn}(\text{平})}$, 因而在降温过程中只会发生再氧化而不会发生物理凝聚。这时, 系

表 1 不同条件下单位体积的混合气体使氧化锌颗粒的损失量

Table 1 ZnO loss amount per unit volume mix gas at different conditions

No.	Total flow (mL·min ⁻¹)	Time / min	$q_V(\text{CO})$ / $q_V(\text{CO}_2)$	1 010 °C		1 110 °C	
				Total ZnO loss amount/g	ZnO loss amount per unit mix gas/(mg·mL ⁻¹)	Total ZnO loss amount/g	ZnO loss amount per unit mix gas/(mg·mL ⁻¹)
1	80	60	2	0.888	0.185	2.904	0.605
2	120	60	2	1.317	0.183	4.320	0.600
3	160	60	2	1.785	0.186	5.856	0.610
4	80	60	2.2	1.042	0.217	3.057	0.637
5	120	60	2.2	1.512	0.210	4.608	0.640
6	160	60	2.2	2.112	0.220	6.173	0.643
7	200	60	2.2	2.628	0.219	7.560	0.630
8	240	60	2.2	3.125	0.217	9.115	0.633
9	260	60	2.2	3.323	0.213	9.968	0.639
10	80	60	2.5	1.262	0.263	3.278	0.683
11	120	60	2.5	1.872	0.260	4.882	0.678
12	160	60	2.5	2.592	0.270	6.586	0.686

表 2 平衡常数测定结果

Table 2 Research results of equilibrium constant

No.	Temperature / K	Time / min	ZnO loss amount / g	ZnO loss amount unit time / (g·min ⁻¹)	Equilibrium constant K_p	lg K_p
1	1188	86	0.6536	0.0076	0.0084	-2.076
2	1206.5	80	0.9920	0.0124	0.0143	-1.845
3	1222.5	69	1.0971	0.0159	0.0189	-1.705
4	1235.6	52	0.8996	0.0173	0.0208	-1.683
5	1263.0	28	0.6132	0.0219	0.0273	-1.564
6	1273.5	60	1.5600	0.0260	0.0334	-1.477
7	1286.0	60	2.1600	0.0360	0.0499	-1.302
8	1303.0	60	2.5260	0.0421	0.0610	-1.215
9	1318.7	60	3.1440	0.0524	0.0818	-1.087
10	1383.5	60	4.9980	0.0833	0.1630	-0.789
11	1323.5	60	3.2940	0.0549	0.0873	-1.059
12	1373.5	60	4.7820	0.0797	0.1440	-0.842
13	1357.0	60	3.8340	0.0639	0.1090	-0.965
14	1363.0	60	4.3080	0.0718	0.1290	-0.889
15	1283.0	60	1.8120	0.0302	0.0400	-1.398

