

陈思明,段东平,韩宏亮. SrSO₄ 含碳球团还原过程的热力学及动力学[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2019,34(1):100-108. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.01.015

Chen S M, Duan D P, Han H L. Research on Thermodynamics and Kinetics Analyzing of SrSO₄ Carbon Containing Pellets[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019,34(1):100-108. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.01.015

SrSO₄ 含碳球团还原过程的热力学及动力学

陈思明^{1,2,3}, 段东平^{3,4*}, 韩宏亮⁴

(1.中国科学院青海盐湖研究所 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;

2.中国科学院青海盐湖研究所 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心,青海 西宁 810008;3.中国科学院大学,北京 100049;

4.中国科学院过程工程研究所 中国科学院绿色过程与工程重点实验室,北京 100190)

摘要:将矿粉与还原剂混合制成含碳球团是强化矿物还原过程的有效途径之一.前期实验研究证实含碳球团方案可有效提高天青石(SrSO₄)的还原效率.本文进一步对其还原过程的热力学及动力学展开研究,通过热力学计算结果表明,足量的还原剂可以有效抑制O₂对SrSO₄还原过程的影响;C/O摩尔比和还原温度共同影响SrSO₄还原后的产物构成,在适宜的C/O摩尔比和还原温度下,SrSO₄的还原产物仅为SrS.通过对SrSO₄含碳球团还原过程的动力学参数的拟合表明,含碳球团中的SrSO₄还原过程遵循界面反应模型,其反应表面活化能为105.4 kJ/mol.

关键词:SrSO₄;含碳球团;还原;热力学;动力学

中图分类号:TF827.2

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2019)01-0100-09

Research on Thermodynamics and Kinetics Analyzing of SrSO₄ Carbon Containing Pellets

Chen Siming^{1,2,3}, Duan Dongping^{3,4}, Han Hongliang⁴

(1.Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'ning 810008, China;

2.Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xi'ning 810008, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4.Key Laboratory of Green Process Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Reduction of carbon containing pellets prepared by mixture of mineral powder and reducing agent is one of the effective methods to promote the reduction of mineral. Previous studies had confirmed that the celestite (SrSO₄) carbon containing pellets had high reduction rate. The thermodynamics and kinetics of the reduction process were further studied. The results of thermodynamics analysis of SrSO₄ reduction showed that sufficient reducing agent can effectively inhibit the O₂ on the reduction process of SrSO₄. The compositions of reduction product of SrSO₄ are determined by C/O molar ratio and reduction temperature. Only SrS can be generated in reduction process of SrSO₄ at a suitable value of C/O molar ratio and reduction temperature. The fitting results of

收稿日期:2018-08-13

基金项目:青海省科技支撑项目(2015-GX-108A)

*通信作者, E-mail: dongping_duan@263.net

kinetic of reduction process of SrSO₄ carbon containing pellet showed that the reduction process follows the model for interface reaction, and the apparent activation energy of this reaction is calculated to be 105.4 kJ/mol.

Keywords: SrSO₄; carbon containing pellets; reduction; thermodynamics; kinetics

锶是众多新型功能材料的重要原料^[1-3],其在自然界中多以 SrSO₄ 为主要成分的天青石形式赋存.由于 SrSO₄ 在水中的溶解度极低(0.132 g/L, 303 K),且不易溶于酸碱,人们常通过碳热还原法(工业上俗称黑灰法)从天青石中制备 SrCO₃^[4],即将天青石(SrSO₄)与还原剂(煤或焦炭)进行高温反应后得到黑灰(SrS),再将黑灰在热水中浸出得到 SrS 水溶液(工业上俗称黄水),最终向黄水中通入 CO₂ 得到 SrCO₃ 产品.由此可见,天青石的碳热还原效率是影响后续 SrCO₃ 收率的制约因素之一^[5].目前,众多锶企业普遍采用的天青石碳热还原装置为回转窑,其存在着还原效率低^[6]、能耗高、很难利用破碎产生的粉矿等缺点.虽然研究者们考虑了用多种手段(如机械活化法^[7]、催化剂^[8-9]),以提高 SrSO₄ 的还原效率,但回转窑所特有的粉尘生成量大、结圈现象严重^[10]等缺点阻碍了其规模化扩大.且回转窑入炉矿石必须为块矿.可以预见随着天青石原矿品位的下降,回转窑工艺的原料压力也将会不断加大.

转底炉自 20 世纪 80 年代被用于含铅锌尘泥的处理后,逐渐扩展到钒钛磁铁矿、铁精矿等还原领域^[11].转底炉工艺是先将矿粉与固基还原剂充分混合并压成含碳球团,后将其置于转底炉炉底进行还原的过程.由于整个反应过程中矿粉与还原剂均保持有效的接触,同时反应物料和炉底相对静止,且还原区域密闭性较回转窑高,可以预见转底炉具有更低的物料消耗和更高的还原效率,是更为简单及可适性强的还原方式^[12].另外,转底炉有效解决了回转窑结圈现象严重和精选后的矿粉难以利用的难题.由此可见,转底炉较回转窑在天青石碳热还原过程中更具优势.本课题组前期尝试了将转底炉工艺应用于天青石还原过程中,并取得了良好效果^[13].但其天青石含碳球团的相关动力学研究仍有很多缺失.由于 SrSO₄ 还原过程中 S 从+VI 价转化为-II 价,天青石的还原过程必然有多个副反应的发生,还原体系中各因素对 SrSO₄ 的还原效率亦会造成影响.为了保证天青石含碳球团的高温快速还原,有必要对 SrSO₄ 还原过程的热力学和动力学进行研究.

