

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.01.004

三氧化二铋碳热还原反应的动力学

张鑫阳^a, 邢鹏飞^a, 庄艳歆^b, 都兴红^a, 王帅^a

(东北大学, a. 冶金学院, b. 材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

摘要: 由于铋元素密度较大, 在工业硅碳热还原冶炼过程中容易沉淀, 导致冶炼所得工业硅中杂质分布不均, 质量下降, 因此研究铋在碳热还原反应中的动力学行为, 为工业硅冶炼中铋含量的控制提供理论指导具有重要意义。通过热重分析方法研究了不同碳质还原剂对铋氧化物(三氧化二铋)碳热还原的影响。结果表明, 石油焦相较于石墨活性更高, 石油焦作还原剂具有更好的还原性能。对不同温度下三氧化二铋还原熔炼产物进行了物相分析, 其还原反应产物物相转变顺序为: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_{2.5} \rightarrow \text{Bi}$ 。通过热重分析法研究了不同升温速率下三氧化二铋碳热还原反应动力学, 应用等转化率法、Kissinger 法和 Šatava-Šesták 法进行动力学分析, 得到三氧化二铋碳热还原反应平均表观活化能 $E_0 = 142.41 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A_0 = 2.96 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$; 反应机理属于相边界反应, 对应的动力学方程微分形式为 $3(1-\alpha)^{2/3}$ 。

关键词: 三氧化二铋; 碳热还原; 动力学; 活化能

中图分类号: F817

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)01-0033-08

Kinetic of Carbothermal Reduction Reaction of Bismuth Trioxide

ZHANG Xinyang^a, XING Pengfei^a, ZHUANG Yanxin^b, DU Xinghong^a, WANG Shuai^a

(a. School of Metallurgy, b. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Due to the high density of bismuth element, it is easy to precipitate in the process of carbothermic reduction smelting of industrial silicon, resulting in uneven distribution of impurities in the industrial silicon obtained from smelting, so it is of great significance to study the kinetic behavior of bismuth in the carbothermic reduction reaction and provide theoretical guidance for the control of bismuth in industrial silicon smelting. The effects of different carbon reducing agents on the carbon thermal reduction of bismuth trioxide were studied by thermogravimetric analysis. The results show that petroleum coke as reducing agent has better reducing properties due to its higher activity than graphite. The phase transition sequence of the reduction products of bismuth trioxide at different temperatures is $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{intermediate oxide} \rightarrow \text{Bi}$. The kinetics of bismuth trioxide carbothermic reduction reaction at different heating rates was studied by thermogravimetric analysis. The average apparent activation energy of bismuth trioxide carbothermic reduction reaction is 142.41 kJ/mol and the pre-exponential factor is $2.96 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ by iso-conversion method, Kissinger method and Šatava-Šesták method. The reaction mechanism belongs to the phase boundary reaction, and the differential form of the corresponding kinetic equation is $3(1-\alpha)^{2/3}$.

Key words: bismuth trioxide; carbothermal reduction; dynamics; activation energy

收稿日期: 2023-09-06

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目(U1902219)

作者简介: 张鑫阳(1999-), 男, 硕士研究生; 通信作者: 邢鹏飞(1966-), 男, 教授, 博导

有机硅在我国经济发展中扮演着至关重要的角色,它不仅为国防安全和战略提供了强大的支撑,也是国防军工和战略性新兴产业领域必不可少的组成部分。工业生产实践证明,通过优化其原料工业硅的冶炼工艺,提升工业硅质量,可以显著改善合成反应的有机硅选择性^[1-2]。而在工业硅冶炼和炉外精炼过程中,由于Bi元素密度较大,更容易沉积,从而导致冶炼所得工业硅杂质分布不均匀,采用传统方法难以有效去除^[3]。国外有机硅企业对工业硅原料中元素Bi的含量要求为低于0.002%^[4],而我国企业则基本没有考虑到杂质Bi对有机硅单体合成的危害。再不采取有效措施研究硅石中元素Bi对有机硅单体收率的影响,将会对我国有机硅单体工业的长期发展产生极为不利的影响^[5]。

工业硅原料(硅石)中的Bi主要以氧化物(Bi_2O_3)的形式存在,本文旨在探究温度和还原剂对 Bi_2O_3 碳热还原的影响,并揭示该反应过程中涉及的如固-固反应、气-固反应等多个物理和化学反应。为进一步了解 Bi_2O_3 碳热还原反应过程,首先对多个温度还原产物物相进行了分析,然后通过等转化率法、Kissinger法及Šatava-Šesták法对 Bi_2O_3 碳热还原动力学进行了明晰,为工业硅冶炼过程中痕量铋杂质的去除提供理论依据。

