

微波辐照下 PbS 和 PbO 的升温速率 及其反应动力学^①

彭金辉 刘纯鹏

(昆明工学院)

摘 要

研究了PbS和PbO在微波辐照下的升温速率及其反应动力学。结果表明,微波辐照下PbS和PbO的交互反应系一非恒温过程且动力学方程为 $\ln\alpha = \ln[Am / (E+aR) - (E+aR)] / (RT)$ 微波辐照下PbS与PbO的交互反应与传统方式加热下的相比较,其活化能降低,化学反应速度加快。

关键词: 微波辐照 PbS PbO 非恒温动力学

文献[1,2]采用传统加热方式对PbS与PbO的交互反应动力学作了较深入的研究。本文则在微波辐照下,分别研究PbS和PbO的升温速率及其交互反应动力学,旨在为探求新的炼铅技术提供依据。

1 实验方法

为了与文献[1,2]的结果进行比较,本实验所用的试料、反应速率表示法和SO₂测定法均与文献[2]相同。每次试料用量为50 g。

加热设备是经过改装过的常用微波炉,最大功率650 W,频率2 450 MHz。微波辐照下试样的温度由带有屏蔽套的热电偶连续测得^[3-5]。实验在Ar气保护下进行。

2 实验结果与讨论

2.1 PbS和PbO在微波辐照下的升温速率

从图1可知,在Ar气保护下,PbS在微波辐照下的升温速率大于PbO的升温速率。

30 s内,PbS的温度即从室温升至1 000 K,而PbO的温度仅升高至420 K,这主要是因为不同物质在微波辐照下所产生的热量及电特性不同的缘故^[6]。

图1表明,试样的吸热升温可分为两个阶段。初始阶段系快速升温过程(见图中ab段),在此阶段中,物质吸收微波能后快速升温。之后自动进入第二阶段,此时温升缓慢(如图中ac线所示);升温速率逐渐趋近于零(如图中cd线所示),试样温度达最大值,被其吸收与散失到环境中的热达到平衡。

具有内热源的物料,单位体积的热平衡条件为

$$\text{div } q = Q - C\partial T / \partial t \quad (1)$$

式中 q 为热流密度,按Fourier传热定律,热流密度 q 的大小与试料温度梯度成正比,但方向相反,且

$$q = -\lambda \text{ grad } T; \quad (2)$$

Q 为内热源密度,其值应为试料所吸收的微波功率 P 与试料的化学反应热 W 之和,即

^①于1992年4月20日收到

$$Q = P + W \quad (3)$$

$$\text{而 } P = 2\pi f F^2 \varepsilon_r \text{tg} \delta \quad (4)$$

C 为物料比热; λ 为试料导热率; f 为微波频率; F 为微波电场强度; ε_r 为试料介电常数; $\text{tg} \delta$ 为介电损耗系数。

将(2)~(4)式代入(1)式, 得

$$\text{div grad } T = \nabla^2 T = C / \lambda \partial T / \partial t - (2\pi f F^2 \varepsilon_r \text{tg} \delta + W) / \lambda \quad (5)$$

式中

$$\nabla^2 T = \partial^2 T / \partial x^2 + \partial^2 T / \partial y^2 + \partial^2 T / \partial z^2 \quad (6)$$

本实验中, 由于试料量较大, 热损失较小, 而且微波辐照试料较全面, 试料在较短时间内升至较高的温度, 故认为试料内温度均匀分布, 可以忽略热传递, 因此, $\text{div } q = 0$, 即 $\nabla^2 T = 0$ 。

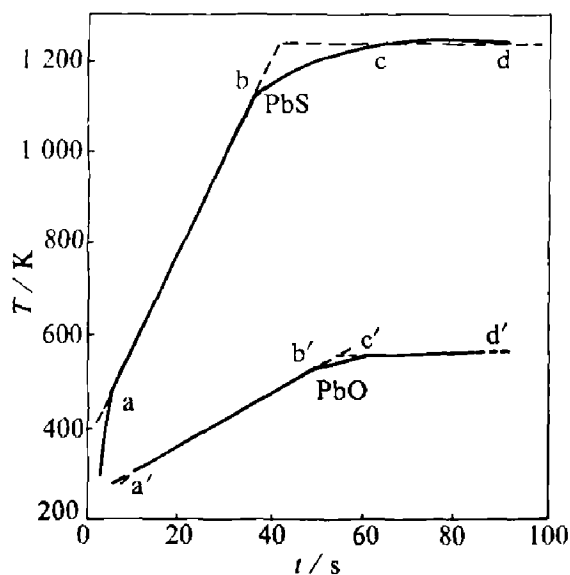


图1 微波辐照下 PbS 和 PbO 的温度(T) 升高与时间(t)的关系

实线—实际测量值; 虚线—理论计算值

在惰性气氛中, 由于试料在低于其分解和熔化温度下不产生化学反应热, 故 $W = 0$

假定试料中电磁场均匀, 试料的比热、热导率、介电常数和介质损耗系数随温度的变化很小, 可视为常数^[4], 则 $P = \text{常数}$ 。所以方程(5)可简化为

