

锌氧炉内质热传递机理探讨*

尹华杰 秦建昭

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文综合燃烧学、传质传热理论和重金属冶金学的研究成果,进一步完善了碳质还原剂还原锌焙砂的质热传递机理,并得到了实际工程结果的旁证。本文提出了锌氧炉分期操作的划分方法,以利高质量产品的分离。

关键词: 氧化锌、锌焙砂、传质传热机理。

中图分类号: TQ203

氧化锌是一种用途广泛的化工原料,主要用作橡胶制品的补强剂和橡胶加硫促进剂,涂料膜的增强剂,硬质玻璃、光学玻璃和触媒的原料。在石油精炼、颜料、电池、陶瓷、搪瓷、塑料、油墨、电镀、冶金、电子、造纸、火柴、化妆品和医药等行业也得到广泛应用。近两年来国内外市场供不应求。

氧化锌生产有两种方法,一种是间接法,这种方法用锌锭作原料,经焙烧得到锌蒸气,然后经氧化得氧化锌,冷却后得到产品。产品质量高,但成本也高。另一种是直接法,用锌精矿作原料,经焙烧脱硫,使硫化锌转变成氧化锌,得到含氧化锌的焙砂,再配以适量的无烟煤和粘合剂压制成团,在锌氧炉内还原蒸发成锌蒸气、氧化成较纯净的氧化锌。此法经济简便,但一般产品质量较低,不能用于轮胎工业。本文作者在去年接受了本院承担的焦作河南轮胎厂氧化锌分厂的工程设计任务。根据厂方要求采用直接法生产,部分产品必须能用于轮胎生产,这就要求在理论上必须对现有的直接法生产氧化锌的传质传热机理进行深入研究,探讨突破直接法生产达到间接法产品质量的难关,才能在实际上有希望达到要求。作者在对现有的生产工艺及设备进行调查、研究了已有的碳质还原剂还原锌焙砂的还原反应机理及其反应动力学后^{〔1〕},发现它们停留在定性分析阶段,不够深入。通过对现有理论的分析并结合燃烧学、传热传质理论的研究结果,作者对锌氧炉内锌焙砂还原反应的质热传递机理有了进一步的认识,把此结果用于实际工程设计后,在去年8月份一次试车成功。并使产品质量达到间接法生产的优级品质量,反应完成时间由过去2.5小时减少为1小时左右,鼓风量和引风机功率都有较大降低。

为氧化锌生产厂的技术改造和节约新厂建设投资,建造节能高效的锌氧炉,本文给出作者对锌氧炉内锌焙砂还原反应质热传递机理的认识和工程实际结果的验证,愿与同行共

* 收稿日期: 1994-12-22

同进行探讨, 接受专家指导。

1 锌氧炉内锌焙砂还原反应传质传热机理

文献[1]指出, 氧化锌用碳还原由下列过程组成: (1) 吸附在 ZnO 表面的 CO 还原 ZnO; (2) 在碳表面发生 CO₂ 被碳还原的反应; (3) ZnO 和碳两固相表面间气体的扩散。整体反应速度测量表明, 在固体碳与 ZnO 表面上发生的化学反应速度较快, 而两固相表面间的气体扩散是最慢的过程。气体扩散过程是整个反应的控制过程。

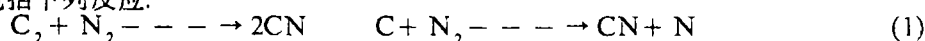
以上还原过程的描述, 仅是对实际锌氧炉内的还原反应过程的粗略反映。本文根据燃烧学、传质传热理论和实验结果及锌氧炉内团矿的具体组成结构, 进一步完善上面描述的机理。

1.1 碳表面及近表面区域的反应

试验已证实, 在碳表面靠近表面的产物为 CO, 并且以气相形式产生的 CO 在绕颗粒周围的一薄层反应区 (火焰区) 内转化成 CO₂^[2]。同一文献中引用 Coffin K.P. 和 Brokaw R.S 1957 年发表的某些试验数据指出, CO 在表面处生成, 又扩散离开表面, 并与氧反应生成 CO₂, 然后 CO₂ 在两个方向上——向着表面和离开表面扩散。当 CO₂ 到达碳表面时, 被还原成 CO。