1 试验原料与方法

试验所用三氧化二铋为上海麦克林公司生产的分析纯三氧化二铋,其 Bi_2O_3 含量在99%以上,碳质还原剂石墨固定碳含量在98%以上,石油焦组成:固定碳88.3%,挥发分11.38%,灰分0.32%。

为研究不同还原剂对 Bi_2O_3 碳热还原的影响,将 Bi_2O_3 粉末(分析纯)分别同石墨及石油焦按照摩尔比 $\text{C/O}=1$ 的比例混合均匀,取10 mg左右放入耐驰449F3型同步热分析仪中,通入氩气保护,以10 °C/min升温至1 000 °C,热重系统自动记录试验数据。

由于石墨作还原剂时活性较低,因此选用石油焦为还原剂。 Bi_2O_3 、碳质还原剂(石油焦)按摩尔比 $\text{C/O}=1$ 混合均匀,取20 g在20 MPa压力下保压1 min,呈直径2.5 cm圆柱块备用。试验时将圆柱块放入井式炉中进行还原熔炼,温度分别为350、450、550、650 °C,熔炼时间为15 min。结束后将样品采用布鲁克D8 X射线衍射仪进行物相检测。

将石油焦放入马弗炉,在850 °C下隔绝空气加热7 min以去除挥发分,于圆盘制样机中粉碎至-0.074 mm备用。将处理后的石油焦与 Bi_2O_3 样品以摩尔比 $\text{C/O}=1$ 混合,称取10 mg左右放入耐驰449F3型同步热分析仪中,通入氩气保护,以不同升温速率(5、8、10、15 °C/min)加热至800 °C,热重系统自动记录试验数据。按照式(1)计算样品转化率。

$$\alpha_t = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m} \quad (1)$$

式中, α_t 为样品在 t 时刻的还原转化率(%); m_0 为样品的初始质量(g); m_t 为样品在 t 时刻的质量(g); m_1 表示样品剩余质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 还原剂种类对 Bi_2O_3 碳热还原的影响

Bi_2O_3 被C还原成Bi单质,主要反应如式(2)~(3)所示:



使用Factsage8.0热力学软件中的Reaction模块计算上述两个还原反应的吉布斯自由能与温度之间的关系,得到的结果如图1所示。从图1中可以看到 Bi_2O_3 碳热还原反应的理论开始温度为172.4 °C。

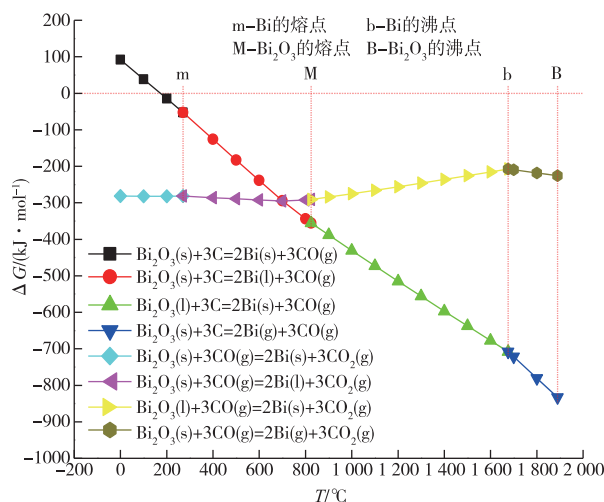


图1 三氧化二铋碳热还原反应 $\Delta G^\circ - T$ 图

Fig. 1 $\Delta G^\circ - T$ diagram of carbon thermal reduction of bismuth trioxide

图2为分别以石墨、石油焦作还原剂,升温速率10 °C/min时得到的TG-DSC曲线。从整体上看,以石墨做还原剂时,当温度低于700 °C时样品质量基本没有变化,还原转化率变化很小,随着温度升

高,样品质量变化速率逐渐加快,并且在其 DSC 曲线上于 800 ℃左右有明显的吸热峰,这是由未反应的 Bi_2O_3 由单斜相 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 转变为面立方相 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 造成的^[6]。而以石油焦做还原剂时,其 DSC 曲线只有还原反应造成的一个放热峰,而且当温度高于 300 ℃时还原转化率就开始逐渐增大,且在 500 ℃后样品质量便不再发生明显变化,此时还原反应基本结束。由 Antoine 方程计算得知,在 800 ℃时金属 Bi 的蒸汽压达到 9.2 Pa^[7],此时 Bi 挥发速率增大,导致两曲线在 800 ℃左右时开始出现明显下降趋势。

