

Co₃O₄ 的氢还原过程动力学研究 *

13 837-841

刘建华 张家芸 周土平 魏寿昆

(北京科技大学理化系, 北京 100083)

摘要 应用等温和非等温热重分析法研究了 Co₃O₄ 的氢还原过程动力学, 得出两种条件下过程均分为 Co₃O₄ 还原为 CoO 和 CoO 还原为 Co 两个步骤, 二步骤均为界面化学反应控速. 在 523—603 K 等温及 503—589 K 非等温条件下, Co₃O₄ 还原为 CoO 步骤的表现活化能均为 133 kJ/mol; 523—603 K 等温还原 CoO 为 Co 步骤的表现活化能为 87.5 kJ/mol.

关键词 氢, Co₃O₄, 还原动力学, 热重分析

中图法分类号 O614.812, O643.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)08-0837-05

KINETICS OF REDUCTION OF Co₃O₄ BY HYDROGEN

LIU Jianhua, ZHANG Jiayun, ZHOU Tuping, WEI Shoukun

Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: ZHANG Jiayun, professor, Tel: (010)62332732, Fax: (010)62322845

Manuscript received 1999-11-04, in revised form 2000-02-21

ABSTRACT The kinetics of reduction of Co₃O₄ by hydrogen has been studied using the thermogravimetric technique isothermally and non-isothermally. It has been confirmed that the whole reduction process under both iso- and noniso-thermal conditions are composed of two interfacial chemical reaction controlled steps: the reduction of Co₃O₄ to CoO and CoO to Co. The activation energies of the reduction of Co₃O₄ to CoO obtained from isothermal TGA measurements in the range of 523—603 K and from non-isothermal TGA measurements in the range of 503—589 K take the same value of 133 kJ/mol. The activation energy of the reduction of CoO to Co obtained from isothermal TGA measurements in the range of 523—603 K is 87.5 kJ/mol.

KEY WORDS hydrogen, Co₃O₄, reduction kinetics, TGA

Co 是钢中一种重要的合金元素, 高纯度的金属 Co 通常用氢气还原 Co 氧化物的方法获得. 因此, 研究 Co 氧化物氢还原反应的机理, 获取相关动力学参数对其过程控制很重要. Bustnes 等曾采用热重分析法, 研究了 637—837 K 温度范围 CoO 的 H₂ 还原动力学, 得到界面化学反应控速条件下表现活化能为 54.3 kJ/mol^[1]. Lilius 等测得该反应过程表现活化能在 46.0—58.6 kJ/mol 范围^[2]. Co 是变价元素, Co 的氧化物还有 Co₂O₃ 和 Co₃O₄. 但迄今未见文献中有关氢还原这两种氧化物动力学的研究发表. 本文应用热重分析法研究 Co₃O₄ 氢还原过程动力学及其机理, 得出各组成步骤的表现活化能.

1 实验方法

1.1 实验材料

实验用北京化工厂产纯度为 99.99% 的 Co₃O₄ 粉末

样品. 采用日本岛津 SA-CP3 粒度分析仪光透沉降法分析测得该粉末样品平均粒径为 0.23 μm, 比表面积为 6.112 m²/g. 氢气和氮气为北京石油化工科学研究院提供, 其纯度分别为 99.99% 和 99.999%.

1.2 实验装置及步骤

热重分析实验在图 1 所示美国 TA 公司热分析仪—951 Thermogravimetric Analyzer 上进行. 样品质量及反应管内温度测量的采样间隔为 3 s.

每次还原实验用 15 mg 左右 Co₃O₄ 粉末, 在长 10 mm, 宽 8 mm, 高 1 mm 的 Pt 篮中铺展成薄层. 使氢气可以与固体颗粒充分接触, 以便能够忽略传质的影响, 集中研究固体反应物和气体间化学反应的动力学. Pt 篮置于热分析仪加热炉石英反应管的恒温带中, 该管的内径为 21.2 mm. 样品的温度用 Pt 篮旁的 Pt-Rh 热电偶测定.