本文通过分析 SrSO₄ 碳热还原过程的热力学,明确了影响其还原过程因素的影响,并针对不同 C/O 摩尔比和反应温度条件对 SrSO₄ 热力学平衡还原产物进行模拟.测定了 SrSO₄ 含碳球团的还原过程中相关动力学参数,进一步为天青石在转底炉中的还原提供参考依据.

1 实验过程

1.1 实验材料

SrSO₄ 为分析纯,购自阿拉丁试剂公司.石墨为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.SrSO₄ 和石墨的粒度如表 1 所示.实验所用其他试剂均为分析纯,水为自制去离子水.

表 1 SrSO₄ 和石墨的粒径分布 (mas. %)

grain size	Size distribution	
	SrSO ₄	Graphite
>600 μm	1.4	0.4
600~212 μm	3.1	8.8
<212 μm	95.5	90.8

1.2 实验过程

SrSO₄ 高温快速还原实验方式如文献[13]所述:将 SrSO₄ 与石墨粉按指定摩尔比充分混合后,向其中加入物料总质量的 10%的水使物料湿润.取约 10 g 湿料置于模具内于 5 t 压力下压制成 Φ40×3 mm 圆饼状含碳球团.将球团置于 378 K 恒温干燥箱中干燥 24 h 后(含水量将低于总质量的 2%),转移至箱式炉加热管内密封并升温至指定温度后反应,待反应到指定时间后通过推杆推离加热段.保持氮气保护,直至加

热管内温度到达室温后,将样品取出,并测定其中的 SrSO_4 还原率 α_{SrSO_4} .

1.3 测试和分析

SrSO_4 热力学数据由 HSC 6.0 计算得到. SrSO_4 还原产物中,可溶性硫化物的含量 n_{sulfide} 按文献[14-15]所述方法测定:将还原所得黑灰在微沸水中以 10 g/L 固液比浸出 1 h.将收集后浸出液通过 $\text{I}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定法测出其中总硫含量.滴定过程如下:将适宜体积的 I_2 溶液加入至装有指定体积的浸出液中.待 I_2 将浸出液中的硫化物都转化为 S^0 后,向体系中加入过量 Na_2SO_3 并加热至 90°C 反应 1 h,使所生成的 S^0 都转化为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.随后向浸出液中加入甲醛作为 SO_3^{2-} 的掩蔽剂,并向浸出液中加入指定体积的过量 I_2 溶液,以保证之前步骤中所生成的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 都被氧化,再向浸出液中反滴入新制的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液来确定剩余 I_2 的含量,并按式(1)计算得到 n_{sulfide} :

$$n_{\text{sulfide}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times (V_0 - V_1)}{2} \quad (1)$$

式中: $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 为加入的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度, mol/L; V_0 为空白时滴加的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, L; V_1 为加入浸出液时滴加的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, L.

SrSO_4 还原率可由式(2)计算得到:

$$\alpha_{\text{SrSO}_4} = \frac{n_{\text{sulfide}} M_s}{m_{\text{SrSO}_4} \omega_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中: n_{sulfide} 为 SrSO_4 还原产物中可溶性硫化物的物质的量; M_s 为 S 的摩尔质量(32 g/mol); m_{SrSO_4} 为 SrSO_4 的质量; ω_s 为 SrSO_4 中 S 的质量分数(0.174).

2 实验结果与讨论

2.1 热力学分析

目前天青石的常见处理方法为黑灰法,即在固基还原剂(如石墨、活性碳等)存在下 SrSO_4 中的 4 个 O 原子被还原剂夺取而生成 SrS 的方法.在该反应过程中,体系中可能存在的 C, CO, CO_2 及 O_2 对 SrSO_4 及后续生成的 SrS 或 SrO 都会产生影响.故此对 SrSO_4 还原过程进行解析,其可能发生的反应方程如式(3)~式(14)所示.