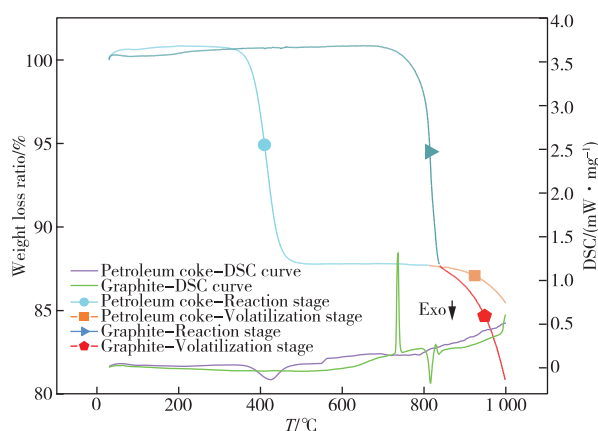


图 2 不同还原剂条件下样品失重曲线

Fig. 2 Weight loss curves of samples under different reducing agent conditions

对比两者在主反应阶段时的样品失重率变化,石墨相较于石油焦其样品主反应阶段失重率曲线斜率更低,样品失重速率变化更快,这是由于其反应阶段未完全结束时产物便开始挥发,反应阶段与挥发阶段的失重产生了一定的重合。从中可以得出石油焦相较石墨具有更高的反应活性,使得还原反应更加容易进行。

2.2 Bi_2O_3 碳热还原产物物相分析

图 3 为选用石油焦作为还原剂后不同温度下 Bi_2O_3 碳热还原产物 XRD 谱。从图 3 可以看出,在 350 ℃时出现了 Bi 及 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$ 的峰,表明在这个温度下, Bi_2O_3 已经开始被还原;当温度为 450 ℃时, $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$ 的峰强进一步升高,且 Bi_2O_3 峰明显减弱,表明大部分 Bi_2O_3 被还原为了中间氧化物 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$,而后进一步被还原为 Bi;在温度为 550 ℃时, Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$ 峰强度均变低,表示更多 Bi_2O_3 及 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$ 被还原为了 Bi,反应趋近完成;而至 650 ℃时,图谱上只能看见单质 Bi 的峰,此时还原反应基本结束。

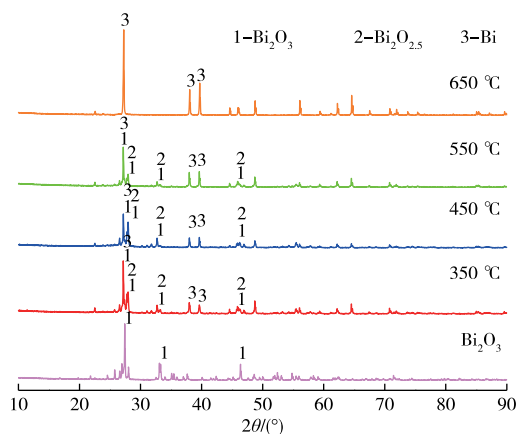


图 3 Bi_2O_3 碳热还原金属产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of bismuth trioxide carbothermic reduction metal products

2.3 TG-DSC 曲线分析

通过热重-差示扫描量热法,在不同的升温速率条件下对 Bi_2O_3 碳热还原过程进行了研究。图 4 为使用石油焦作碳质还原剂的条件下 Bi_2O_3 碳热还原转化率、转化速率与温度之间的关系。结果表明,4 种升温速率下的还原转化率曲线趋势相似,最大转化速率时的转化率 α 在 0.476~0.505。对比不同升温速率下 Bi_2O_3 的碳热还原反应曲线,反应曲线向高温区移动,反应速率峰值增大。这是因为,提高单位温度所需的时间变短了,样品反应不能达到平衡,因此样品必须在较高的温度下反应,导致曲线向高温区移动。因此,随着升温速率的增加,温差增大,并导致 Bi_2O_3 碳热还原曲线向更高的温度区间移动。反应过程可分为三个阶段:第一阶段从室温到 300 ℃左右,由于温度滞后带来样品与环境温度的温差,样品尚未达到反应的温度条件,样品的转化曲线和反应速率曲线接近于 0;第二阶段从 300 ℃到 500 ℃左右, Bi_2O_3 开始与石油焦以及反应生成的一氧化碳剧烈反应。因此,样品的转化曲线和反应速率曲线急剧变化,且随着反应温度的升高,转化速率达到最大值。在反应开始阶段,决定反应速率的主要因素是反应温度,反应速率随温度升高而增加,当反应进行时, Bi_2O_3 与石油焦逐渐被消耗,反应速率趋近平衡;第三阶段从 500 ℃到测试结束, Bi_2O_3 基本消耗完毕,残留物主要是未反应的石油焦及灰分。图 5 为 4 种升温速率条件下得到的 Bi_2O_3 碳热还原 DSC 曲线图,在第二阶段温度区间内 4 条曲线都出现了明显的放热峰,且随着反应速率增加,样品放热峰峰值也随之变高。