为了获得精确结果, 分别采用等温及非等温两种热重分析法. 无论在等温或非等温实验中, 加热装置升温前均以 150 mL/min(STP) 流量向反应管通高纯 He 气 30 min,

* 国家自然科学基金资助项目 597740023

收到初稿日期: 1999-11-04, 收到修改稿日期: 2000-02-21

作者简介: 刘建华, 男, 1966 年生, 讲师, 博士生

TG14213
0614.81

充分排除空气。自升温起两种方法的实验步骤有所不同。等温热重分析中, 加热装置以 15 K/min 速率升温, 自室温分别升温至 523, 553, 563, 583 及 603 K 等 5 个指定温度, 恒温 10 min 使反应管及样品温度达恒定, 此后才开始氢还原。升温及恒温过程中继续以 150 mL/min(STP) 流量向反应管通高纯 He 气, 恒温结束时, 将 He 气切换成 H₂, 流量为 150 mL/min(STP), 开始等温热重实验数据采集。非等温热重分析中, 驱赶空气 30 min 后, 立即将 He 气切换为 H₂ 并达指定流量。待天平达平衡时, 以预定升温速率升温, 同时进行非等温热重分析数据采集。非等温热重实验采用两种氢气流量及两种升温速率, 组合成表 1 给出的 A、B 和 C 三种实验条件。

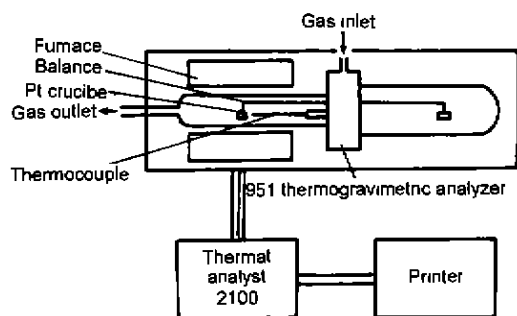


图 1 热重分析实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of TGA measurement apparatus

表 1 非等温热重分析实验条件

Table 1 Experimental parameters in non-isothermal TGA measurements

Run No.	Flow rate of H ₂ mL/min (STP)	Temperature scanning rate K/min
A	150	15
B	120	15
C	150	25

2 实验结果

2.1 等温热重分析

在 523, 553, 563, 583 及 603 K 温度下 Co₃O₄ 还原的等温热重分析结果分别为图 2 中曲线 1—5 所示。该图给出样品的转化分数 X 随温度的变化。转化分数 X 的定义为样品即时的质量损失与还原得到最终产物时总的理论质量损失之比, 即

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

式中 m_0 , m_∞ 和 m_t 分别表示样品质量的初始值、终了值及即时值。

各线在转化分数 X 为 0.23—0.26 出现拐点, 该数值范围与 Co₃O₄ 还原为 CoO 时理论计算的相对质量损失 0.25 相对应。从而表明等温还原过程分 Co₃O₄ 还原为 CoO, 继而还原为 Co 两个步骤。

将图 2 中各等温还原热重曲线第一段, 即 Co₃O₄ 还原为 CoO 步骤的 $X-t$ 关系, 转化为相应的 $1-(1-X)^{1/3}$ 与 t 关系表示于图 3。由图 3 可见各温度下 $1-(1-X)^{1/3}$ 与 t 均呈线性关系, 表明该步骤为界面化学反应控速。图 3 中各直线的斜率即为相应温度下反应表现速率常数 k 。由各温度相应的 k 值得得 Arrhenius 图, 表示于图 4。由图 4 中直线的斜率求得的该反应步骤的表现活化能为 133 kJ/mol。

