

碳包覆磁铁矿粉非等温还原反应动力学

郝素菊, 兰吉然, 蒋武锋, 张玉柱

(华北理工大学冶金与能源学院, 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北唐山 063009)

摘要: 采用机械研磨的方法对磁铁矿粉进行碳包覆, 在 10 K/min 的升温速率下分别对研磨时间为 15、45、75、105 s 的矿粉进行了差热分析; 选用研磨时间为 105 s 的矿粉, 在升温速率分别为 5、10、15、20 K/min 的条件下研究了包覆矿粉的失重变化规律, 并采用 FWO 法和 Coats-Redfern 法对试验数据进行了分析处理, 得到碳包覆磁铁矿粉的相关反应动力学参数。结果表明, 在一定范围内碳包覆磁铁矿粉的失重与温度和研磨时间成正比。碳包覆磁铁矿粉发生固相反应的初始活化能为 337 kJ/mol, 反应模型为三维扩散模型, 反应模型函数是。

关键词: 磁铁矿; 还原; 碳包覆; 非等温反应; 动力学

中图分类号: TF55 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)03-0083-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Non-isothermal Reduction Kinetics of Carbon Coated Iron Powder

Hao Suju, Lan Jiran, Jiang Wufeng, Zhang Yuzhu

(College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Ministry of Education Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Tangshan 063009, Hebei, China)

Abstract: Iron-carbon solid-solid reduction reaction has always been a challenge for researcher, therefore, studying the solid-solid reaction kinetics has important practical significance. The mechanical grinding method was used to coat the magnetite with carbon and the differential thermal analysis was conducted on the ore powders with the milling time of 15 s, 45 s, 75 s and 105 s at a heating rate of 10 K/min. The mineral powder with the milling time of 105 s was selected to study the change rule of weight loss of coated ore powder under the condition of heating rate of 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min and 20 K/min. The FWO method and the Coats-Redfern method were used to analyze the experimental data to get the related kinetic parameters of carbon-coated slag. The experimental results show that the weight loss of carbon coated slag is proportional to the temperature and grinding time within a certain range. The initial activation energy of solidification reaction of carbonaceous coated iron ore powder is 337 kJ/mol, the reaction model is three-dimensional diffusion model, the reaction model function is.

Key words: magnetite powder, reaction, carbon coating, non-isothermal kinetics

0 引言

铁矿粉还原的研究是炼铁工艺的关键, 而还原

行为的研究是铁矿粉还原的主要因素^[1]。薛逊对碳包覆铁矿粉的金属还原率进行了研究^[2], 但对碳包覆矿粉的热分析动力学研究的较少。影响碳包覆矿

收稿日期: 2018-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(NO.51274084), 河北省自然科学基金(E2017209231, E2018209323)。

作者简介: 郝素菊(1966—), 女, 河北石家庄人, 教授, 博士, 主要从事钢铁冶金及资源综合利用方面研究。E-mail: sujuh@sina.com。通讯作者: 蒋武锋 jwufeng@163.com。

粉还原反应的因素有多个方面,因此至今未能对其机理做出详细的解释。笔者通过进行碳包覆磁铁矿粉的热分析动力学试验,分析碳包覆磁铁矿粉的热解过程,判断反应的活化能和限制环节,为碳包覆矿粉是否可以抑制铁晶须的生成提供理论依据,并且对今后煤基还原磁铁矿的生产问题提供一些参考。

1 试验部分

1.1 原料制备

将磁铁矿粉筛分到 100~150 目(150~98 μm)。在恒温干燥箱内 105 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 2 h,保证矿粉水分蒸发彻底;将烟煤分别放入管式炉中 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下恒温 2 h 进行干馏。最后将煤粉和铁矿粉按一定配比放入磨样机中研磨,研磨时间分别为 15、45、75、105 s。