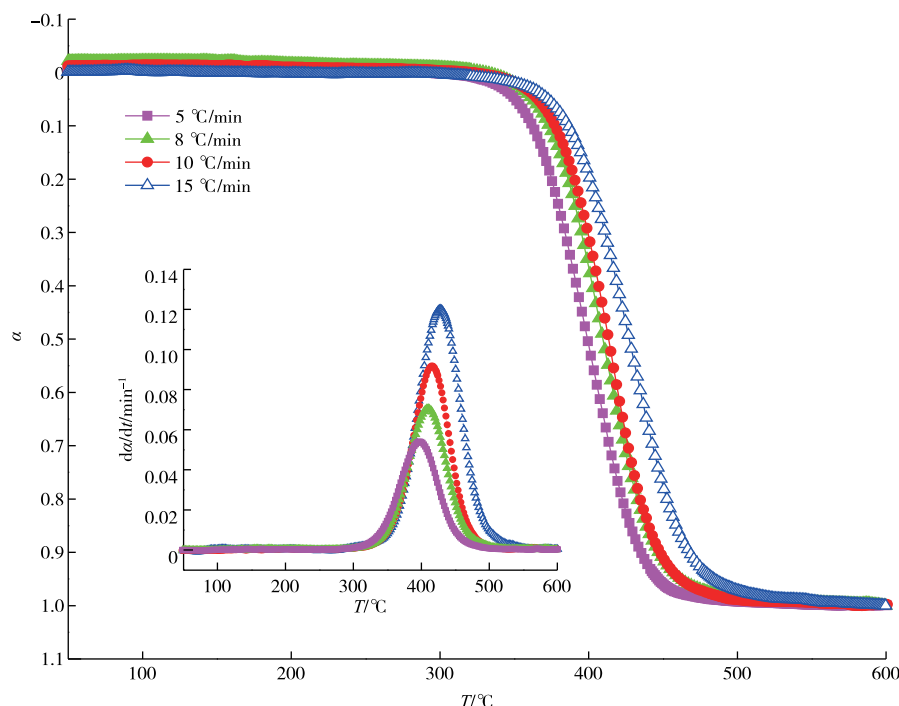
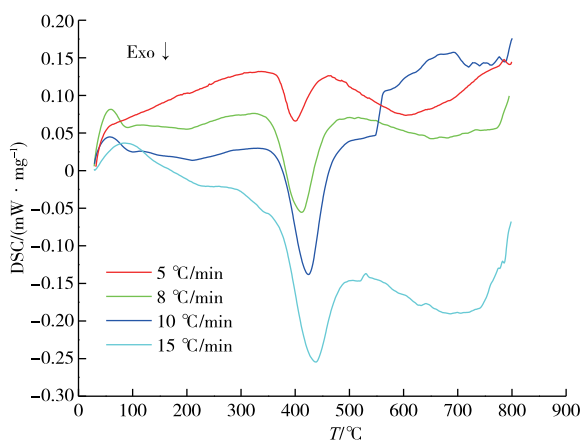
图4 石油焦还原 Bi_2O_3 时转化率变化曲线Fig. 4 Conversion ratio curves of Bi_2O_3 reduced by petroleum coke图5 不同升温速率下三氧化二铋
碳热还原 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of bismuth trioxide carbothermal reduction at different heating rates

过程,并研究了该阶段的动力学行为。

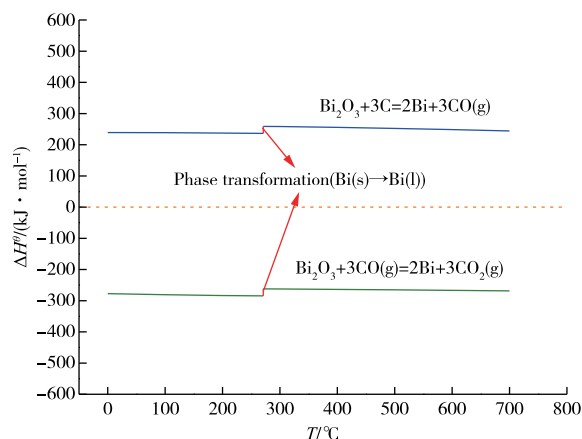
图6 Bi_2O_3 碳热还原反应 $\Delta H^\circ - T$ 图Fig. 6 $\Delta H^\circ - T$ diagrams of carbon thermal reduction of bismuth trioxide