通过计算 873 ~ 1 873 K 范围内上述反应的吉布斯自由能变化所得的结果如图 1 所示.由图 1 可见,在标准状态下,式(3)和式(4)在考察温度范围内均保持较正的 $\Delta_r G^\ominus$ 数值,说明在该温度变化范围内其所代表的反应较难进行.式(5)在考察温度范围内计算所得 $\Delta_r G^\ominus$ 数值随着反应温度的升高呈现较大的正移趋势,说明在高温阶段,新生成的 SrS 不易与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 CO_2 共同反应生成 SrCO_3 .在整个反应温度变化范围内,式(7)~式(9)计算所得的 $\Delta_r G^\ominus$ 都为负值,说明在该范围内固基还原剂 C 和气基还原剂 CO 都可以

有效还原 SrSO₄.但比较式(7)~式(9)计算所得 $\Delta_r G^\ominus$ 可知,当反应温度高于 973 K 时,反应方程式(8)和式(9)计算所得的 $\Delta_r G^\ominus$ 均小于反应方程式(7)计算所得数值,这说明固基还原剂 C 在该温度范围内较气基还原剂 CO 对于 SrSO₄ 具有更大的还原趋势.而比较反应方程式(9)和式(8)可知,在整个反应温度变化范围内式(9)均较式(8)具有更负的 $\Delta_r G^\ominus$ 数值,这说明了还原过程中 C/O 比的升高有助于 SrSO₄ 的更快还原.经计算,式(14)的 $\Delta_r G^\ominus$ 只有在反应温度高于 1 259 K 时才为负值,这说明只有当反应温度高于 1 259 K 且反应物中还原剂含量相对较低时, SrSO₄ 才有可能被还原成 SrO.通过比较式(10)和式(13)在同一反应温度下计算所得的 $\Delta_r G^\ominus$ 数值可知, SrS 与 O₂ 反应更容易生成 SrSO₄.而通过比较式(10)~式(12)可知,体系中残存的 O₂ 可以与新生成的 SrS 反应生成 SrSO₄ 或 SrCO₃.但同时,反应物中的固基还原剂 C 又可将 O₂ 反应成 CO.因此,反应气氛中的 O₂ 含量对于 SrSO₄ 还原过程的影响还需要进一步研究.

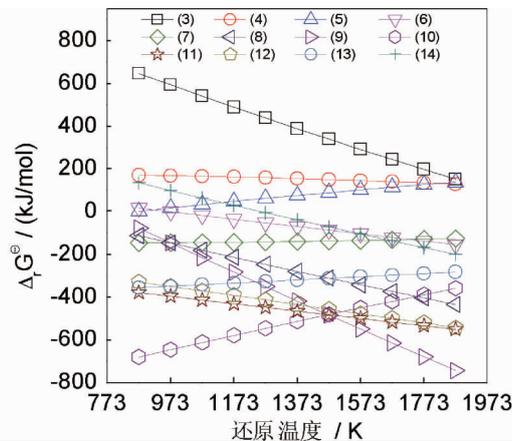


图 1 873~1 873 K 范围内式(3)~式(14)吉布斯自由能变 $\Delta_r G^\ominus$ 与还原温度的变化趋势

图 2 为 C/O 摩尔比 (SrSO₄ 中 O 与固基还原剂中 C 的摩尔比) 分别为 0.5 和 1 时 (固定条件: 反应温度为 1 273 K), SrSO₄ 随不同 O₂/SrSO₄ 摩尔比变化的热力学平衡还原产物分布情况的模拟图. 在 C/O 摩尔比为 0.5 的条件下 (由图 2a 所示), 当反应体系中 O₂/SrSO₄ 摩尔比低于 1.9 时, 随着 O₂/SrSO₄ 摩尔比的增大, 还原产物中 SrS 的含量迅速下降. 同时, SrSO₄ 的含量迅速增加. 此外, SrCO₃ 的含量也随着 O₂/SrSO₄ 摩尔比的增加缓慢上升. 这可能是式(10)和式(12)共同作用的结果. 这说明在该 C/O 摩尔比条件下, 体系中 O₂ 含量的增加会严重影响到 SrS 的生成. 随反应体系中 O₂/SrSO₄ 摩尔比升至 1.9~2.0 范围内时, 随着 O₂/SrSO₄ 摩尔比的增加, 反应产物中无 SrS 生成, SrCO₃ 含量也开始下降, SrSO₄ 的含量仍继续上升. 这可能是由于在高 O₂ 含量环境中, 还原剂被 O₂ 消耗, 从而式(12)受到抑制. 当反应体系中 O₂/SrSO₄ 摩尔比超过 2.0 时, 反应产物中只有 SrSO₄ 存在. 在整个 O₂/SrSO₄ 摩尔比变化范围内, SrO 的含量均很低. 这证实了在 1 273 K 时, SrSO₄ 无法被还原成 SrO. 而 C/O 摩尔比为 1 的条件下 (由图 2b 所示), 反应产物中各 Sr 化合物含量变化与前者相似. 只是由于有多余还原剂存在, 使得在反应体系中 O₂/SrSO₄ 摩尔比低于 1.9 时, 反应产物中只有 SrS 生成. 这说明反应体系中 O₂ 对 SrSO₄ 还原过程的影响与还原剂的物质的量有直接关系. 为了降低 O₂ 的影响, 在 SrSO₄ 还原过程中应尽量减少反应体系中 O₂ 的含量.