1.2 试验方法

1.2.1 测定不同研磨时间铁矿粉的 TG-DSC 曲线

采用同步热分析仪进行热重试验。首先使用电子天平称量 $30\text{ mg}\pm 0.5\text{ mg}$ 的样品,然后将样品放入热分析中,在 20~1 350 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内以 10 K/min 的升温速率对样品进行加热。整个试验过程中以氮气做为保护气体,流量为 50 mL/min,通过对包覆矿粉进行加热,观察热重与热功率之差随温度的变化。

具体方案如表 1 所示。

表 1 覆碳量不同铁矿粉的热重研究
Table 1 Parameters for heat study of different iron ore powders

矿粉表面 煤粉种类	升温速率/ ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)	升温区 间/ $^{\circ}\text{C}$	气体流量/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	研磨时间/s
烟煤	10	20~1 350	50	15, 45, 75, 105

1.2.2 测定不同升温速率时铁矿粉的 TG-DSC 曲线

选取研磨时间为 105 s 的碳包覆磁铁矿粉,在氮气保护气氛下进行试验。升温速率分别为 5、10、15、20 K/min。具体试验步骤与 1.2.1 节相同。

2 试验结果与分析

2.1 研磨时间对包覆矿粉的影响

2.1.1 不同研磨时间时铁矿粉的 TG-DSC 曲线

将上述四种样品所得到的试验数据进行处理汇总,图 1 给出了以烟煤为碳源进行包覆矿粉的 TG-DSC 曲线。图 1 显示:随着温度升高矿粉失重,由于在升温过程中反应基本相同只是包覆碳量不同,因此以图 1(a) (研磨时间为 15 s) 为例对 TG-DSC 曲线进行分析。图中向上代表吸热。

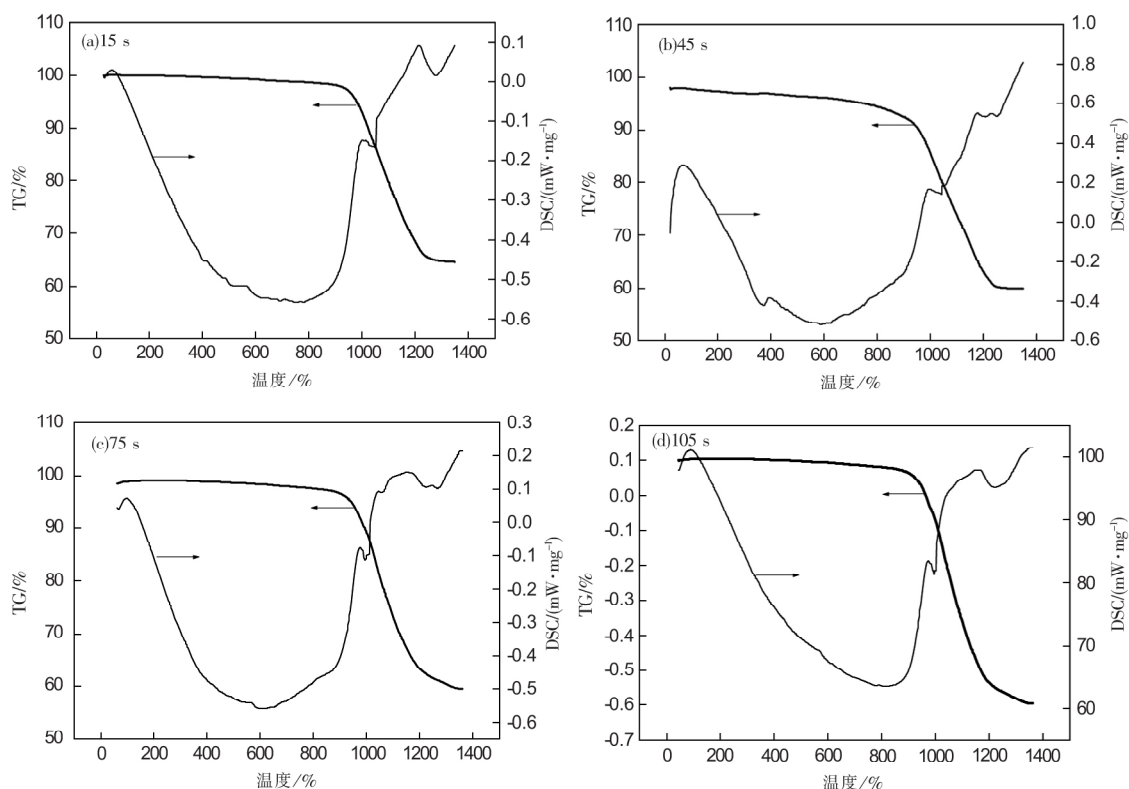


图 1 以烟煤为碳源碳包覆矿粉的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curve of carbon coated mine powder with bituminous coal

