白云鄂博巴润矿配碳还原动力学研究

师旭超[1]，赵增武[1,2]，金永丽[1]

(1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院，内蒙古 包头 014010; 2. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室，内蒙古 包头 014010)

摘　要: 以白云鄂博巴润矿为原料，在 1 323 ~ 1 573 K 下，通过热重质谱联用技术研究巴润矿的配碳还原过程以及还原动力学，对比不同矿物在还原过程中以碳的气化反应为限制环节所得到的活化能。研究结果表明，白云鄂博巴润矿配碳还原过程分为三个阶段，同时对应三个温度区间。根据 Arrhenius 方程计算出的以碳气化反应和气相扩散为限制环节的活化能分别为 96.8、76.5 kJ/mol，在本研究条件下的配碳还原由碳的气化反应控制。对比 Fruehan、Donskoi 等研究学者所得到的结论，白云鄂博巴润矿在以碳的气化反应为限制环节时所计算的活化能偏低。

关键词: 白云鄂博矿; 直接还原; 配碳量; 热重质谱法; 动力学

中图分类号: TF533　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1004-7638(2015)06-0108-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.020

Investigation on the Reduction Kinetics of Carbon Addition to Baiyan Obo Barun Ore by TG-MS Analysis

Shi Xuchao[1], Zhao Zengwu[1,2], Jin Yongli[1]

(1. College of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Integrated Exploitation of Baiyan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: Taking Baiyan Obo Barun ore as raw material, the carbon reduction process and its kinetics had been studied by by TG-MS analysis under 1 323 ~ 1 573 K, and the different minerals activation energy in the reduction process with the carbon gasification reaction as controlling process had been investigated. The present results indicate that the carbon reduction process of Baiyan Obo Barun ore is divided into three stages which are corresponding to three temperature ranges. According to Arrhenius equation, activation energy of the carbon gasification reaction and the gas diffusion was calculated at 96.8 kJ/mol and 76.5 kJ/mol respectively. It is thus concluded that the carbon reduction was controled by carbon gasification reaction under the investigated conditions. In addition, compared with results of Fruehan, Donskoi and other researchers the calculated activation energy of Baiyan Obo Barun ore is relatively low when taking the carbon gasification reaction as controlling process.

Key words: Baiyan Obo ore, direct reduction, C/O, TG-MS, kinetics

0　引言

白云鄂博矿是世界罕见的铁、稀土、铌、钍、钪、氟、磷、钾等 71 种元素的共生矿[1-3]，尤其以铁-稀土-铌-钍等多金属共生矿举世闻名，然而白云鄂博矿在高炉冶炼的过程中大量有价元素不能够得到充

收稿日期: 2015-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51464040); 内蒙古自然科学基金重大项目(2012JQ02)。

作者简介: 师旭超(1990—)，男，汉，内蒙古赤峰人，研究生，工学硕士，主要从事差热分析及冶金工艺研究。

分利用,因此开展白云鄂博矿配碳还原的机理研究十分必要。一些研究学者针对于白云鄂博矿物的研究主要集中在 C/O、还原及焙烧温度、金属化率,对于还原过程的准确分析还没有深入研究。笔者主要采用热重-质谱法对白云鄂博矿配碳还原过程进行了研究,这种方法能够较好的分析每个还原阶段的反应历程,同时根据数据可做相关动力学计算,这为日后针对白云鄂博矿的阶段性研究提供可靠的理论依据。

1　试验原料和方法

1.1　试验原料

白云鄂博巴润矿(以下简称: 巴润矿) 主要化学成分如表 1 所示,采用库尔特 LS-230 粒度分析仪对巴润矿粒度分布进行分析(见图 1); 所用的还原剂为石墨,其成分如表 2 所示。

表 1　白云鄂博巴润矿化学成分

Table 1　The Chemical compositions of Baiyunebo Barun ore　　%

TFe	FeO	CaO	MgO	SiO_2	K_2O	Na_2O	F	TiO_2	MnO	REO	Nb_2O_5	S	P	Al_2O_3	*Ig*
65.6	27.5	0.50	0.60	2.03	0.11	0.10	0.19	0.15	0.79	0.55	0.051	0.20	0.039	0.21	1.38

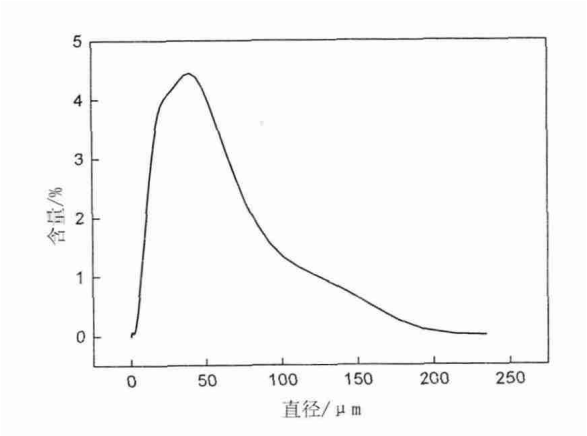


图 1　白云鄂博巴润矿粒度分布

Fig. 1　Baiyunebo Barun ore particle size distribution

表 2　石墨成分

Table 2　The composition of graphite　　%

碳	干燥失重	灼烧残渣	铁
65.6	27.5	0.50	0.60

1.2　试验方法

将巴润矿粉及石墨放入干燥箱内烘干 4 h。干燥后的巴润矿与石墨按照 C/O 为 1.2(摩尔比) 混合均匀,其中 C 的摩尔质量以石墨中的碳含量来计算,O 的摩尔质量以铁氧化物中的含氧量来计算; 试验所需的物料质量如表 3 所示。将混合好的试样进行差热分析: 升温速率为 10 K/min,终止温度为1 350 ℃; 升温过程采用高纯 Ar 保护,气体流量为 20 mL/min。