图6为根据Factsage8.0热力学软件中Reaction模块计算的式(2)及式(3)的标准摩尔焓变与温度的关系图,从图6可以看出,式(2)为吸热反应,而式(3)为放热反应,说明 Bi_2O_3 与CO反应生成Bi及 CO_2 为 Bi_2O_3 碳热还原的主反应。

上述结果表明,还原反应主要在第二阶段进行,因此下面重点讨论了第二阶段(主反应阶段)的反应

2.4 动力学模型

Bi_2O_3 碳热还原反应是非均相反应,主要包括固-固还原反应(Bi_2O_3 与C),中间产物CO与 Bi_2O_3 的气-固还原反应,其还原反应动力学属于非均相反应动力学范畴。

Bi_2O_3 在进行非等温碳热还原时,其还原速率可以表示为温度和转化率的函数:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

式中, α 为 Bi_2O_3 的还原转化率; t 是反应时间; k 为化学反应速率常数, 由温度决定; $f(\alpha)$ 为还原反应机理模型的微分形式。 $k(T)$ 用 Arrhenius 公式表示:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

式中, A 是指前因子 (s^{-1}); E 为表观活化能 (kJ/mol); R 是气体常数 ($\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)。

公式(5)带入公式(4)可得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

2.4.1 活化能的计算

基于式(6), 有多种方法可以通过多升温速率确定反应活化能 E 。

当有一组以上的试验结果可用时, 等转化率法是较为可靠的活化能计算方法^[8]。对式(6)进行变形积分:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) t \quad (7)$$

对式(7)两边求自然对数^[9]可得:

$$-\ln t = \ln\left[\frac{A}{G(\alpha)}\right] - \frac{E_0}{RT} \quad (8)$$

式中, $G(\alpha)$ 代表反应机理函数的积分形式。使用最小二乘法对 $\ln t$ 和 $1/T$ 进行线性拟合, 而后利用拟合直线的斜率来计算不同转化率对应的活化能 E_s 的数值。通过对多个转化率对应的 E_s 取平均值, 可以得出平均表观活化能 E_0 的值。

Kissinger 法也可以在未知反应机理的情况下, 用不同的转化率计算表观活化能^[10]。Kissinger 法基于以下公式:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (9)$$

式中, β 为升温速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$); T_p 为峰极值温度, 即还原转化率最大时所对应的温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

按照样品在不同升温速率 β 下测得的一组热分析曲线数据, 获得一组峰值温度 T_p , 并通过 $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ 对 $1/T_p$ 线性拟合, 根据直线斜率计算活化能 E_k 。

对比计算的 E_0 与 E_k , 若 $|(E_0 - E_k)/E_0| \leq 0.1$, 则结果比较可靠。

2.4.2 机理函数的确定

式(10)称为 Šatava-Šesták 方程^[11], 式中 $G(\alpha)$ 为表 1 中给出的 15 种形式^[12]。

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{A_s E_s}{R\beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT} \quad (10)$$

表 1 常见还原反应的机理函数

Table 1 Common mechanism functions in the reduction reaction

序号	函数名称	反应机理	积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$
1	抛物线法则	一维扩散	α^2	$1/2\alpha^{-1}$
2	Jander 方程	二维扩散	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2$	$(1 - \alpha)^{1/2} [1 - (1 - \alpha)]$
3	Jander 方程	三维扩散	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
4	G-B 方程	三维扩散	$1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1 - \alpha)^{1/3} - 1] - 1$
5	反 Jander 方程	三维扩散	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 + \alpha)^{2/3} [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$
6	A-E 方程	随机成核与长大	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
7	A-E 方程	随机成核与长大	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$3/2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
8	A-E 方程	随机成核与长大	$[-\ln(1 - \alpha)]^2$	$1/2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{-2}$
9	A-E 方程	随机成核与长大	$[-\ln(1 - \alpha)]^3$	$1/3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{-3}$
10	A-E 法则	随机成核与长大	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/5}$	$5/2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/5}$
11	收缩球状(体积)	相边界反应	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
12	收缩圆柱体(面积)	相边界反应	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
13	一级反应	化学反应	$-\ln(1 - \alpha)$	$(1 - \alpha)$
14	反应级数	化学反应	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	$(1 - \alpha)^2$
15	三级反应	化学反应	$[(1 - \alpha)^{-1} - 1]^2$	$(1 - \alpha)^3$

对于不变的 β_i , 将相应的 T_{ij} 及 α_{ij} 带入式(10), 可以得到:

$$\lg G(\alpha_{ij}) = \lg \frac{A_s E_s}{R\beta_i} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT_{ij}} \quad (11)$$

