

微波促进 MnO_2 分解的动力学^①

华一新 刘纯鹏

(昆明理工大学冶金系, 昆明 650093)

乐 莉

(昆明冶金高等专科学校, 昆明 650033)

摘 要 将微波加热用于从 MnO_2 制备 Mn_3O_4 , 测定了 MnO_2 和 Mn_3O_4 的微波加热升温速率, 并用差重法研究了在空气气氛中 873~1273 K 之间 MnO_2 分解过程的动力学。结果表明, MnO_2 很容易被微波加热, 而 Mn_3O_4 则几乎不吸收微波; MnO_2 分步进行分解: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$, 其中第一步的速率受通过产物层的传热控制, 第二步受化学动力学控制。用微波代替传统方式加热能显著地提高分解反应的速率, 并能够降低过程的能耗。

关键词 微波 分解动力学 MnO_2 Mn_3O_4

中图法分类号 TF792

在用铝热还原法生产金属锰时, 在 MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 和 MnO 中, Mn_3O_4 具有最佳的含氧量, 它既能保证反应以适当的速率进行, 产生足够高的温度, 又能保证过程安全进行。含氧量过高将会导致爆炸或使过程失去控制, 而含氧量过低则会使反应热不足以使物料熔化, 致使金属和炉渣不能很好地分离。因此, 为了使反应能够顺利进行, 必须对氧化物的含氧量进行调整。调整含氧量的方法之一是在 1273~1373 K 的温度下通过热分解将 MnO_2 转变成 Mn_3O_4 ^[1]。本文研究应用微波加热取代传统的传导加热来促进 MnO_2 分解成 Mn_3O_4 , 以提高反应速率和降低过程能耗。

1 实验

1.1 原料

本研究使用的 MnO_2 是化学纯(98.5%)的化学试剂。 Mn_3O_4 在空气气氛及 1273 K 的条件下通过分解 MnO_2 制取(分解时间为 2 h)并经 X 射线衍射分析确定。 MnO_2 和 Mn_3O_4 的粒度小于 0.087 mm。实验前, MnO_2 和 Mn_3O_4 在

378 K 干燥 12 h。每次实验的样品质量为 15 g。

1.2 设备及步骤

在空气气氛中, 分解实验分别在 2450 MHz 650 W 的微波炉(NE-6790)和硅碳棒加热的管式炉中进行。实验时, 将粉状样品置于石英坩埚($d\ 5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$), 并悬挂在电子天平(MP120-1)上以测定样品的失重。微波加热分解的失重从施加微波能起就开始测定, 而传统加热分解的失重则在恒温条件下测定。

传统加热的温度直接用 Pt(Rh)-Pt 热电偶进行测定。然而, 在微波辐射期间不能用热电偶来直接测定样品的温度, 因为微波可能会直接加热热电偶而使测定结果偏高。因此, 微波加热的温度是在微波辐射停止的瞬间, 立即将带金属保护套的 Ni(Cr)-Ni(Si) 热电偶插入样品进行测定。用此方法测定的结果比样品的实际温度稍低, 但测定误差还是可以接受的, 如我们的前期工作所示^[2]。

2 结果与讨论

2.1 样品的微波加热特性

① 中国有色金属工业总公司资助项目 收稿日期: 1997-06-10; 修回日期: 1997-08-11
华一新, 男, 39 岁, 教授, 博士

MnO₂ 和 Mn₃O₄ 在空气气氛中分别用微波进行辐射加热, 它们所达到的温度为时间的函数, 如表 1 所示。可见, MnO₂ 的升温速率很快, 而 Mn₃O₄ 则几乎不能被加热。因此微波能可以用来有效地加热 MnO₂ 而不对 Mn₃O₄ 起作用, 从而降低过程的能耗。微波对 MnO₂ 和 Mn₃O₄ 的选择性加热特性对于 MnO₂ 的分解是十分有利的。

表 1 MnO₂ 和 Mn₃O₄ 的微波加热升温速率

Table 1 Microwave heating rate of MnO₂ and Mn₃O₄

<i>t</i> /min	<i>T</i> /K		$\frac{\Delta T}{\Delta t}/(K \cdot \min^{-1})$	
	MnO ₂	Mn ₃ O ₄	MnO ₂	Mn ₃ O ₄
0	298	298	—	—
1	920	305	220	7
2	1 050	312	112	7
3	1 000	320	76	8
5	1 123	335	22	7.5
7	1 250	348	0	6.5
11	1 170	372	- 30	6
15	1 050	380	- 34	2