20~200 ℃ 出现第一个波峰这是由于碳包覆矿粉吸附的微量物理水和矿石中的结晶水水解吸热。

200~900 ℃ 出现一个平缓的波谷。磁铁矿粉外部包裹的碳对其形成了一层保护层,氧气反应时首先同碳进行反应阻止了微量氧气向矿粉内部传递。因此抑制了磁铁矿和少量菱铁矿同氧气发生反应的概率^[3]。由于磁铁矿粉表面包覆的碳在升温过程中吸热延缓了温度向磁铁矿内部的传递,从而使内部褐铁矿的分解反应发生的更加缓慢。因此在该阶段失重不太明显。此外在此阶段煤粉中挥发分会随着温度升高而析出,这也会造成失重曲线的下降。

900~1 050 ℃ 出现了第二个吸热峰。这是由于铁矿粉在温度到达一定程度时开始软化,矿粉表面发生了碳的气化反应。这与李金莲等人^[4]进行碳气化热力学分析时结果一致。在此阶段同时发生磁铁矿粉的还原,因此在该温度段矿粉失重变化明显。

1 050~1 250 ℃ 出现了第三个吸热峰。在此阶段主要发生碳与磁铁矿的还原反应。根据二步法可以知道,碳与磁铁矿的还原反应是 CO 对磁铁矿进行还原。因此在此阶段是 CO 和 C 共同还原磁铁矿。伦志刚等人^[5]通过试验研究发现在该温度段下,矿粉主要发生气固还原反应并伴随有剧烈的碳的气化反应,这些反应都提高了还原反应速率。这也与在该段内 TG 曲线失重尤为明显相吻合。

2.1.2 研磨时间与失重率的关系

将不同研磨时间的包覆矿粉在相同条件下的失重结果进行汇总结果如图 2 所示。

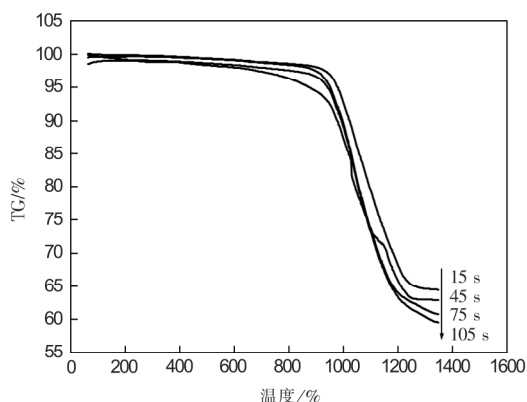


图2 以烟煤为碳源碳包覆矿粉的失重曲线

Fig.2 The weight loss curve of carbon coated mine powder with bituminous coal

从图 2 可以看出包覆矿粉的失重率随温度的升高而升高,相同温度下矿粉研磨时间越长失重率越

高。这是因为铁碳发生还原反应有一定的温度区间,温度升高有利于碳包覆矿粉内部铁碳发生直接还原反应。在一定范围内矿粉研磨时间越长矿粉表面覆碳量越高,而碳量高有利于与磁铁矿发生还原反应,因此温度升高有利于提高矿粉失重率,适当延长矿粉研磨时间有利于提高矿粉失重率。从图 2 还可以得知磁铁矿与煤粉还原的初始温度在 800 ℃ 左右,1 000 ℃ 左右是还原反应的最佳温度,失重变化最明显。马莽原等人^[6]通过对磁铁矿与碳热还原的研究发现磁铁矿约在 800 ℃ 开始还原,1 000 ℃ 时可以将 90% 以上的铁矿石还原。该观点与本文结果相一致。