从以上试验结果可以看出, 在碳表面同时进行着 CO₂ 还原成 CO 的反应, 也进行着碳被还原成 CO 的反应。在锌氧炉内, 不仅在火焰区产生 CO₂, ZnO 还原也产生 CO₂, 这部分 CO₂ 也会向碳表面扩散被还原成 CO。

在文献[2]关于燃烧与环境保护的关系一章中, 研究 NO 的生成机理时, 提到了 Fenimore 在 1971 年发表的有关“瞬发”NO 的研究工作, 指出此研究工作表明: 火焰区内空气中的氮能够生成少量的 CN 化合物, 之后又氧化成 NO。Fenimore 反应机构生成 CN 的反应包括下列反应:



他注意到在非烃火焰如 CO—空气和 H₂ 空气中没有发现过“瞬发”NO。并且 CN 为自由基可能碎裂^[3], 然后重新组合成稳定的氮分子和 CO。从 Fenimore 的研究中以及文献[2]定义的火焰区位置, 对碳燃烧来说是 CO 转化成 CO₂ 的区域, 这个区域无 C₂ 和 C。由 (1) 式, CN 的形成必须有这两种物质, 它们在碳表面上存在。再由文献[4]对碳表面的离解与燃烧的研究方法, CN 是由于 N₂ 气扩散到碳表面生成, 然后向外扩散, 在扩散到火焰区过程中大部分碎裂, 少部分还未碎裂。

以上是从不同的角度研究碳的燃烧及在碳表面上的反应, 着重点不同, 都只是纯燃烧问题。而在锌氧炉内, 碳表面及近表面区域的反应, 不仅为氧化锌还原提供热量, 还要提供还原剂, 因此对碳表面及附近区域的反应和质热传递过程, 综合文献[2]和[4]的研究结果以及文献[1]描述氧化锌用碳还原在碳表面上的反应过程, 得出以下结论: 空气中的氧和氮扩散到碳表面, 生成气体 CO 和 CN, 它们扩散离开碳表面。在扩散过程中, CN 大部分碎裂, 当 CN 和 CO 扩散到火焰区, 部分 CO 转变成 CO₂。此过程中, 放出大量反应热。部分 CO 向氧化锌表面扩散作还原剂。CO₂ 部分向离开碳表面方向扩散, 部分向

碳表面扩散(这一部分 CO_2 也包括氧化锌还原产生的 CO_2)，扩散过程中遇到由 CN 碎裂产生的 C 原子， CO_2 被还原成 CO，或到达碳表面在其上被还原成 CO。 CO_2 被还原成 CO 是吸热过程。氮在碳表面上反应形成 CN，CN 又碎裂成 C 和 N，起到一个输送碳、催化碳氧化的作用。上述过程遵循传质传热学的规律，在碳表面及附近区域一直进行下去。

上述碳表面及附近区域的质热传递机理，是结合不同角度研究燃烧问题得到的结论和假设总结出来的。在实际工程设计中，大胆地利用了这一结论，在工程试车及生产过程中，它也得到了旁证，设计的锌氧炉的通风面积比原炉增加了 50—70%，而反应时间由原 2.5 小时减为 1 小时，反应速度增加了 1.5 倍。由 [4]P₇₇₈ 推导，碳表面在空气中烧蚀得到的在碳表面上 CN 和 CO 生成的质量分数之比为 3.55。而在锌氧炉内的气体由于反应进行，氮的比例低于空气中氮的比例，CN 和 CO 在碳表面上质量分数之比要比 3.55 小，并且因料层有一定高度，温度的变化，也使 CN 的生成量减少。锌氧炉配备鼓风和引风机功率都远小于原炉，操作时气体流速基本维持与原炉一致，鼓风量的增加与通风面积增加量大致相同，如果没有 CN 的生成，CO 的生成量仅与通风量成比例增加，反应速度仅会提高 0.5—0.7 倍。据估算在整个锌氧炉内碳表面上生成的 CN 和 CO 的质量分数之比平均约为 2.2—3 时，生成的 CO 除部分氧化成 CO_2 供热外，才能使氧化锌还原的速度比原炉提高 1.5 倍。可见本文结合文献 [2]、[4] 的研究结果提出的锌氧炉内碳表面附近区域的质热传递机理，与工程实际一致。