由表 1 可见, 在加热初期, MnO₂ 的升温速率($\Delta T/\Delta t$) 随时间的增加而迅速减小, 当加热时间到达 7 min 时, 升温速率趋于零; 此后, 升温速率变成负值, 即样品开始降温。这预示着在微波辐射过程中发生的 MnO₂ 向 Mn₃O₄ 的转变会影响升温的速率。

如果考虑热的辐射损失及反应的热效应, 则样品在微波场中的升温速率公式为^[3-5]

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho C_p} (2\pi\epsilon_0 \epsilon'' f E^2 - \frac{e\alpha A}{V} T^4 - \sum_{i=1}^m n_i \Delta H_{T,i}^0 \frac{dF_i}{dt}) \quad (1)$$

式中 T —温度, t —时间, ρ —密度, C_p —热容, ϵ_0 —真空中的介电常数, ϵ'' —介电损耗因子, f —微波频率, E —电场强度, e —样品的热辐射系数, α —Stefan Boltzman 常数, A —样品表面积, V —样品体积, n_i —单位体积样品中组元 i 的摩尔数, $\Delta H_{T,i}^0$ —反应 i 的热效应, F_i —反应 i 的转化率。因此, 当输入的微

波功率为常数时, 总的升温速率主要决定于 ϵ'' , e , $\Delta H_{T,i}^0$, dF_i/dt 。已经证明 MnO₂ 具有较快的升温速率, 即具有较大的 ϵ'' ; 而 Mn₃O₄ 对微波则几乎是透明的, 即具有较小的 ϵ'' 。因此, 由 MnO₂ 向 Mn₃O₄ 转化将使样品的 ϵ'' 减小。此外, MnO₂ 分解成 Mn₃O₄ 是一个强烈的吸热反应($\Delta H_{298}^0 = + 174.3 \text{ kJ/mol}^{[6]}$), 分解过程将消耗大量的微波能, 这也会使升温速率降低。显然, 反应速率 dF_i/dt 越快, 则样品的 ϵ'' 愈小, $\Delta H_{T,i}^0 dF_i/dt$ 愈大。在反应初期, 反应速率 dF_i/dt 非常快, 因而升温速率将随着反应的进行而显著降低。当反应进行到 7 min 时, MnO₂ 已经几乎完全转化成了 Mn₃O₄, 反应速率已趋于零。此时, 公式(1) 右边的第一项和最后一项可以忽略不计。此后, 样品的温度将由于热辐射损失而开始下降。

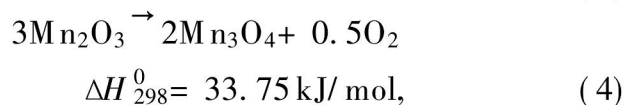
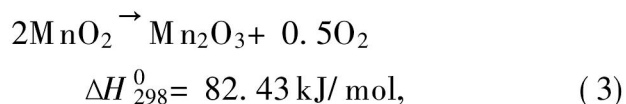
2.2 MnO₂ 分解的速率公式

为了显示微波加热对反应速率的影响, 在 873~ 1 273 K 的温度范围内研究了传统加热条件下 MnO₂ 的分解动力学。实验结果用质量损失百分数(Δm) 来表示:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中 m_t —样品在时刻 t 时的质量, m_0 —样品的初始质量。结果如图 1 所示, 反应速率随温度的升高而增加, 微波加热可以显著提高反应速率。

由于锰是多价元素且 MnO₂ 的分解压力大于 Mn₂O₃^[7], 故 MnO₂ 分解成 Mn₃O₄ 是分步进行的:



反应(3) 为强烈的吸热反应, 因而当用传统方式加热时总的反应速率很可能受通过产物层的传热控制。在此情况下, 可以假定在反应界面处的温度为常数。根据 Fourier 定律, 通过产物层传递的热量 Q_1 可以表示成:

$$Q_1 = 4\pi r^2 \lambda_e dT/dr \quad (5)$$

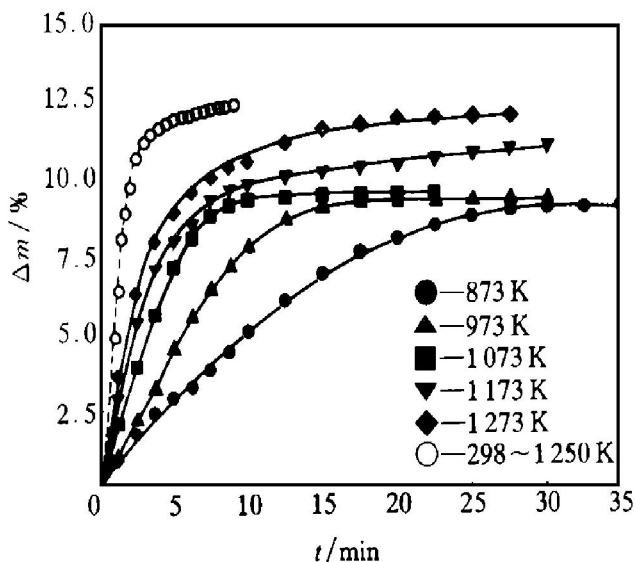


图1 质量损失百分数与时间的关系

Fig. 1 Mass loss percent vs time

Solid line—Conventional heating;

Dotted line—Microwave heating

相应的边界条件为:

$$\begin{cases} \text{当 } r = r_0 \text{ 时, } T = T_s \\ \text{当 } r \text{ 趋近 } r_c \text{ 时, } T = T_d \end{cases}$$

式中 λ_e —有效导热系数, r_0 —颗粒的初始半径, r_c —未反应核的半径, T_s —颗粒表面的温度, T_d — MnO_2 的分解温度。 MnO_2 分解所消耗的热量 Q_2 可以表示为:

$$Q_2 = -4\pi r_c^2 \rho \frac{\Delta H}{M} \frac{dr_c}{dt} \quad (6)$$

式中 ρ — MnO_2 的表观密度, ΔH — MnO_2 分解的焓变, M — MnO_2 的分子量。根据热平衡原理, 通过产物层传递的热量应该等于 MnO_2 分解所消耗的热量, 即 $Q_1 = Q_2$, 因而将式(5)代入式(6)积分并整理得:

$$3 - 2F_1 - 3(1 - F_1)^{2/3} = k_1 t \quad (7)$$

式中

$$k_1 = \frac{6\lambda_e M (T_s - T_d)}{\rho \Delta H r_0^2} \quad (8)$$

反应(4)吸收的热量较小, 过程可能不受传热控制。如果反应速率受化学反应控制, 则相应的速率方程为^[8]

$$1 - (1 - F_2)^{1/3} = k_2 t \quad (9)$$

公式(7)和(9)中的转化率可用以下公式计算:

$$\begin{cases} F_1 = \frac{m_0 - m_t}{9.1 m_0} \times 100 \\ F_2 = \frac{m_1 - m_t}{3.02 m_0} \times 100 \end{cases} \quad (10)$$

式中 9.1 和 3.02 分别表示按计量化学反应(3)和(4)完全分解时的质量损失百分数; m_1 表示 MnO_2 完全分解成 Mn_2O_3 时样品的质量。

如图2和图3所示, 当 $\Delta m < 9.1\%$ 时, 实验数据符合式(7); 当 $\Delta m > 9.1\%$ 时, 则符合式(9)。由此表明, 反应(3)的速率很可能受传热控制, 而反应(4)则受化学动力学控制。

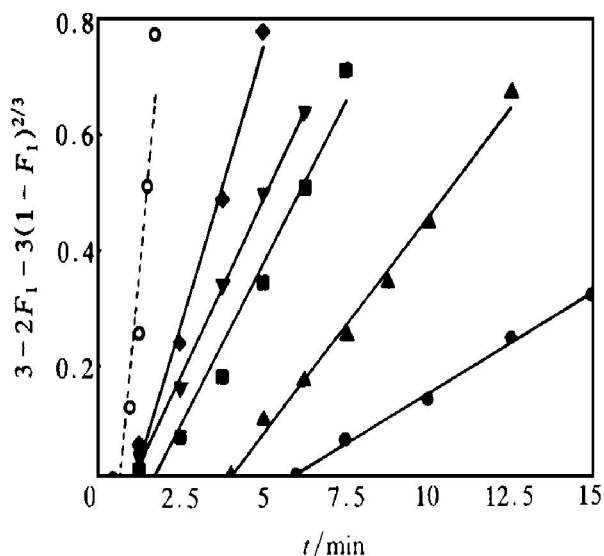
2.3 温度的影响

根据图2和图3中的直线斜率, 可以计算出速率常数 k_1 和 k_2 与温度的关系, 如图4所示。可以看出, 反应(3)的速率常数 k_1 与温度成正比, 而反应(4)的速率常数 k_2 则符合 Arrhenius 公式。经回归分析, k_1 和 k_2 可以分别表示为