由热力学分析可知, C/O 摩尔比对 SrSO₄ 还原效率具有一定影响. 为了明确 C/O 摩尔比对 SrSO₄ 还原产物的影响, 作者模拟了不同 C/O 摩尔比下 SrSO₄ 随反应温度变化的热力学平衡还原产物分布情况, 如图 3 所示. 由图 3 可知, 当 C/O 摩尔比为 0.025 时 (图 3a), 由于 SrSO₄ 含碳球团中还原剂 C 的物质的量远低于 SrSO₄, 反应产物中仍有大量 SrSO₄ 存在. 分析 Sr 元素分布情况可知, SrS 在温度为 973 K 时才开始生成, 且在 973~1 573 K 范围内呈现先增后降的趋势, 其最大值出现在 1 273 K 时. 当反应温度超过 1 573 K 时, 体系中无 SrS 存在. SrO 自 1 273 K 开始生成, 其含量在 1 073~1 573 K 范围内随着反应温度的增加而迅速增长. 当反应温度超过 1 573 K 后, SrO 的含量趋于稳定. 而 SrCO₃ 在 873 K 时有微量生成, 随着反应温

度的升高逐渐下降.S元素的分布情况为:在873 K时,有微量的 H_2S 生成,随着反应温度的升高亦逐渐下降,直至反应温度达到1 473 K时消失. SO_2 的含量则在1 073 K时,开始随着反应温度的增加而迅速升高,直至1 573 K时达到平衡.值得关注的是,当反应温度为1 873 K时, SO_2 与SrO的物质的量相等(0.2 mol),为加入C物质的量(0.1 mol)的2倍.C元素分布以 CO_2 为主, CO 的生成量相对较小.分析Sr元素随反应温度变化可知,在低温阶段($T < 973$ K), $SrSO_4$ 可能按反应方程式(15)发生热化学还原反应^[16].在中温阶段(973 K $< T < 1 273$ K)时,主要发生的是反应方程式(16).而在高温阶段($T > 1 273$ K)时, $SrSO_4$ 还原有式(16)和式(17)反应^[17-18].当反应温度超于1 573 K时, $SrSO_4$ 的还原以式(17)为主.

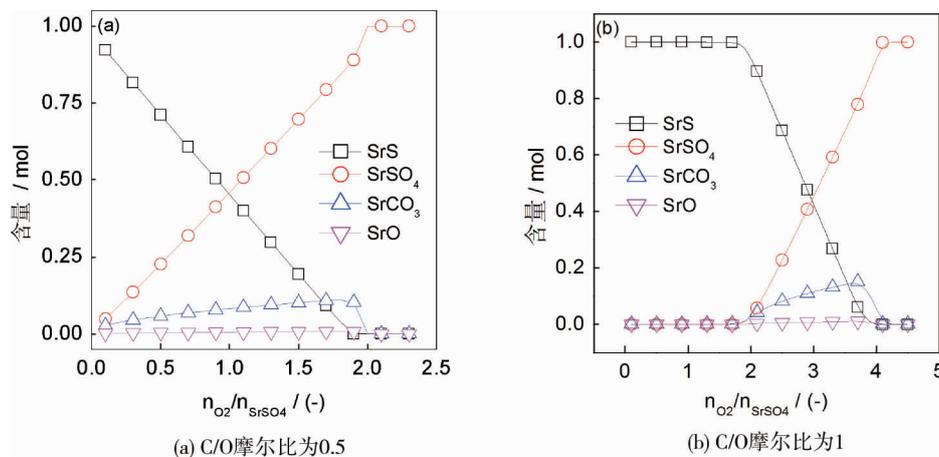


图2 不同C/O摩尔比时 n_{O_2}/n_{SrSO_4} 对热力学平衡产物含量的影响模拟(反应温度为1 273 K)

当C/O摩尔比达到0.25时(如图3b所示),平衡还原产物中的各组分含量变化规律: $SrSO_4$ 仍在反应产物中有残余,且含量随着反应温度的升高而逐渐下降.其他Sr化合物中, SrS 含量随着反应温度的升高呈现先增后降的趋势,其转折点在1 373 K附近; SrO 自1 373 K开始出现,且其含量随反应温度增大而迅速上涨; $SrCO_3$ 含量也随着反应温度升高而逐渐降低.S元素分布情况为: SO_2 在1 173 K时就有生成,其含量随着反应温度升高而增加; H_2S 亦随着反应温度增加而下降,直至1 173 K时消失.C元素主要以 CO_2 形式存在于反应体系中,其含量随着反应温度的升高而呈现先增后降的趋势,其拐点在1 173 K;而 CO 自1 173 K开始在反应体系中的含量逐渐升高.与C/O摩尔比为0.025时的情况不同的是,即使当反应温度为1 873 K时,还原产物中仍有 SrS 存在.这可能是由于新生成的 SO_2 会与还原剂如 CO 发生反应方程式(18)生成 $S_2(g)$,新生成的 $S_2(g)$ 与 SrO 反应生成 SrS 所致.



当C/O摩尔比达到0.5时(如图3c所示),还原产物中无 $SrSO_4$ 残余.Sr元素的分布以 SrS 为主,其含量自973 ~ 1 373 K时保持稳定,而当反应温度超过1 373 K时 SrS 的含量开始逐渐下降; SrO 的含量自1 373 K开始随着反应温度的增加而不断增大; $SrCO_3$ 在反应温度低于973 K时有所生成.S元素和C元素分布情况则与之前所述相似.