2.2 升温速率对碳包覆矿粉的影响

2.2.1 数据处理方法

假设碳的初始重量为 m_0 ,碳气化的反应分数可表示为:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_1 - m_0} \quad (1)$$

式中 α —碳包覆矿粉的转化率, %;

m_0 —样品初始时刻的重量, μg ;

m_1 —样品反应终了的重量, μg ;

m_t —样品 t 时刻的重量, μg 。

采用不依赖机理函数 FWO 方程,可以求得不同转化率 α 对应的活化能 E ,通过外推法可以求出初始活化能^[7]。

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中 $G(\alpha)$ 为反应机理函数; β 为升温速率; E 为活化能;当转化率一定时, $G(\alpha)$ 为一定值,与 $1/T$ 进行线性拟合即可求出不同转化率 α 对应的活化能 E 。将 α 外推至 0 可以求出晶相成核的活化能。

反应机理模型函数选用 Coats-Redfern 方程^[8]:

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

固固常见的反应模型如表 2 所示,将不同模型的 $G(\alpha)$ 带入式 (3),将 $\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right]$ 与 $1/T$ 进行线性拟合可以求得不同升温速率下的活化能。同样采用外推法可以求出 $\beta=0$ 时的活化能。将两种处理方法求出的初始活化能进行比较,选取较为接近的机理函数即为碳包覆矿粉还原过程的反应机理模型。

2.2.2 FWO 法求活化能

在转化率为 0.03~0.9 的区间中分析转化率与

温度的关系。通过对 $\log \beta$ 和 $1/T$ 进行线性拟合求出碳包覆矿粉的初始活化能。由于低温时固体碳与矿粉的还原反应相对更加稳定,依次选取转化率 0.03~0.1 进行拟合,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,不同转化率下的 $\log \beta$ 和 $1/T$ 的线性拟合结果

与原来数值相当接近。根据拟合结果中的斜率结合式(3)可以计算该点相应的活化能结果。将图 3 的拟合方法运用到转化率 0.1~0.9 整个区间上拟合,结果如图 4 所示。由图 4 可知整体线性拟合结果与试验结果非常匹配。

表 2 常用固—固相反应模型
Table 2 Commonly used solid-solid reaction models

反应模型	微分式	积分式 $G(\alpha)$
一维扩散(D1)	$\frac{1}{2(\alpha)}$	α^2
二维扩散(D2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] + \alpha$
三维扩散 Jander 方程(D3)	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}/2(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})$	$[(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})]^2$
三维扩散 G-B 方程(D4)	$\frac{2}{3}[(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]$	$1-\frac{2\alpha}{3}-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$
二维界面反应(R2)	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$[(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}})]$
三维界面反应(R3)	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$[(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})]$
一级反应(F1)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
二级反应(F2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-2}-1$

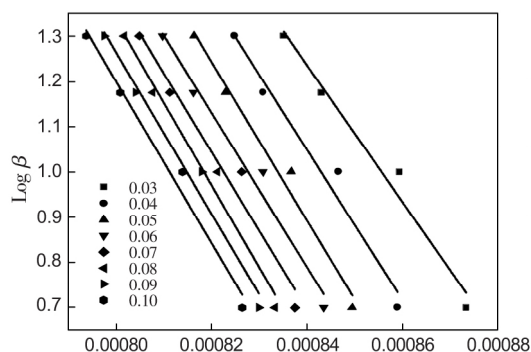


图 3 低转化率区 TG 测定的 $\log \beta$ 和 $1/T$ 的关系
Fig.3 Relationship between $\log \beta$ and $1/T$ of TG in low conversion zone