$$k_1 = 3.6 \times 10^{-4} (T - 777.8) \quad (11)$$

$$k_2 = 1438 \exp(-115.071/RT) \quad (12)$$

式中 R —气体常数。式(11)与理论公式(8)十分吻合, 这进一步证明 MnO_2 分解成 Mn_2O_3

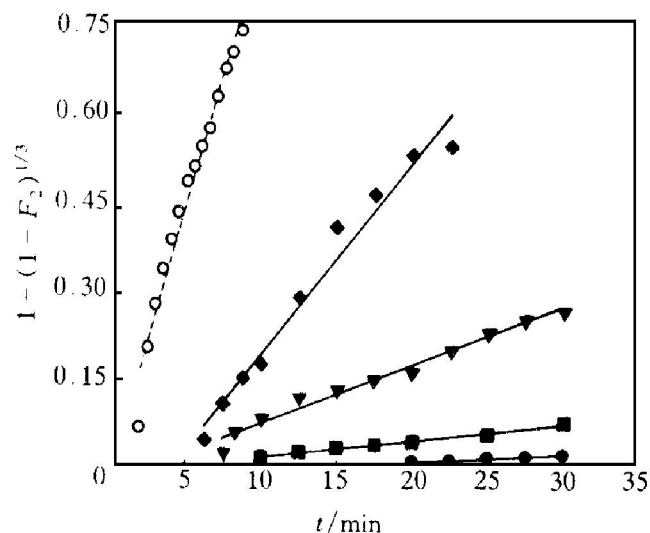
图2 $3 - 2F_1 - 3(1 - F_1)^{2/3}$ 与时间的关系Fig. 2 $3 - 2F_1 - 3(1 - F_1)^{2/3}$ vs time

Solid line—Conventional heating;

Dotted line—Microwave heating

●—873 K; ▲—973 K; ■—1073 K;

▼—1173 K; ◆—1273 K; ○—298~1250 K

图3 $1 - (1 - F_2)^{1/3}$ 与时间的关系Fig. 3 $1 - (1 - F_2)^{1/3}$ vs time

Solid line—Conventional heating;

Dotted line—Microwave heating

●—973 K; ■—1073 K; ▼—1173 K;

◆—1273 K; ○—298~1250 K

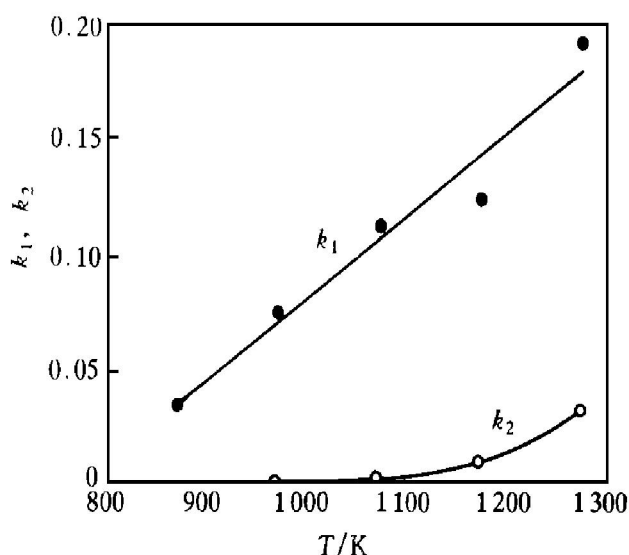


图4 速率常数与温度的关系

Fig. 4 Rate constants vs temperature

的反应动力学受通过产物层的传热控制。比较式(11)和(8)可以看出, T_d 等于 777.8 K, 与用热力学数据^[6] 估算的 MnO_2 的分解温度 779.4 K 和文献[9]报道的 753 K 十分接近。

根据式(12), 反应(4)的表现活化能为 115 kJ/mol。较大的活化能与 Mn_2O_3 分解成 Mn_3O_4 的反应速率受化学反应控制的结论是一致的。