当C/O摩尔比达到0.75时(如图3d所示),Sr元素主要以 SrS 形式存在. $SrCO_3$ 超过973 K后消失.但整个温度变化范围内,还原产物中无 SrO 存在,这是由于式(16)~式(19)共同作用的结果.S元素与之前所述变化情况相类似.C元素在该条件下主要以 CO 为存在形式,且当反应温度超过1 073 K时达到稳定值.在该条件下,固体C在反应温度低于973 K时可存在于反应产物中,当反应温度超过973 K会与 CO_2 发生布-布反应生成 CO .

当 C/O 摩尔比达到 1.0 时(如图 3e 所示),同样 Sr 元素主要以 SrS 形式存在,其含量在反应温度超过 973 K 后达到稳定.SrO 在产物中未被发现.S 元素中除 SrS 外,仅在反应温度低于 973 K 时有微量 H₂S 生成.C 元素则主要是 CO 形式存在,其含量随着反应温度的升高而增大,至反应温度超过 1 273 K 后达到稳定.CO₂ 和 C 含量则呈相反的变化趋势,随着反应温度的升高而下降,直至 1 273 K 时消失.

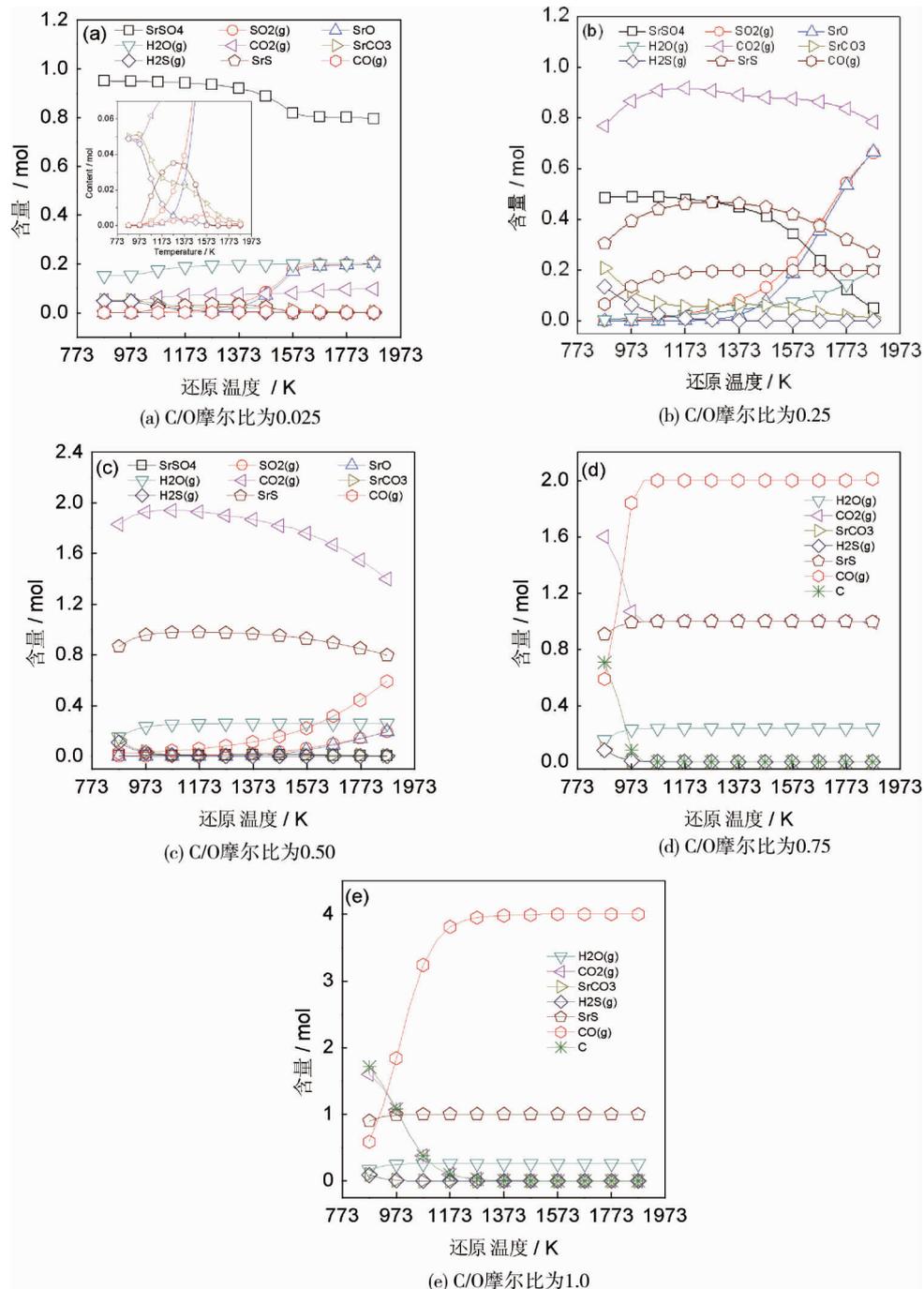


图 3 873 ~ 1 873 K 范围内不同 C/O 摩尔比条件下的热力学平衡产物含量模拟

从图 3a 中可知,在 C/O 摩尔比为 0.025 条件下,当反应温度高于 1 673 K 时,SrSO₄ 还原产物中仅有 SrO 生成.而随着 C/O 摩尔比的增大,SrSO₄ 还原产物的构成有 SrO-SrO/SrS 混合物-SrS 的变化趋势.作者模拟了在反应温度为 1 673 K 条件下,SrSO₄ 还原产物随 C/O 摩尔比变化的热力学平衡还原产物分布情况,如图 4 所示.由图 4 可知,当 C/O 摩尔比低于 0.575 时,随着 C/O 摩尔比的升高,SrS 的含量迅速上升,而 SrO 的含量呈现先升后降的趋势.当 C/O 摩尔比超过 0.575 时,反应产物中只在 SrS 存在.

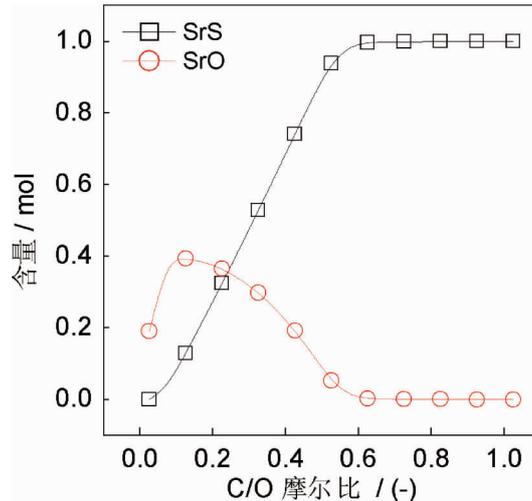


图4 1673 K时C/O摩尔比在0.025~1.025范围内的热力学平衡产物模拟

由以上分析可知,为了使 SrSO_4 有效还原成单一成分的SrS,以便于后续浸出工艺的开展,且在还原过程中保证无 SO_2 和 H_2S 生成,宜将反应条件定为C/O摩尔比大于0.575,反应温度为1273 K,反应体系中 O_2 含量应尽可能少。