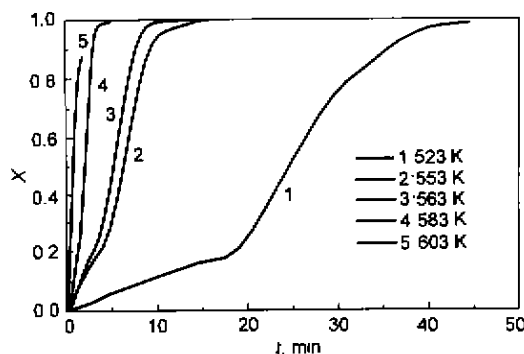


图 2 Co₃O₄ 还原的等温热重分析结果

Fig.2 Results of isothermal TGA measurements for reduction of Co₃O₄

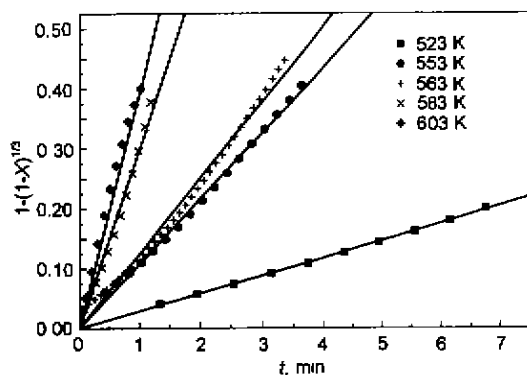


图 3 等温热重分析所得还原 Co₃O₄ 为 CoO 步骤的 $1-(1-X)^{1/3}$ 与 t 的关系

Fig.3 Correlations of $1-(1-X)^{1/3}$ with time obtained from isothermal TGA measurements for reduction step of Co₃O₄ to CoO under different temperatures

用相同方法可处理图 2 中各等温还原热重曲线第二段所示 CoO 还原为 Co 步骤的 $X-t$ 关系。所得的 $[1-(1-X)^{1/3}]$ 与 t 呈线性关系, 并表示于图 5。图 5 表明 CoO 还原为 Co 步骤同样为界面化学反应控速。由图 5 中得出各温度下的表现速率常数 k 值, 得到图 6 所示 Arrhenius 图。图 6 给出的 CoO 还原为 Co 步骤表现活化能为 87.5 kJ/mol。

2.2 非等温热重分析

Co₃O₄ 还原的非等温热重分析结果如图 7 所示。其

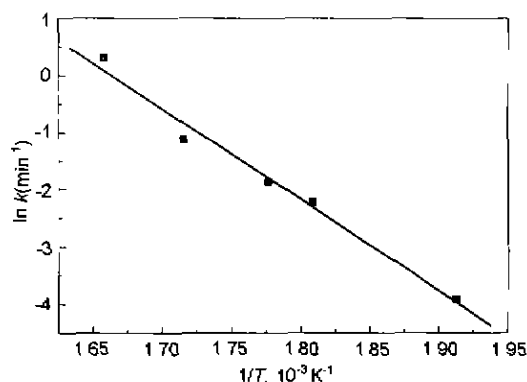


图 4 由等温热重分析所得还原 Co_3O_4 为 CoO 步骤的 Arrhenius 图

Fig.4 Arrhenius plot for the reduction of Co_3O_4 to CoO obtained from isothermal TGA measurements

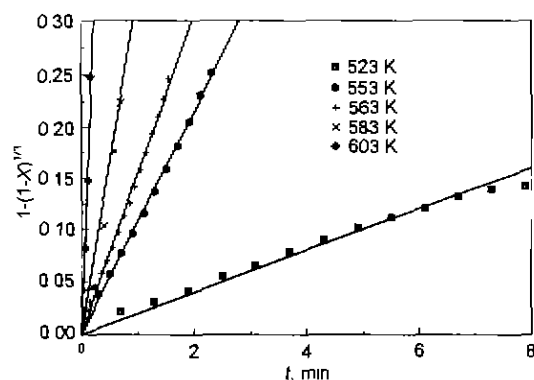


图 5 等温热重分析所得还原 CoO 为 Co 步骤的 $1-(1-X)^{1/3}$ 与 t 的关系

Fig.5 Correlation of $1-(1-X)^{1/3}$ with time obtained from isothermal TGA measurements for reduction step of CoO to Co

中曲线 A 和 B 分别对应于 150 和 120 mL/min(STP) 两种氢气流量, 升温速率相同。A 和 B 两曲线几乎重合表明在该流量范围, 氢气由气相本体向颗粒表面的传质对还原动力学的影响可以忽略。考虑到过大的气体流量会影响热天平的平衡, 在等温及非等温实验中, 氢气流量均未超过 150 mL/min。图 7 中曲线 C 与曲线 A 和 B 有明显的偏离, 可能由于以 25 K/min 升温时, 升温速率较高, 固体反应物来不及充分吸热, 使反应进程滞后于升温速率较低时的情况。从图 7 还无法直接判断出非等温还原过程是否也分为 Co_3O_4 先还原为 CoO , 继而再还原为 Co 两个步骤。