2.4 微波加热的影响

微波加热对 MnO_2 分解成 Mn_3O_4 的动力学的影响分别示于图 2 和图 3, 在 298~1250 K 的平均速率常数分别为: $k_{m1} = 0.6074$, $k_{m2} = 0.0926$ 。利用 k_1 , k_2 , k_{m1} 和 k_{m2} , 可以得出微波分解时的速率增加因子: $R_1 = k_{m1}/k_1$, $R_2 = k_{m2}/k_2$ 。计算结果列于表 2。可以看出, 反应(3)的微波加热分解速率比传统加热提高了 2.18~16.71 倍, 这是由于微波可通过选择性地加热 MnO_2 来直接提供分解过程所需的热量, 比传统加热的效率高得多; 微波加热对反应(4)的影响更明显, 分解速率比传统加热提高了 1.85~78.86 倍, 这可能与微波加热对化学反应的非热效应有关。非热效应使原子、分子、离子等微观粒子得到活化^[10], 使反应的活化能降低^[5, 11], 从而使反应的速率增加。

表2 微波加热分解的速率增加因子

Table 2 Rate enhancement factor for microwave heating decomposition

T/K	k_1	k_2	R_1	R_2
897	0.0343	—	17.71	—
973	0.0749	0.0012	8.12	79.86
1073	0.1117	0.0027	5.43	33.80
1173	0.1222	0.0099	4.97	9.34
1273	0.1909	0.0325	3.18	2.85

3 结论

(1) 微波可以在短时间内将 MnO_2 , 而不能将 Mn_3O_4 , 加热到高温。 MnO_2 的升温速率随其向 Mn_3O_4 的转变而降低。

(2) MnO_2 转变成 Mn_3O_4 的过程由两步组成: $MnO_2 \xrightarrow{k_1} Mn_2O_3 \xrightarrow{k_2} Mn_3O_4$, 在传统加热方式下, 第一步很可能由通过产物层的传热控制, 第二步由化学动力学控制。

(3) 通过快速和选择性加热, 微波能够显著地提高 MnO_2 分解成 Mn_3O_4 的反应速率。因此当用微波加热代替传统方式加热时, 过程的能耗将会降低。用微波加热从 MnO_2 制备 Mn_3O_4 是一种新颖而有效的方法。

REFERENCES

- 1 Ding Kairu(丁楷如) and Yu Xunxian(余逊贤). Mining and Processing Technologies of Manganese Ore(锰矿开发与加工技术). Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1992: 759.
- 2 Hua Yixin and Liu Chunpeng. Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(1): 35.
- 3 Alberty K A. Physical Chemistry, 7th edn. New York: Wiley, 1987: 326.
- 4 Mingos D M P and Baghuest D R. Chem Soc Rev, 1991, 20: 1.
- 5 Hua Yixin and Liu Chunpeng. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 9(3): 164.
- 6 Lin Chuanxian(林传仙), Bai Zhenghua(白正华) and Zhang Zheru(张哲儒). Thermodynamic Data Handbook of Minerals and Related Compounds(矿物及有关化合物热力学手册). Beijing: Science Press, 1985: 119.
- 7 Zhou Jinhua(周进华). Ferroalloy Smelting Technologies(铁合金生产技术). Beijing: Science Press, 1991: 229.
- 8 Mo Dingcheng(莫鼎成). Metallurgical Kinetics(冶金动力学). Changsha: Central South University of Technology Press, 1987: 783.
- 9 Less M A(Рысс М А) ed, Zhou Jinhua(周进华) and Yu Zhong(于忠) trans. Metallurgy of Ferroalloys(铁合金冶金). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981: 128.
- 10 Liu Binghai(刘兵海), Ouyang Shixi(欧阳世翥) and Zhang Yue(张跃). Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1996, 32(9): 921.
- 11 Standishi N and Worner H. J Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1990, 25: 177.

MICROWAVE-ASSISTED DECOMPOSITION KINETICS OF MnO_2

Hua Yixin and Liu Chunpeng

*Department of Metallurgy, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, P. R. China*

Yue Li

Kunming Technical College of Metallurgy, Kunming 650033, P. R. China

ADSTRACT Microwave heating was used to prepare Mn_3O_4 from MnO_2 . The microwave heating rate of MnO_2 and Mn_3O_4 was directly determined, and the kinetics of decomposition process of MnO_2 was investigated by gravimetric analysis under air atmosphere in the temperature range of 873~1273 K. It is demonstrated that MnO_2 can be heated well by microwaves, while Mn_3O_4 can not. The decomposition of MnO_2 is consisted of two steps: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$, in which the first step is controlled by heat transfer through the product layer and the second by chemical kinetics. When using microwaves instead of conventional heating, the decomposition rate was significantly enhanced and the energy consumption for the process was reduced.

Key words microwave decomposition kinetics MnO_2 Mn_3O_4

(编辑 袁赛前)