2.2 还原过程各因素对 SrSO_4 含碳球团 α_{SrSO_4} 的影响

图5a为不同还原温度下(973~1273 K,固定条件:C/O比为1.0) SrSO_4 含碳球团中 α_{SrSO_4} 随反应时间的变化率。如图5a所示,在还原反应前期, α_{SrSO_4} 的数值随还原时间的延长呈线性增长,其反应速率为常数。随着反应的进行,当反应进行至某一时刻时,其反应速率逐渐减小。这是由于含碳球团中 SrSO_4 的还原过程符合收缩核反应模型:在还原反应开始阶段,含碳球团中石墨与 SrSO_4 保持充分有效的接触。因此,在该反应阶段,其反应过程以石墨与 SrSO_4 之间的固-固反应为主。随着反应的进行,石墨被消耗,且 SrSO_4 表面亦覆盖有SrS层。此时石墨与 SrSO_4 的有效接触被破坏。因此,在该阶段中的主要反应逐渐转化为以CO与 SrSO_4 之间所发生的气-固反应为主。其表现为反应速率的下降。

从图5a中可以看出, SrSO_4 含碳球团在973~1273 K范围内均具有较高的反应速率。反应温度为1073 K时, SrSO_4 含碳球团在12 min内保持较高的反应速率,且在反应12 min后 α_{SrSO_4} 即可达到75%。而当反应温度为1273 K时, SrSO_4 含碳球团在5 min后即可达到93%。而比较不同反应温度下的 SrSO_4 含碳球团中 α_{SrSO_4} 随反应时间延长的变化规律可知,随着反应温度的升高,球团中的 SrSO_4 还原速率不断增大;且反应完成后, SrSO_4 含碳球团中 α_{SrSO_4} 亦随着反应温度的升高而增大。

图5b为不同C/O摩尔比(0.25~1.25,固定条件:还原温度为1273 K)对 SrSO_4 含碳球团中 α_{SrSO_4} 的影响。由图5b可知,随着C/O摩尔比的增加,体系中石墨的量增大。这一方面导致了石墨与 SrSO_4 有效接触面积的增大,促使其反应速率提高;同时,还原剂的增加也会使得含碳球团中被还原的 SrSO_4 的量的增加,导致反应完成时 α_{SrSO_4} 的增大。当C/O摩尔比超过1.0时, SrSO_4 还原速率和反应完成时的 α_{SrSO_4} 都趋于稳定。这是由于当C/O比超过1.0时,石墨和 SrSO_4 有效接触面积已趋于饱和,再扩大C/O摩尔比也无助于其有效接触面积的增大。