1.2 直接接触的碳和氧化锌强化了还原过程

团矿是由锌焙砂和无烟煤用粘合剂粘合经压制而成。当团矿内温度达到氧化锌还原温度时，直接接触的氧化锌和碳发生反应：



这一反应不仅还原了 ZnO，还产生了还原剂 CO。但随反应进行，直接接触的碳和氧化锌很快减少，这一反应亦迅速减少。

1.3 气流通道内的质热传递过程

1.1 和 1.2 中在碳表面或直接接触的两固相表面上反应的气体，以及扩散到氧化锌表面的 CO 吸附在 ZnO 表面，将 ZnO 还原成 Zn 蒸气，自身被氧化成的 CO_2 ，由于浓度差，要相互扩散，形成在两固相表面间的气体扩散。这些气体扩散分为团矿内气流通道内的扩散和团矿间气流通道内的扩散。并且团矿内气流通道内的扩散伴随着碳和氧化锌两固相间的扩散及反应气体流出内通道进入团矿间通道，团矿间通道内的气体向团矿内通道扩散。团矿从下层燃烧，下层温度高于上层，下层团矿的 CO_2 含量高于上层，随着鼓风，除向内通道及团矿表面的气体扩散外，还有向上层团矿间的温度和气体传递。根据文献 [5]，煤燃烧时，温度、气体成分随煤层高度的变化规律，锌氧炉内与之类似，上层团矿间的气体温度会较低，CO 含量高，氧含量相对低，是 ZnO 被 CO 还原的主区。并且随反应进行，下部逐层完成还原反应，最终达到整个料层完成还原反应。

以上较详细地描述了锌氧炉内锌焙砂还原的质热传递机理，它是对现有机理分析的进一步完善。

2 锌氧炉的改进和操作分期

2.1 锌氧炉的改进

通过对锌氧炉内还原焙砂质热传递机理的探讨, 可以得到以下结论: ①气体扩散速度是整个反应的控制因素, 应强化气体扩散; ②加速反应进行采取的有效途径是增加氮气供应量, 提供 CN 形成的条件, 促使碳更多地转化成 CO; ③锌焙砂和煤细磨, 并很好混合, 以增加直接接触面积及两固体表面积和缩短扩散距离, 提高反应速度。满足①和②两点较简单的办法是增加通风面积, 同时也减少流体阻力, 降低能量消耗。在炉子结构上作了调整后, 反应速度提高, 锌焙砂被快速还原, 使产品中氧化锌含量有明显提高, 提高了产品质量。

2.2 操作分期

根据上述还原机理和锌氧炉的操作过程, 一炉团矿的还原可分为四个时期。

2.2.1 焦结排废气期

在锌氧炉内加入团矿前, 要先使底碳燃烧, 使炉体升温, 能引燃团矿。然后加入团矿, 控制炉温在 800—900℃, 使团矿内的水分和挥发分充分挥发, 产生良好的团矿内气流通道, 以利气体的扩散。但炉温不能超过 ZnO 开始还原温度, 以免排除的废气中有大量还原出的 Zn 蒸气。通风量由炉温控制。这一时期操作规程的制定, 应根据多次操作、调查和分析团矿内的气流通道的连通率、直径和挥发性气体排出率来制定。要使团矿内气流通道较细, 连通率又高, 挥发性气体排出率高, 为还原反应准备好条件。