3 非等温热重还原数据分析

以积分和微分两种不同方法处理非等温热重分析数据, 分析 Co_3O_4 氢还原机理。

3.1 积分法

当某固态反应的动力学速率方程可表示为

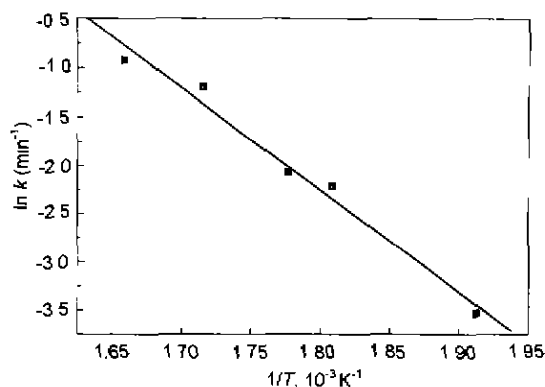


图 6 等温热重分析所得还原 CoO 为 Co 步骤的 Arrhenius 图

Fig.6 Arrhenius plot obtained from isothermal TGA measurements for reduction step of CoO to Co

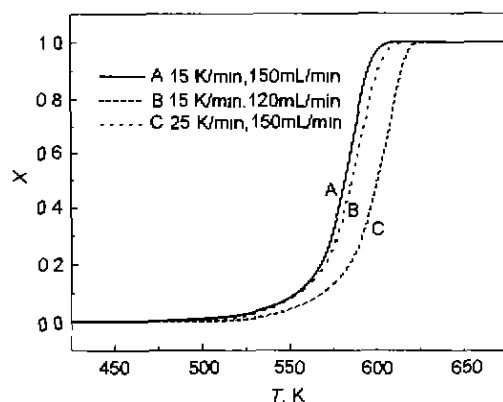


图 7 Co_3O_4 还原的非等温热重分析结果

Fig.7 Results of non-isothermal TGA measurements for reduction of Co_3O_4

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (2)$$

时, Coats 采用积分的方法推导出以 β 为升温速率的非等温热重实验, 反应表现活化能的计算公式^[3]为

$$\ln \frac{1 - (1-X)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中, X 表示固体反应物的转化分数, n 为反应的表现级数 ($n \approx 1$); A 为指前因子; E 为反应的表现活化能; R 为气体常数。

对于多数气/固反应的温度一般不超过 2000 K, 表现活化能一般为数十千焦以上, 可近似认为方程(3)等号右边第一项的值为与温度无关的常数, 故 $\ln \frac{1 - (1-X)^{1-n}}{T^2(1-n)}$ 与 $1/T$ 成直线关系, 由其斜率可求出反应的表现活化能。当 $n=1$ 时, Coats 的表现活化能计算公式为

$$\ln \left(-\ln \frac{1-X}{T^2} \right) = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

该法可适当推广应用于其它遵循动力学方程

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \quad (5)$$

的非等温气 / 固反应过程, 式中 $f(X)$ 表示速率微分式, 由 Arrhenius 公式得

$$k = Ae^{-E/(RT)} \quad (6)$$

已知 β 为升温速率 (K/min), 则

$$\beta = dT/dt \quad (7)$$

以 $f(X)$ 取代由方程 (2) 中 $(1-X)^n$, 结合式 (5) 和 (6), 并采用文献 [3] 中的积分方法得到

$$G(X) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

式 (8) 中 $G(X)$ 是 $f(X)$ 的积分函数, 两边取对数, 得

$$\ln \frac{G(X)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

由于式 (9) 中右边第一项近似为与温度无关的常数, $\ln \frac{G(X)}{T^2}$ 与 $1/T$ 成线性关系, 由其斜率可求该反应的表现活化能。