升温速率为 β_i 时, $\lg \frac{A_s E_s}{R\beta_i}$ 为常数, 方程组(11)

为线性方程组, 可采用最小二乘法拟合, 根据直线斜率计算活化能 E_s 。

根据计算结果, 分别将这些 E_s 和等转化率法求出的 E_0 进行比较, 找到满足 $|E_0 - E_s|/E_0 \leq 0.1$ 的 E_s , 相应满足上述条件的 $G(\alpha)$ 即为对应的机理函数

积分形式^[12]。

2.4.3 指前因子的计算

在确定反应机理函数后,可以通过式(12)计算出不同转化率下的 A_a 值。

$$A_a = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^{-1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (12)$$

式中, A_a 为不同转化率下的指数前因子。前人研究发现 E_a 和 A_a 对非均相反应存在一定的补偿效应^[13]: 活化能是反应物分子达到活性状态的最小能量, 指前因子是分子在反应过程种的有效碰撞次数。活化能的增加使反应难以进行, 而指前因子的增加则促使反应进行, 二者关系可用 CE(Compensation Effect) 方程表示:

$$\ln A_a = aE_a + b \quad (13)$$

式中, a 和 b 由 $\ln A_a$ 和 E_a 的斜率和截距计算。将 E_0 代入式(13)可得到 A_0 。

2.5 动力学分析

2.5.1 活化能的计算

2.5.1.1 等转化率法计算平均表观活化能 E_0

根据图 1 的数据, 可以得到三氧化二铋碳热还原过程的转化率在第二阶段发生了主要变化。相对转化率取 0.10~0.80, 步长 0.05, 共 15 个值, 并找出不同升温速率 β 下不同相对转化率所对应的温度, 结果如表 2 所示。

表 2 不同升温速率下不同转化率对应的温度

Table 2 Reaction temperature corresponding to different conversion rates under different heating rates /°C

α	$\beta/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$			
	5	8	10	15
0.10	361.76	373.21	377.35	386.41
0.15	369.15	380.45	384.91	394.69
0.20	374.66	386.11	390.19	400.86
0.25	379.36	390.89	395.30	406.22
0.30	383.68	394.98	399.23	410.77
0.35	387.66	398.92	402.19	415.29
0.40	391.47	402.61	406.35	449.41
0.45	395.10	406.06	410.12	423.20
0.50	398.78	409.72	413.35	427.14
0.55	402.45	413.07	416.21	431.03
0.60	406.07	416.41	419.74	434.85
0.65	409.81	420.03	422.97	438.78
0.70	413.55	423.88	426.46	442.90
0.75	417.65	427.90	430.18	447.58
0.80	422.15	432.74	434.72	452.62

用 $\ln t$ 对 $1/T$ 作图可得图 7, 通过拟合直线的斜率求出不同转化率条件下对应的表观活化能, 而后再求得平均表观活化能, 结果如表 3 所示。第二

阶段的平均活化能 $E_0 = 142.41 \text{ kJ/mol}$ 。

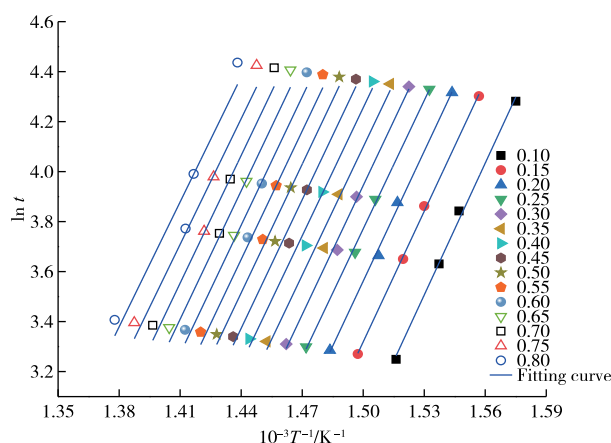


图 7 $1/T$ 与 $\ln t$ 拟合结果

Fig. 7 The fitting results of $1/T$ and $\ln t$

从表 3 可以看到, 在反应初期, 活化能较高, 但随着转化率的增加, 这一值会逐渐下降。这是由于在反应初期, 反应物之间的碰撞频率较低, 需要更高的能量才能克服反应的活化能, 从而使反应发生。随着反应进行, 反应物之间的碰撞频率增加, 因此活化能逐渐降低。

2.5.1.2 Kissinger 法计算第二阶段表观活化能 E_k

根据图 1 中数据可得不同升温速率下转化率最大时的温度 T_p , 即当升温速率 β 分别为 5、8、10、15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, T_p 分别为 397.7、409.6、415.2、427.8 $^{\circ}\text{C}$ 。通过 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 线性拟合可得图 8, 根据回归直线斜率计算得出第二阶段的表观活化能为 131.719 kJ/mol 。