2.3 SrSO_4 还原过程动力学分析

SrSO_4 含碳球团的还原过程可以分别受到碳气化反应、界面反应或扩散步骤的控制。研究者们对含碳球团的还原过程及相关动力学研究后,总结出了不同的控速模型^[19]。

$$\text{碳气化反应控制: } kt = -\ln(1 - \alpha); \quad (21)$$

$$\text{界面反应控制: } kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}; \quad (22)$$

$$\text{扩散控制: } kt = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}. \quad (23)$$

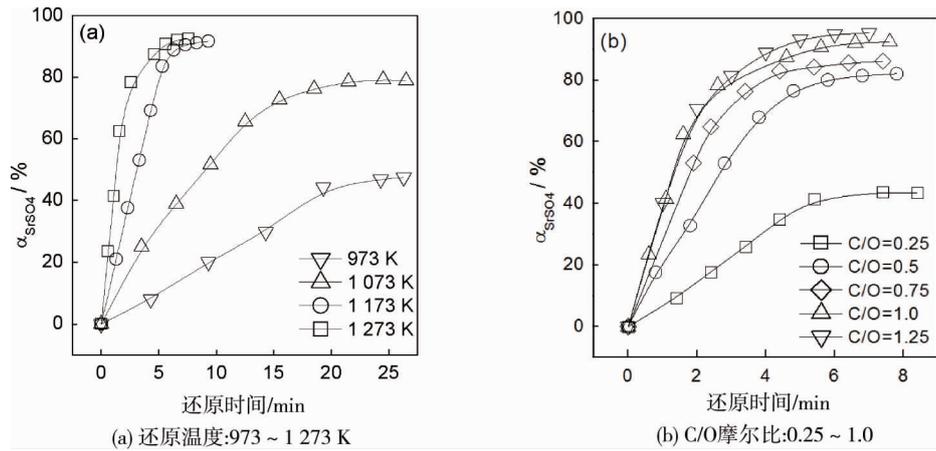


图 5 不同反应条件对 SrSO₄ 球团中 SrSO₄ 还原率变化的影响

根据式(21) ~ 式(23)对图 5a 中数据进行线性拟合,结果如图 6 和表 3 所示. k 为拟合直线的斜率,代表了该反应在模型中的反应速率常数; R^2 为决定系数,其数值高低代表了直线的拟合度.通过比较不同模型拟合所得 R^2 的标准差 σ 可知,界面反应控制模型拟合后所得的 R^2 的标准差 σ 最低.由此可推断出含碳球团内 SrSO₄ 的还原过程遵循界面反应控制模型.

利用作图法^[20]由图 6b 拟合所得的 k 根据阿伦尼乌斯公式计算得到反应的表面活化性 E_a :

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A. \tag{4}$$

式中: A 为指前因子; R 为摩尔气体常数(8.314 J/(mol · K)).经计算,该反应的表现活化能为 105.4 kJ/mol.

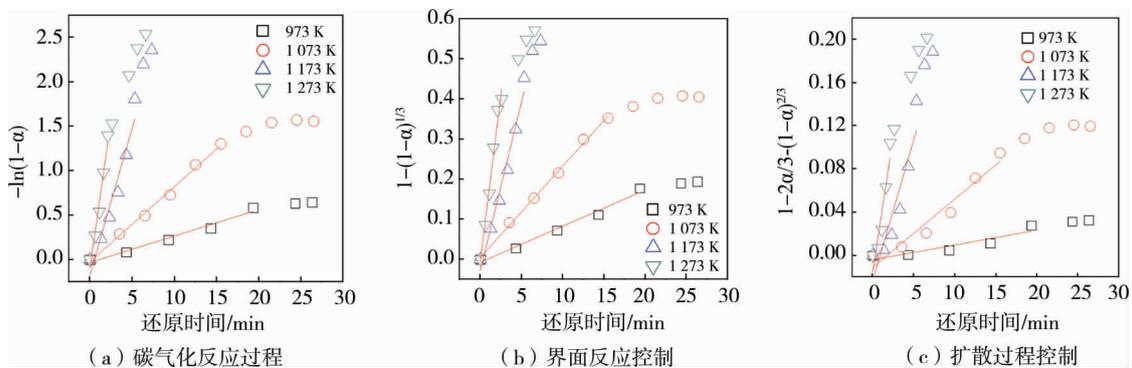


图 6 不同限制性环节的反应动力学分析

表 2 SrSO₄ 含碳球团还原过程模型模拟结果

模型	T / K	k / min^{-1}	R^2	σ
碳气化控制	973	0.029 7	0.969 1	0.022 25
	1 073	0.082 3	0.989 1	
	1 173	0.330 3	0.928 0	
	1 273	0.670 6	0.969 3	
界面反应控制	973	0.009 0	0.979 4	0.009 29
	1 073	0.023 3	0.995 6	
	1 173	0.084 2	0.970 9	
	1 273	0.179 8	0.988 3	
扩散控制	973	0.001 4	0.926 7	0.037 08
	1 073	0.005 6	0.894 0	
	1 173	0.026 2	0.825 3	
	1 273	0.050 3	0.868 2	