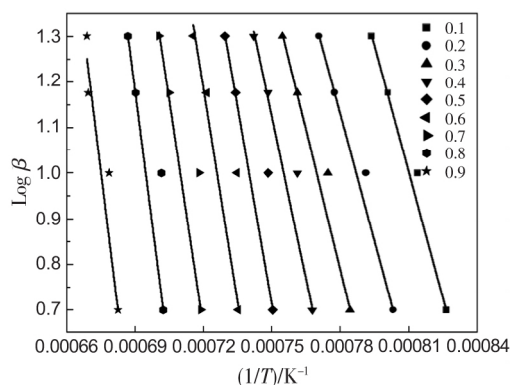


图 4 转化率区 TG 测定的 $\log \beta$ 和 $1/T$ 的关系
Fig.4 Relationship between $\log \beta$ and $1/T$ of TG in the conversion zone

根据拟合结果中的斜率计算,可以推算出整个区间内转化率与活化能的结果,如图 5 所示。从图 5 可以看出碳包覆矿粉的活化能整体来看是随着转化率的增加而升高,在 0.9 时达到最高为 738.66 kJ/mol。这说明转化率越高,所需的能量越高反应越难继续向下进行。根据这种转化率逐渐升高的趋势,说明低转化率阶段碳与铁矿粉的还原反应可能受固相扩散的限制,而在高转化率阶段碳与铁矿粉的还原反应可能受到气相扩散的抑制,从而造成活化能的差异。因此低转化率的平均活化能最接近反应真实的活化能。结合图中曲线变化规律选取 0.5~0.2 区间内求取平均活化能作为结果,从而得到烟煤包覆的矿粉活化能平均水平为 337 kJ/mol。

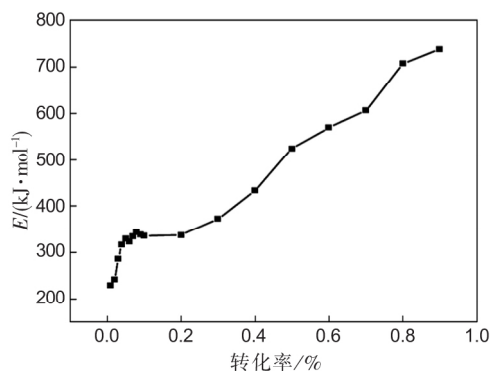


图 5 基于 TG 的活化能与转化率的关系
Fig.5 Relationship between activation energy and conversion based on TG

烟煤包覆铁矿粉的反应活化能均和传统试验方法所得到的活化能范围(30~100 kJ/mol) 有较大差别^[9], 这可能与绝大多数试验都无法排除气相还原等其他干扰因素, 无法进行精密的试验, 以及处理数据获得活化能的方法不同有关。

2.2.3 Coats-Redfern 求活化能

将不同的 α 带入到上述模型中得到不同的 $G(\alpha)$, 根据 Coats-Redfern 公式对 $\ln G(\alpha)/T^2$ 进行线性拟合, 可以计算出不同条件下所需的活化能 E 和相关系数 R^2 。运用多项式拟合和外推法可以推导得到不同反应机理模型函数升温速率为 0 时的活化能, 即初始活化能。

烟煤包覆磁铁矿粉的部分结果分别列于表 3。

根据表 3 的数值经过反复线性拟合, 可以将不同条下计算出的 β 采用外推法将 β 外推至 $\beta=0$, 从而得到样品初始状态下的活化能。

表 3 的结果说明煤粉与矿粉的还原反应对这八种反应机理模型均有很好的拟合度, 但是不同反应模型之间的活化能结果仍有很大不同。从 140 kJ/mol 变化至 311 kJ/mol, 这说明在热分析动力学中, 当拟合度足够高时, 反应模型中的参数会相互补偿, 产生补偿效应。从而导致表 3 中活化能的区间过宽。因此, 如果只是简单的套用现有模型, 仅仅通过拟合度的高低很难得到准确的动力学参数, 因此仅仅通过该方法求得结果会有一定的误差。

表 3 烟煤包覆的铁矿粉反应机理模型函数拟合结果

Table 3 Bituminous coal coated iron ore reaction mechanism model function fitting results