表 3 不同转化率下的表观活化能及平均表观活化能

Table 3 Apparent activation energies and average apparent activation energies at different conversion rates

α	$E_x/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.10	146.27	0.996 9	142.41
0.15	144.70	0.998 9	
0.20	143.99	0.997 5	
0.25	142.35	0.998 2	
0.30	143.16	0.996 5	
0.35	142.08	0.986 2	
0.40	142.01	0.988 6	
0.45	142.57	0.989 2	
0.50	142.66	0.983 4	
0.55	142.31	0.971 9	
0.60	142.38	0.969 1	
0.65	142.30	0.959 8	
0.70	141.52	0.952 7	
0.75	139.31	0.941 2	
0.80	138.50	0.937 7	

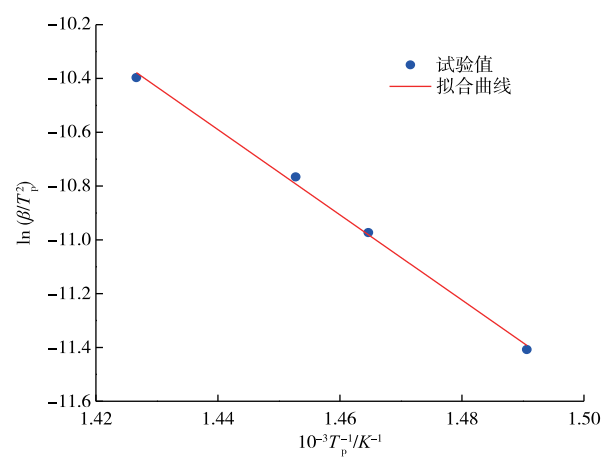


图 8 Kissinger 法拟合结果

Fig. 8 Fitting result of Kissinger method

2. 5. 1. 3 活化能的验证

比较用等转化率法与 Kissinger 法计算的 E_0 与 E_k :

$$|(E_0 - E_k)/E_0| = \frac{|142.410 - 131.719|}{142.410} = 0.08 < 0.1$$

可知结果可靠。

2. 5. 2 机理函数的确定

根据 Šatava-Šesták 法计算的 E_s 如表 4 所示。根据表 4 中计算结果,将 E_0 和 E_s 进行比较,并综合考虑 R^2 ,最终得出机理函数 11 符合 $|(E_0 - E_s)/E_0| \leq 0.1$,且线性关系较好。所以该反应动力学机理为相边界反应,机理函数为收缩球状体积,其积分形式为 $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$,微分形式为 $3(1 - \alpha)^{2/3}$ 。

表 4 Šatava-Šesták 法动力学拟合结果

Table 4 Dynamics fitting results of the Šatava-Šesták method

序号	函数名称	反应机理	活化能/ (kJ · mol ⁻¹)	R ²
1	抛物线法则	一维扩散	249.72	0.969 9
2	Jander 方程	二维扩散	286.64	0.984 9
3	Jander 方程	二维扩散	300.17	0.988 7
4	G-B 方程	三维扩散	281.79	0.983 2
5	反 Jander 方程	三维扩散	226.86	0.962 2
6	A-E 方程	随机成核与长大	82.28	0.962 3
7	A-E 方程	随机成核与长大	109.71	0.976 9
8	A-E 方程	随机成核与长大	329.12	0.953 3
9	A-E 方程	随机成核与长大	493.68	0.974 6
10	A-E 方程	随机成核与长大	65.82	0.982 1
11	收缩球状体积	相边界反应	150.08	0.988 7
12	收缩圆柱体	相边界反应	143.32	0.984 8
13	一级反应	化学反应	164.56	0.994 6
14	反应级数	化学反应	215.52	0.999 5
15	三级反应	化学反应	431.04	0.999 4

2. 5. 3 指前因子的计算

根据补偿效应,需要考虑活化能与指前因子之

间的关系。根据 CE 方程将 $\ln A_a$ 与 E_a 作图得到图 9,通过最小二乘法拟合得到式(14):