当气 / 固反应由界面化学反应控速且颗粒为球形时, 可知相应的动力学积分式 [4] 为

$$G(X) = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (10)$$

将图 2 中 3 条非等温热重实验曲线转化为相应的 $\ln \frac{1-(1-X)^{1/3}}{T^2}$ 与 $1/T$ 关系曲线, 得到图 8。

图 8 中曲线均发生转折而将曲线分为两段。3 个转折点虽对应于不同的温度, 但对应的纵坐标非常相近, 为 -15.2, 该值在 3 个转折点温度下对应的转化分数均在 0.23 左右, 表明 Co_3O_4 的非等温还原同样分成先还原为 CoO , CoO 再还原为 Co 两步骤, 与等温热重还原实验结论一致。由图 8 还可见, 3 种实验条件下, 两个还原步骤的 $\ln \frac{G(X)}{T^2}$ 与 $1/T$ 均成直线关系, 其中 $G(X)$ 为球形颗粒的气 / 固反应处于界面化学反应控速时的动力学积分式, 故认为该二步骤皆为界面化学反应控速。

将图 8 中 Co_3O_4 还原为 CoO 的实验数据按式 (9) 进行线性回归得到图 9。由图 9 中三条曲线斜率得出的活化能分别为 113, 139 和 134 kJ/mol, 平均值为 129 kJ/mol。

3.2 微分法

由式 (5), 可得

$$\ln k = \ln \frac{dX}{dt} - \ln f(X) \quad (11)$$

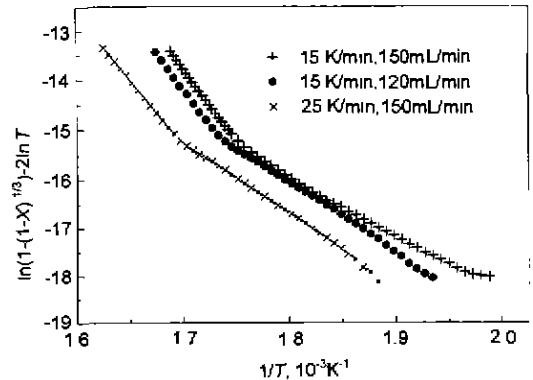


图 8 非等温热重分析所得还原 Co_3O_4 为 Co 的 $\ln \frac{G(X)}{T^2}$ 与 $1/T$ 关系

Fig. 8 Correlation of $\ln \frac{G(X)}{T^2}$ with $1/T$ for reduction of Co_3O_4 to Co obtained from non-isothermal TGA measurements

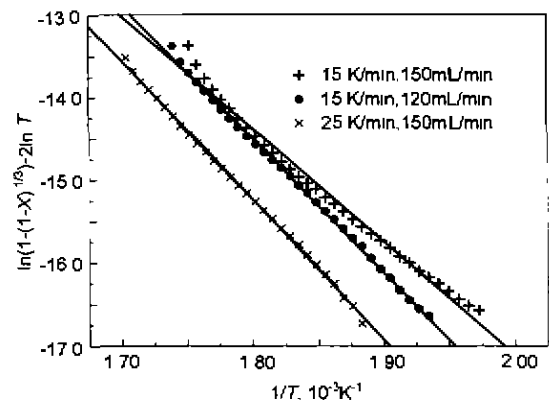


图 9 非等温热重分析还原 Co_3O_4 为 CoO 步骤的 $\ln \frac{G(X)}{T^2}$ 与 $1/T$ 关系

Fig. 9 Correlation of $\ln \frac{G(X)}{T^2}$ with $1/T$ for reduction step of Co_3O_4 to CoO obtained from non-isothermal TGA measurements

结合 Arrhenius 公式得出

$$\ln \frac{dX}{dt} - \ln f(X) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

结合式 (12) 和 (6) 得

$$\ln \frac{dX}{dt} - \ln f(X) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