$G(\alpha)$	$\beta \rightarrow 0$	$\beta = 5 \text{ K/min}$		$\beta = 10 \text{ K/min}$		$\beta = 15 \text{ K/min}$		$\beta = 20 \text{ K/min}$	
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
1	277.618	292.083	0.964 8	314.502	0.962 7	328.663	0.964 1	338.027	0.969 1
2	292.850	308.028	0.971 5	331.518	0.968 7	346.540	0.970 9	356.285	0.975 2
3	311.337	327.374	0.977 7	352.196	0.974 5	368.253	0.977 4	378.421	0.980 8
4	298.947	314.409	0.977 7	338.337	0.971 0	353.701	0.973 4	363.582	0.977 4
5	155.271	163.629	0.979 1	176.667	0.975 3	185.025	0.979 2	190.262	0.982 1
6	190.548	200.535	0.973 7	216.189	0.969 8	226.498	0.975 4	232.492	0.974 9
7	140.873 6	148.562 8	0.971 51	160.557 8	0.970 1	168.111 7	0.971 3	173.020	0.975 7
8	145.431 3	153.332 5	0.974 7	165.655 6	0.971 4	173.464 7	0.974 5	178.479	0.978 55

另一方面, 前面采用 FWO 方法推导出了烟煤包覆的矿粉反应活化能为 337 kJ/mol, 通过与表 3 的结果进行对比, 可以发现 $G(3)$ 中 311.337 kJ/mol 最接近于上述结果, 代表是三维扩散模型。所对应的反应模型函数是 $G(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]$ 。

因此通过热分析动力学, 通过非等温法分析数据, 得到碳包覆矿粉的反应模型为三维扩散模型, 反应模型函数是 $G(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]$ 。

3 结论

1) 采用热分析动力学计算方法, 发现碳包覆铁矿粉发生固相反应的初始活化能为 337 kJ/mol, 反应模型为三维扩散模型, 反应模型函数为 $G(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]$ 。

2) 碳包覆矿粉的失重率随温度的升高而升高, 相同温度下矿粉研磨时间越长失重率越高。

参考文献

- [1] Hong Lukuo, Qi Yuanhong, Sun Caijiao *et al.* Research on smelting-separation for metallized pellets of vanadium titanium magnetite [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2017, 38(5): 101-107.
(洪陆阔, 齐渊洪, 孙彩娇, 等. 钒钛磁铁矿金属化球团还原熔分试验研究 [J]. 钢铁钒钛 2017, 38(5): 101-107.)
- [2] Xue Xun. Research on direct reduction of vanadic titanomagnetite [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2007, 28(3): 37-41.
(薛逊. 钒钛磁铁矿直接还原实验研究 [J]. 钢铁钒钛 2007, 28(3): 37-41.)
- [3] Liu Ran, Li Chao, Lu Qing *et al.* Study on differential thermal analysis and single burning experiment of vanadium-titanium ore powder [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2014, 35(4): 71-76.
(刘然, 李超, 吕庆, 等. 承德钒钛磁铁矿粉基础特性及烧结试验研究 [J]. 钢铁钒钛 2014, 35(4): 71-76.)

(下转第 92 页)

4 结论

脱硫渣中硫以 CaS 的形式存在,脱硫产物 MgS 进入渣中后和 CaO 反应生成 MgO 。铁水预脱硫后渣中低熔点物相含量较少,主要是 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$; 半钢脱硫渣中低熔点物相含量较多,主要是 FeO , 半钢脱硫渣的熔融效果比铁水脱硫渣好。