$$\partial T / \partial t = \text{Const} \quad (7)$$

即温度与时间维持线性关系。这与下面根

据实验结果获得的回归方程是一致的。

对 PbS:

$$T = 22.03t + 370.19 \quad (440\text{K} < T < 1100\text{K}) \quad (8)$$

$$dT/dt = 0 \quad (T = 1240.5\text{K}) \quad (9)$$

$$r = 0.9978$$

对 PbO:

$$T = 5.22t + 267.78 \quad (320\text{K} < T < 510\text{K}) \quad (10)$$

$$dT/dt = 0 \quad (T = 561.2\text{K}) \quad (11)$$

$$r = 0.9973$$

2.2 PbS 与 PbO 的交互反应动力学

图2中的曲线5表明, 微波辐照下 PbS 与 PbO 的交互反应系一非恒温过程, 随着试料温度的逐渐升高, 交互反应能不断进行。

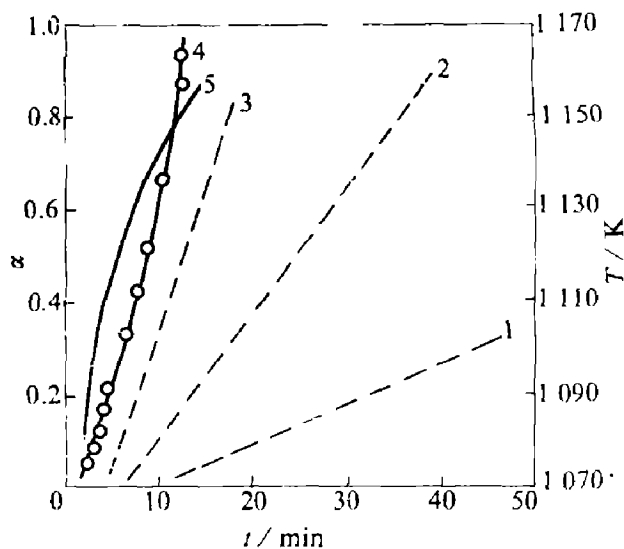


图2 反应率(α)及温升(T)与时间(t)的关系

1, 2, 3—传统方式加热方式下的 α - T 关系^[2], 其 T 分别为 11707, 1123, 1173 K; 4—微波辐照下的 α - t 关系; 5—微波辐照下的 T - t 关系

对曲线5进行函数拟合, 便可得到交互反应时间(t)与试料温度(T)的变化关系

$$\ln t = -a/T + b \quad (12)$$

$$\text{即 } t = c e^{-a/T} \quad (13)$$

式中 $a = 31232.21$, $b = 29.63$, $c = e^b$, 线性相关系数 $r = 0.9996$ 。

从图2还可看出, 微波辐照下 PbS 与 PbO 交互反应在低温下(1070~1170 K)进行的速度很快, 约 13 min, 交互反应已完成

90%以上;而在相应的时间(13 min)和相应的温度(1 073, 1 123, 1 173 K)条件下,传统恒温加热下的交互反应才分别完成约 8%, 20%, 60%。从中可看出微波加热所具有的优越性。

微波辐照下 PbS 与 PbO 交互反应所产生的 SO_2 的生成速率 α 与试料温度 T 的变化关系见图 3。

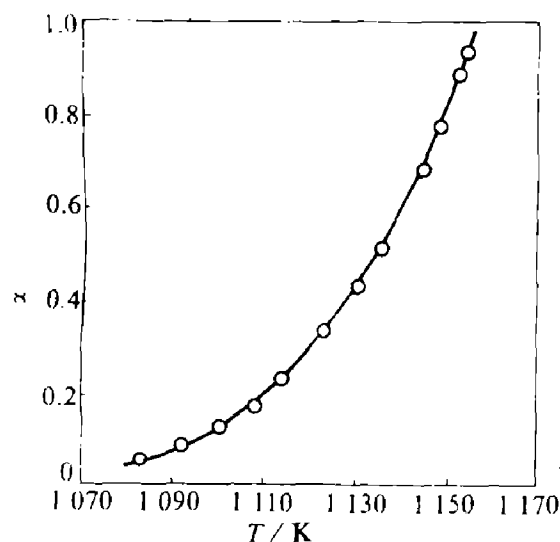
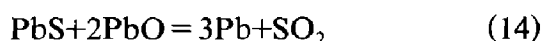