2.2.2 初始还原期

这一时期下层高温区较薄, 上层温度较低区较厚, 炉温还没有升到大量 ZnO 还原的温度。气流中还带有要求排出的废气和过量 CO。被还原出的 Zn 蒸气又被污染, 此期内的气流质量低, 产品 ZnO 级别不高。不能作为商品, 可单独回收, 使其不影响主还原期接收产品的质量, 又可提高锌回收率。

2.2.3 主还原期

随锌氧炉内燃烧反应的进一步进行, 使下部高温燃烧区与上部 CO 浓度较高的还原区的厚度自动调整到比较合适, 炉温达到 1000℃ 以上。经前两个时期后, 在主还原期, 炉内已几乎无污染产品的废气。气流中 Zn 蒸气含量最高, 相对其它分期, 本阶段气流质量最高, 杂质含量低, 可得到较高质量的 ZnO 产品。在这一时期, 通风量要充足, 使还原剂 CO 和还原热量足够。但也要注意通风量不能过大, 以免造成“火口”, 使空气走短路。

此期内的产品量大质优, 应单独收集, 不要和初始还原期和下面介绍的还原终期产品混在一起, 以免影响产品质量, 降低经济效益。

2.2.4 还原终期

随着炉内反应的继续, 下层燃料耗尽, 高温区上移, CO 浓度高的区域越来越薄, 还原剂越来越少。燃烧层变薄, 下部团矿在空气流吹动下剥落出的灰分进入气流。燃烧层中大部分氧化锌被还原, 在团矿内剩余的杂质在高温下被还原后, 直接进入气流中, 气流质量下降, 导致产品中的杂质、灰分含量高, 级别降低。此期内应减少通风量, 适当降低温

度。以减少杂质、灰分进入气流。还原终期的产品作为商品级别太低, 收集后和还原初期的产物一起可以重新作为原料使用。

3 结论

3.1 本文机理探讨是吸取了燃烧学、传质传热学和重金属冶金学已有的研究和应用结果, 对现有锌焙砂用碳质还原剂还原机理的进一步完善。并得到了作者设计的锌氧炉操作结果的验证。

3.2 根据本文的机理分析和以往的操作经验, 提出了操作分期的方法。由本文划分的操作分期, 可有效地分离出高质量产品, 而不降低锌的回收率, 增大达到间接法氧化锌优级品的数量。

3.3 由本文描述的锌氧炉内质热传递的机理, 借助文献[4]对碳表面的燃烧与离解的传质传热研究方法, 可建立对锌氧炉内质热传递的计算模型, 把用碳质还原剂还原氧化锌反应动力学推进到定量化分析, 并建立工程计算理论。

3.4 本文探讨的机理对锌氧炉的改造和新建具有指导意义。

参 考 文 献

- 1 赵天从主编. 重金属冶金学. 下册. 冶金工业出版社. 1987.9
- 2 [美]欧文. 格拉斯曼著. 赵惠富. 张宝诚译. 黄兆祥校. 燃烧学. 科学出版社. 1983
- 3 南京大学化学系有机化学教研室编. 有机化学. 下册. 人民教育出版社. 1979.4
- 4 [美]E.R.G. 埃克特. R.M. 德雷克著. 航青译. 金如山校. 传热传质分析. 科学出版社. 1986
- 5 同济大学、湖南大学、重庆建筑工程学院. 锅炉及锅炉房设备. 中国建筑工业出版社. 1979

The Mechanism Study of Mass and Heat Transfer in Zn—O Furnace

Yin Huajie Qin Jianzhao
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: In combination with the research results of analysis of combustion or heat and mass transfer or non-ferrous metallurgy, the mass and heat transfer mechanism of reducing zinc burnt sand by using carbon reducer was still further perfected in this paper. And it was indirectly confirmed by the practical engineering results. The method of operating in stages was proposed for Zn—O furnace. The high quality product was separated effectively.

Keywords: Zinc White, Zinc Burnt Sand, Mechanism of Mass and heat