对 $G(X)$ 微分得

$$f(X) = 3(1 - X)^{2/3} \quad (14)$$

式 (14) 即球形颗粒的气 / 固反应处于界面化学反应控速时的动力学微分式。

按式 (14) 对图 8 中 Co_3O_4 还原为 CoO 步骤的数据进行线性拟合, 结果示于图 10。由于该方法在数据处

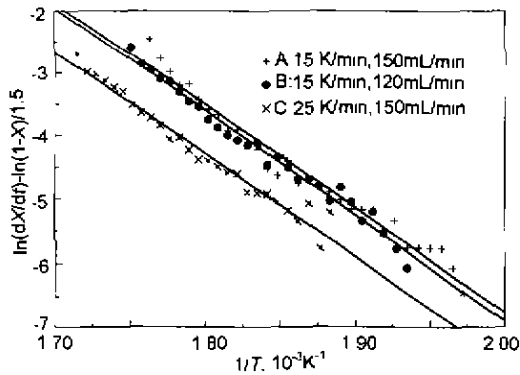


图 10 非等温热重分析还原 Co_3O_4 为 CoO 步骤的 $[\ln \frac{dX}{dt} - \ln f(X)]$ 与 $1/T$ 关系

Fig. 10 Correlation of $[\ln \frac{dX}{dt} - \ln f(X)]$ with $1/T$ for reduction step of Co_3O_4 to CoO obtained from non-isothermal TGA measurements

理中采用了动力学微分式, 故称为微分法。

图 10 表明, 采用微分法得出的 A、B 和 C 三种非等温热重分析条件下 Co_3O_4 还原为 CoO 步骤的 $[\ln \frac{dX}{dt} - \ln f(X)]$ 与 $1/T$ 也成线性关系, 说明该步骤为界面化学反应控速, 即与前面的积分法所得结论一致。由图 10 中得出 A、B 和 C 对应的表观活化能分别为 135、137 和 134 kJ/mol, 平均值为 135 kJ/mol, 与积分法所得表观活化能值 (129 kJ/mol) 相近。

3.3 讨论

非等温热重分析还原 CoO 为 Co 的数据未被用于求得活化能, 原因是实验中反应的温度范围过于狭窄, 所得表观活化能的精度将大大降低。非等温热重分析 Co_3O_4 还原为 CoO 的表观活化能的 3 个测量值最大相对偏差为 10%。而等温热重分析中, 与此对相应的偏差不到 2%。一般的数据处理中, 微分法要比积分法精度差。但本文所用积分法在公式推导中引入多于微分法的简化假设, 故用

积分法所得的结果精度反而不及微分法了。等温及非等温热重分析得出 Co_3O_4 氢还原的机理相同, 两种方法得出的 Co_3O_4 还原为 CoO 的表观活化能相等, 说明本文结果可靠。等温热重分析所得 CoO 还原为 Co 的表观活化能 87.5 kJ/mol 比文献 [1] 报道的相应值 54.3 kJ/mol 约大 50%。文献 [1] 实验温度范围为 637—837 K, 而本文为 523—603 K, 还原实验的温度范围不同可能导致表观活化能差别较大。因为加热系统 (包括耐材、气氛等) 的导热性随温度而有所变化, 这会影响测量结果。类似情况在其他热重分析实验中时常出现 [5]。

4 结论

(1) 在 503—613 K 非等温和 523—603 K 等温热重分析均表明 Co_3O_4 氢还原过程分为 Co_3O_4 还原为 CoO 和 CoO 还原为 Co 二步骤。

(2) 两个反应步骤的还原均为界面化学反应控速。

(3) 采用积分法和微分法分析 Co_3O_4 非等温还原为 CoO 步骤的数据所得的表观活化能分别为 129 和 135 kJ/mol, 平均为 133 kJ/mol; 等温热重实验所得该步骤的表观活化能亦为 133 kJ/mol。

(4) 等温热重分析所得 CoO 还原为 Co 的表观活化能为 87.5 kJ/mol。

参考文献

- [1] Bustnes J A, Sichen D, Seetharaman S. *Metall Mater Trans*, 1995; B26: 547
- [2] Lilius K R. *Acta Polytechnol Scand Chem Include Metall Ser*, 1974; (2): 119
- [3] Coats A W, Redfern J P. *Nature*, 1964; 201: 4914
- [4] Smith J M. *Chemical Engineering Kinetics*. London: McGraw-Hill Book Company, 1981: 643
- [5] Liu J H, Zhou T P, Zhang J Y. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1999; 21: 157
(刘建华, 周土平, 张家芸. 北京科技大学学报, 1999; 21: 157)