3 结论

1)通过热力学计算可知, O_2 对 $SrSO_4$ 还原过程的影响与反应物中还原剂含量有关.在反应温度为1 273 K时,当反应体系中C/O摩尔比为0.5时, O_2 对 $SrSO_4$ 的还原存在明显的抑制作用.故还原过程中应尽可能减少反应体系中 O_2 含量.通过热力学模拟分析了C/O摩尔比分别为0.025, 0.25, 0.5, 0.75和1.0的条件下,不同反应温度下的 $SrSO_4$ 平衡还原产物的分布情况.在C/O摩尔比不高于0.5的条件下,当反应温度不高于1 273 K时, $SrSO_4$ 的还原产物中仅有SrS;当反应温度在1 273 ~ 1 673 K时,还原产物中有SrS和SrO共同生成.而在C/O摩尔比不低于0.75的条件下,反应温度与 $SrSO_4$ 还原产物的构成无关,其还原产物中仅有SrS生产.经过计算可得,在1 673 K下,C/O摩尔比高于0.575时 $SrSO_4$ 的还原产物中仅有SrS生成.

2)还原温度在973 ~ 1 273 K范围内时, $SrSO_4$ 的还原速率随着还原温度而增大;C/O摩尔比在0.25 ~ 1.0范围内时, $SrSO_4$ 的还原速率亦随之增大.对 $SrSO_4$ 含碳球团还原过程动力学分析结果可知, $SrSO_4$ 含碳球团的还原过程符合界面反应模型,计算得到该反应的表现活化能为105.4 kJ/mol.

参考文献:

- [1] Dusza M, Stefanski M, Wozniak M, et al. Luminescent Sr_2CeO_4 nanocrystals for applications in organic solar cells with conjugated polymers[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 169: 857-861.
- [2] Liu B B, Wang X H, Zhang R X, et al. Energy storage properties of ultra fine-grained $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ -based ceramics sintered at low temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 619-623.
- [3] Plaza M, Huang X, Ko J Y P, et al. Structure of the photo-catalytically active surface of $SrTiO_3$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(25): 7816-7819.
- [4] 曹慧. 碳酸锶企业环境影响评价工作浅议[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(12): 136-139.
- [5] 苏智敏. 天青石制备碳酸锶工业及性能改进[D]. 重庆:重庆大学, 2012.
- [6] 杨兆娟. 天青石加工碳酸锶焙烧过程的实验研究[J]. *青海大学学报(自然科学版)*, 2005, 23(3): 11-15.
- [7] Erdemo ğlu M. Carbothermic reduction of mechanically activated celestite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 92(3/4): 144-152.
- [8] Jagtap S B, Pande A R, Gokarn A N. Effect of catalysts on the kinetics of the reduction of barite by carbon[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(5): 795-799.
- [9] Sonawane R S, Kale B B, Apte S K, et al. Effect of a catalyst on the kinetics of reduction of celestite ($SrSO_4$) by active charcoal[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2000, 31(1): 35-41.
- [10] 司金凤, 贾彦忠, 刘吉涛, 等. 回转窑结圈物结构及结圈机制[J]. *钢铁*, 2014, 49(1): 17-21.
- [11] 周渝生, 郭玉华, 许海川, 等. 我国转底炉工艺技术发展现状与前景浅析[J]. *攀枝花科技与信息*, 2010, 35(4): 11-15.
- [12] Sohn I, Fruehan R J. The Reduction of iron oxides by volatiles in a rotary hearth furnace process: part I. The Role and Kinetics of Volatile Reduction[J]. *Metallurgical And Materials Transactions B*, 2005, 36(5): 605-612.
- [13] 段东平, 韩宏亮, 苑鹏. 转底炉直接还原工艺处理天青石的试验研究[J]. *盐湖研究*, 2014, 22(1): 27-31.
- [14] Liu C, Zhang L, Xu L, et al. Sr speciation in producing $SrCO_3$ with celestite[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2014, 33(3): 244-247.
- [15] 姚凤仪, 郭德威, 桂明德. 无机化学丛书(第五卷): 氧、硫、硒分族[M]. 北京:科学出版社, 2015.
- [16] 何坤, 张水昌, 米敬奎, 等. 不同硫酸盐引发的热化学还原作用对原油裂解气生成的影响[J]. *石油学报*, 2013, 34(4): 720-726.
- [17] Ghardashkhani S, Cooper D A. A thermogravimetric study of the reaction between sulfur dioxide and calcium oxide[J]. *Thermochimica Acta*, 1990, 161(2): 327-337.
- [18] Ghardashkhani S, Lindqvist O. Some aspects of calcium sulphite reduction with carbon monoxide[J]. *Thermochimica Acta*, 1991, 190: 307-318.
- [19] 宁国山, 李帅, 张波, 等. 赤泥含碳球团还原动力学[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2017, 1: 24-27.
- [20] 郭学益. 高神烟尘湿法处理理论及工艺研究[M]. 北京:冶金工业出版社, 2016.