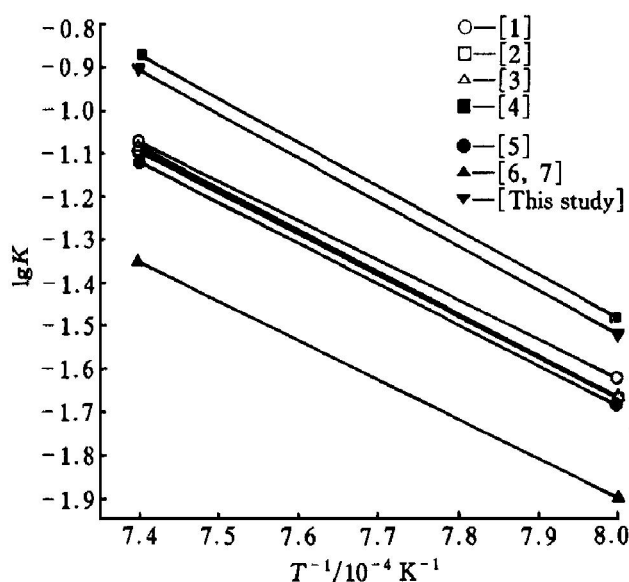


图 1 研究结果比较

Fig. 1 Comparison of research results

统中锌蒸气的分压将由化学平衡而不是物理平衡所决定。

由于存在着化学平衡,所以,在化学平衡中的锌蒸气分压小于物理平衡中的锌蒸气分压的情况下,从热力学的观点来看,这种锌蒸气在冷凝过程中将优先发生一种与还原过程完全相反的反应,即再氧化反应。只要冷凝系统中存在一定数量的二氧化碳,锌蒸气就有可能在冷凝成锌液之前再被氧化成氧化锌。当二氧化碳含量较高的含锌炉气冷凝时,如果不采取必要的措施,我们将根本得不到液态锌,而只会获得固态氧化锌粉。要想得到金属锌,就必须限制锌蒸气的再氧化反应。从热力学的

观点看,这种再氧化在某些条件下是必然要发生的;而从动力学上来说,虽然完全制止这个反应是不可能的,但在很大程度上加以削弱是完全可以做到的。这就是急速冷凝法^[9]。

锌蒸气在冷凝过程中被氧化的多少,与冷凝速度以及被冷凝的锌蒸气的分压大小有关。冷凝速度快被氧化的少,反之就多。

由以上分析看出,文献[1~5]所采用的测定方法必定有氧化锌的产生,而且产生的多少也不会相同,在计量产出的锌量时,如果不计量氧化锌中的锌,则所得结果必然偏低;如果把氧化锌看成金属锌,则得到的结果必然偏高;如果通过分析其中的氧含量得到全锌量,由于冷凝的锌量很少,计量误差分析误差就相对地较大,也会造成测定结果的不准确。本研究所采用的方法,避免了上述不足,其结果是可靠的。

3 结论

由上可知,用测定氧化锌层损失量的方法测定该反应的平衡常数 K_p ,既简单又精确。所得关系式是可靠的。

[REFERENCES]

- [1] Akira Yazaawa and Takeshi Azahami. Thermodynamic considerations of zinc blast furnace smelting [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1969, 8 (4): 313-318.

- [2] KE Jia-jun(柯家骏). Physical Chemistry and Extracting Metal(物理化学和金属提取) [M]. Beijing: Science Press, 1958. 170.
- [3] Osamu Ogawa and Sakichi Goto. Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan(日本矿业会志), 1964, 80: 105.
- [4] Kitchener J A and Ignatowicz S. Reduction equilibria of zinc oxide and zinc silicate with CO [J]. Trans Faraday Soc, 1951, 47: 1278.
- [5] Pourbaix M J N. Equilibrium involving zinc oxide and CO [J]. Trans Faraday Soc, 1948, 44: 139.
- [6] Richardson F D and Jeffes J H E. Thermodynamic properties of metal oxides [J]. J Iron Steel Inst, 1949, 163: 397.
- [7] Kubaschewski O and Alcock C B. Metallurgical Thermochemistry [M]. New York: Pergamon Press, 1979. 384.
- [8] CHEN Guo-fa(陈国发) and WEI Xu-jun(魏绪钧). Handbook of Nonferrous Metallurgical Experiment Technology(有色冶金试验技术手册) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991. 60.
- [9] XU Cai-dong(徐采栋), LIN Rong(林蓉) and WANG Da-cheng(汪大成). The Physical Chemistry of Zinc Metallurgy(锌冶金物理化学) [M]. Shanghai: Shanghai Science Technology Press, 1979. 175.

Equilibrium constant of reaction of CO deoxidizing zinc oxide and generating gaseous zinc and CO₂

LI Yun-gang¹, CHEN Guo-fa²

(1. Hebei Institute of Science and Engineering, Tangshan 063009, P. R. China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] Equilibrium constant of the reaction of CO deoxidizing zinc oxide and generating gaseous zinc and CO₂ was measured in new method at many temperatures. The equation $\lg K_p = -10630/T + 6.92$ was obtained and the calculated result was compared with that of the equations in many documents. At 1250 K, the smallest K_p of the equations in many documents is 0.0124 and 0.0136 below that of this study, the largest K_p is 0.0326 and 0.0064 greater than that of this study, the others are close to that of this study. The differences between the others and this study are smaller than 0.005, it is thus proved that the result of this study is reliable.

[Key words] equilibrium constant; zinc oxide

(编辑 朱忠国)