脱硫渣具有一定的脱硫能力,在进入下一道冶炼工序之前,回硫不会因为渣金界面反应发生,而是因为扒渣不完全,渣中残留的硫进入下一道工序后因冶炼条件改变而发生。

高炉渣和提钒渣中 S 含量约为脱硫渣的 $1/5$ 。高炉渣/提钒渣作顶渣的渣量越少,脱硫后渣中 S 浓度越大,对抑制回硫不利,应留有一部分作顶渣用。

参考文献

- [1] Wang Xiaogang. Design and application of molten iron pretreatment system based on siemens PLC [D]. Changchun: Jilin university 2015.
(王小刚. 基于西门子 PLC 的铁水预处理控制系统设计与应用 [D]. 长春: 吉林大学 2015.)
- [2] Qin Jiasheng, Duan Xiangdong, Xiao Mingfu *et al.* Research on resulfurization control during converter tapping process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2014, 35(6): 75–80.
(卿家胜, 段向东, 肖明富, 等. 半钢冶炼过程回硫控制研究 [J]. 钢铁钒钛 2014, 35(6): 75–80.)
- [3] Shi Caixia, Li Zhongjing. Analysis and application of molten iron containing vanadium and titanium desulfurization process [J]. Steelmaking 2014, 51(4): 281–288.
(史彩霞, 李中金. 钒钛铁水脱硫工艺分析及实践 [J]. 炼钢 2014, 51(4): 281–288.)
- [4] Ge W S, Gong H J, Jiang L K *et al.* Study on process optimization of the vanadium containing molten iron pretreatment [J]. Advanced Materials Research 2013, 807: 2389–2392.
- [5] Diao J, Xie B, Wang S S. Research on slag modifying agents for CaO-Mg based molten iron desulphurisation [J]. Ironmaking & Steelmaking 2009, 36(7): 543–547.
- [6] Robert Ianoş, Ioan Lazău, Cornelia Păcurariu *et al.* Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ powders [J]. Cement and Concrete Research 2009, 39(7): 566–572.
- [7] Oeters F, Strohmenger P, Pluschkell W. Kinetik der entschwefelung von roheisenschmelzen mit kalk und erdgas [J]. Steel Research International 1973, 44(10): 727–733.
- [8] Chen Changgui, Ma Guojun. Molten iron pretreatment [M]. Beijing: Chemical Industry Press 2009: 8.
(程常桂, 马国军. 铁水预处理 [M]. 北京: 化学工业出版社 2009: 8.)

编辑 杨冬梅

(上接第 87 页)

- [4] Li Jinlian, Wang Qi, Li Yanru. Mechanism and thermal kinetics of carbonization reaction chemical engineering and equipment [J]. Chemical Engineering & Equipment 2009(12): 21–24.
(李金莲, 汪琦, 李艳茹. 碳气化反应的机理及热分析动力学研究 [J]. 化学工程与装备 2009(12): 21–24.)
- [5] Lun Zhigang, Hu Tu, Lu Xuewei. Direct reduction behavior of multi-layer pellets with carbon-containing in rotary hearth furnace [J]. Iron and Steel 2013, 48(1): 15–19.
(伦志刚, 胡途, 吕学伟. 多层含碳球团转底炉内直接还原行为 [J]. 钢铁 2013, 48(1): 15–19.)
- [6] Ma Mangyuan. Study on reduction of vanadium titano-magnetite with carbon by microwave heating [D]. Chongqing: Chongqing University 2010.
(马莽原. 钒钛磁铁矿微波碳还原研究 [D]. 重庆: 重庆大学 2010.)
- [7] Yao E G, Zhao F Q, Gao H X *et al.* Thermal behavior and non-isothermal decomposition reaction kinetics of aluminum nanopowders coated with an oleic acid/hexogen composite system [J]. Acta Physico-Chimica Sinica 2012, 28(4): 781–786.
- [8] Yao Meiqin, Yu Jian, Guo Feng *et al.* Non-isotherm kinetics of iron oxide reduction by graphite [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering 2013, 64(6): 2072–2079.
(姚梅琴, 余剑, 郭凤, 等. 氧化铁石墨固相还原非等温反应动力学 [J]. 化工学报 2013, 64(6): 2072–2079.)
- [9] Fu Juying, Li Yuntao, Jiang Changwei *et al.* Oxidation kinetics of magnetite concentrate pellets [J]. Journal of Central South University (Medical Sciences) 2004, 35(6): 950–954.
(傅菊英, 李云涛, 姜昌伟, 等. 磁铁精矿球团氧化动力学 [J]. 中南大学学报(自然科学版) 2004, 35(6): 950–954.)

编辑 杨冬梅