$$\ln A_a = 0.16496 E_a - 1.68284 \quad (14)$$

求得指前因子 $A_0 = 2.96 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。

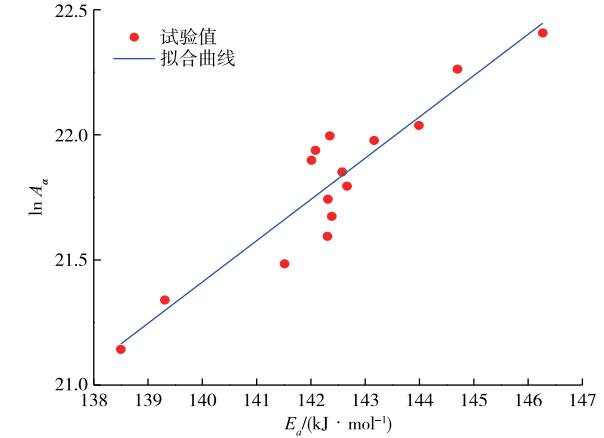


图 9 基于补偿效应的 $\ln A_a$ 与 E_a 的关系

Fig. 9 Relationship between $\ln A_a$ and E_a based on the compensation effect

3 结论

- 1) 石墨做碳质还原剂时, Bi_2O_3 的碳热还原反应起始温度较高,而石油焦做碳质还原剂时的反应起始温度较低,同理论反应起始温度相近,石油焦相对于石墨有更高的还原反应活性。
- 2) 从 XRD 分析结果可以看出, Bi_2O_3 在 350 ℃ 时开始被还原;当温度为 450 ℃ 时,部分 Bi_2O_3 被还原为中间氧化物 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$;在温度为 550 ℃ 时,更多 Bi_2O_3 及 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$ 被还原为了 Bi;而至 650 ℃ 时产物只检测出单质 Bi,还原反应基本结束。 Bi_2O_3 碳热还原反应物相转变顺序为: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_{2.5} \rightarrow \text{Bi}$ 。
- 3) Bi_2O_3 碳热还原反应机理属于相边界反应(收缩球状体积),第二阶段表观活化能为 138.499 ~ 146.27 kJ/mol,平均表观活化能为 142.41 kJ/mol。

参考文献

[1] 中国氟硅有机材料工业协会. 有机硅的社会经济影响评价以及有机硅在中国国民经济中的作用研究报告[EB/OL]. [2023-08-08]. <http://www.sif.org.cn/>. China Fluorosilicon Organic Materials Industry Association. Social and economic impact assessment of silicone and the role of silicone in China's national economy[EB/OL]. [2023-08-08]. <http://www.sif.org.cn/>.

[2] 梁卫华. 有机硅冷模研究[D]. 北京:清华大学,2002. LIANG W H. Organosilicon cold model research[D].

- Beijing: Tsinghua University, 2002.
- [3] 文建华, 邓小聪, 马文会, 等. 工业硅品质对有机硅单体合成影响的研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2019, 44(5): 1-7.
- WEN J H, DENG X C, MA W H, et al. Research progress on influence of metallurgical grade silicon quality on organosilicon monomer synthesis [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 44(5): 1-7.
- [4] KENDRICK M L, CHILDRESS T E. Tin containing activated silicon for the direct reaction; EP0191502[P]. 1986-08-20.
- [5] 贾玉珍, 周春艳, 张桂华. 硅粉质量对甲基氯硅烷合成反应的影响[J]. 有机硅材料, 2007(3): 134-137.
- JIA Y Z, ZHOU C Y, ZHANG G H. The influence of the quality of silicon powder on synthesis of methylchlorosilanes [J]. Silicone Material, 2007(3): 134-137.
- [6] 于博. 三氧化二铋的制备方法及对有机污染物的光催化降解[J]. 化学工程师, 2018, 32(1): 57-61.
- YU B. Preparation of Bi_2O_3 and photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. Chemical Engineer, 2018, 32(1): 57-61.
- [7] 戴永年, 赵忠. 真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 273.
- DAI Y N, ZHAO Z. Vacuum metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 273.
- [8] REN S, ZHANG J L. Thermogravimetric analysis of anthracite and waste plastics by iso-conversional method[J]. Thermochimica acta, 2013, 561: 36-40.
- [9] 李洋, 张建良, 袁骧, 等. 铁酸锌碳热还原动力学及反应机理[J]. 工程科学学报, 2023, 45(1): 82-90.
- LI Y, ZHANG J L, YUAN X, et al. Kinetics and reduction mechanism of non-isothermal analysis carbothermal reduction of zinc ferrite [J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, 45(1): 82-90.
- [10] HE K. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1417-1421.
- [11] ŠKVÁRA F, ŠESTÁK J. Computer calculation of the mechanism and associated kinetic data using a non-isothermal integral method [J]. Journal of Thermal Analysis, 1975, 8(3): 477-489.
- [12] 胡荣祖. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 151-155.
- HU R Z. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2008: 151-155.
- [13] MICHAEL E, BROWN. Handbook of thermal analysis and calorimetry: volume 1, principles and practice[M]. Grahamstown, South Africa: Department of Chemistry, Rhodes of University, 1999: 105.