图3 微波辐照下反应率(α)与反应体系温度(T)的关系

设 PbS 与 PbO 的氧化-还原反应式为



用 SO_2 的生成速率表示反应式(14)中的反应速率,则有

$$d\alpha/dt = kN_s \cdot N_o \quad (15)$$

式中 N_s 、 N_o 分别为熔体中硫和氧的摩尔浓度。由于本实验按反应(14)的化学计量比例 ($\text{PbO}/\text{PbS} = 2/1$) 进行配料,故 N_s 和 N_o 在反应过程中不变^[1],所以

$$d\alpha/dt = k \cdot l \quad (16)$$

式中 $l = N_s \cdot N_o = \text{Const}$; k ——反应速率常数

$$\text{而 } k = Ae^{-E/RT} \quad (17)$$

式中 A ——频率因子

$$\text{所以 } d\alpha/dt = A \cdot l \cdot e^{-E/RT} \quad (18)$$

因为

$$d\alpha/dt = d\alpha/dT \cdot dT/dt = Ale^{-E/RT} \quad (19)$$

$$d\alpha/dT = dt/dT \cdot Ale^{-E/RT} \quad (20)$$

根据(13)式,

$$dt/dT = c \cdot e^{-a/T} \cdot a/T^2 \quad (21)$$

将(21)式代入(2)式中,得

$$d\alpha/dT = Alce^{-E+aR/RT} \cdot a/T^2 \quad (22)$$

$$\text{即 } d\alpha = aAlcR/(E+aR) \times e^{(-E+aR/RT)} d((-E+aR)/RT) \quad (23)$$

$$\text{积分 } \int_0^\alpha d\alpha = \int_{T_0}^T aAlcR/(E+aR) \times e^{(-E+aR)/RT} d((-E+aR)/RT) \quad (24)$$

$$\text{得 } \alpha = aAlcR/(E+aR) e^{(-E+aR)/RT} \quad (25)$$

$$\text{令 } alcR = m = \text{Const} \quad (26)$$

即得动力学方程

$$\alpha = Am/(E+aR) \cdot e^{(-E+aR)/RT} \quad (27)$$

两边取对数,便得

$$\ln \alpha = \ln(Am/E+aR) - (E+aR)/RT \quad (28)$$

以 $\ln \alpha$ 对 $1/T$ 作图(见图 4),即得

$$\ln \alpha = 41.93 - 48396.59/T \quad (29)$$

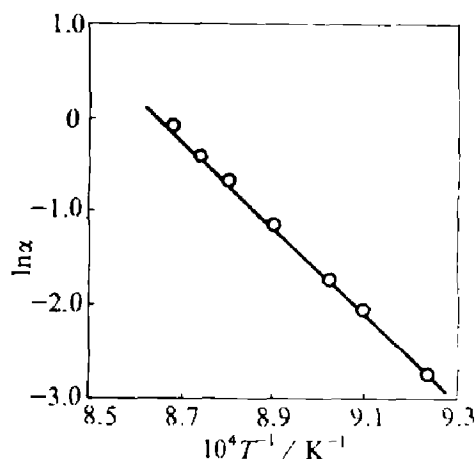


图4 微波辐照下 $\ln \alpha$ 与 T 的关系

其线性相关系数为 0.999 4,交互反应的表观活化能 E 为 142.76 kJ/mol。文献[1,2]之活化能分别为 190、181 kJ/mol,与之相比,微波辐照下的交互反应活化能降低。

3 结论

微波辐照下 PbS 与 PbO 能在较低的温度下进行较快的交互反应。该方法利用了微波加热的优越性,不仅加快了反应速度,减少了能耗,而且避免了高温过程中 PbS 和 PbO 的挥

(下转第 31 页)

度磁分离, 高岭土中 Fe_2O_3 含量已从 2.2 % 降至 0.90 %, 非磁性产品的产率达 70 %。

参考文献

- 1 Iannicelli J. In: Proc 13th IMPC, Warsaw, 1979. 105.
- 2 Iannicelli J. Lay and Clay Minerals, 1976, 24: 64.
- 3 Baburek J. International Ceram, 19 21, 54.
- 4 Lofthouse C H, Scocie C W. In: Proc 13th IMPC, Warsaw, 1979. 163.
- 5 Emory B B. US Patent 3, 471, 001.
- 6 Luborsky F E. In: Report of Investigation, EPA-600 / 7-78-208, 1978.
- 7 Kolm H H. US Patent 3, 676, 337(1972).
- 8 Roux E H. In: Proc Inter Conf MINTEK 50. Johannesburg, 1984, A6 / 2.
- 9 Bailey A G. Powder Tech, 1984, 37: 71.

图7 分散前的高岭土粉末照片

梯度磁分离工艺对高岭土粉末的提纯是有效的;

(2) 磁介质的振动有助于颗粒通过磁介质堆;

(3) 新型分散器粉碎颗粒聚团, 使微细粉末在气流中完全分散;

(4) 在合适的条件下, 通过一次干式高梯

(上接第 27 页)

度损失, 对探索炼铅新工艺具有参考价值, 并对改革传统工艺, 开拓微波能在冶金中的应用都具有积极的意义。

参考文献

- 1 陆跃华, 刘纯鹏. 金属学报, 1988, 24: B49.
- 2 李 诚, 刘纯鹏. 金属学报, 1990, 26: B77.
- 3 Standish N, Worner H. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1990, 25(3): 177.
- 4 Standish N, Worner H, Gupta G. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1990, 25(2): 75.
- 5 Walkiewicz J W, Kazonich G, McGill S L. Minerals & Metallurgical Processing, 1988, 5(1): 39.
- 6 钱鸿森. 微波加技术及应用. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1985. 52.