2　试验结果及讨论

2.1　巴润矿配碳还原反应

表 3　C/O 为 1.2 时混合物料的质量配比

Table 3　The quality ratio of mixed materials under C/O=1.2

巴润矿质量分数/%	石墨质量分数/%	试验所需物料质量/mg
81.19	18.81	10.23

生产实践和科学研究均已证明,铁氧化物无论用何种还原剂还原,其含氧量由高级氧化物向低级氧化物转变,其变化顺序为[4-6]: T>570 ℃: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$; T<570 ℃: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$。图 2 为巴润矿配碳还原的 TG-DSC 曲线。由图 2 曲线可知,还原反应的开始温度均为 384 ℃,在 384 ~ 686 ℃,可将 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4; 在 686 ~ 932 ℃,可将 Fe_3O_4 还原为 FeO; 在 932 ~ 1 318 ℃,可将 FeO 还原为 Fe。每个失重台阶都对应一个 DSC 曲线峰值,代表着相应的相转变温度。1、2 两峰面积较小,表明由 $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ 的转变过程中吸热量较小,此时碳的气化也比较缓慢。当温度达到 1 067 ℃时,峰值最明显,吸热量最多,反应速率最快,失重也最大。图 3 为 CO 气体与 CO_2 气体的离子流曲线,是对图 2 所示整个反应过程气体产生量的实时监测,红色线为 CO 气体,蓝色线为 CO_2 气体。

由图 3 可知,当温度低于 1 000 ℃时,只监测到少量 CO_2 气体,而未监测到 CO 气体。其原因一方面是由于碳直接还原产生的 CO 气体直接参与还原反应,另一方面由于在低温下碳的气化反应比较缓慢,由此生成的少量 CO 气体直接参与还原反应。当温度到 1 066.7 ℃时,有大量 CO 气体产生,同时也有 CO_2 气体产生,说明高温下碳的气化反应速度

很快。通过气体相对含量计算可得，CO 气体含量为 80%，CO_2 气体含量为 20%，根据 Fe-C-O 平衡图可知，在这一区间主要发生的是 FeO-Fe 的转变过程。通过 CO 气体与 CO_2 气体相对百分含量可以得出每个温度点下的还原度，根据得到的还原度可以计算反应过程的活化能。

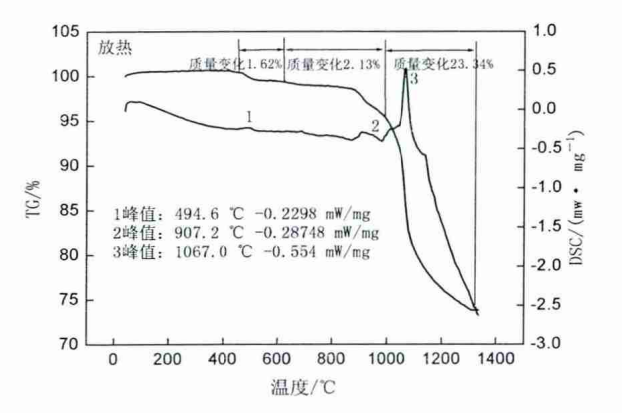


图 2 铁精矿配碳还原 TG-DSC 曲线

Fig. 2 The TG-DSC curve of iron ore concentrate during carbon reduction

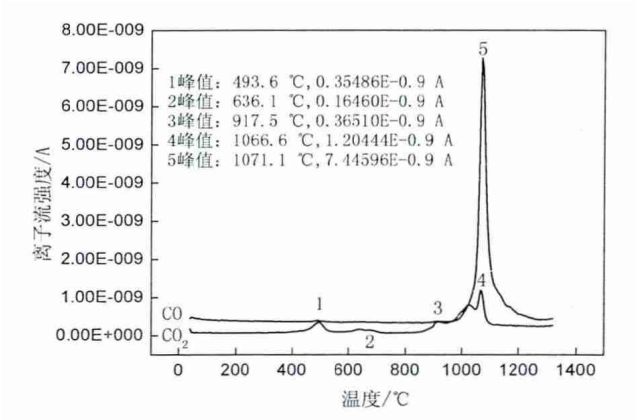


图 3 CO 与 CO_2 的离子流曲线

Fig. 3 The ion flow curve of CO and CO_2

2.2 铁氧化物配碳还原控速环节分析

铁氧化物的还原度定义为[11]：

$$\alpha_o=\frac{\Delta m_{\varepsilon o'}}{\Delta m_{\varepsilon o\cdot \max'}}=\frac{\frac{16}{28}\Delta m_{\varepsilon'}\times\frac{\varphi(CO)}{100}+\frac{32}{44}\Delta m_{\varepsilon'}\times\frac{\varphi(CO_2)}{100}}{\Delta m_{\varepsilon o\cdot \max'}} \quad (1)$$

式中，$\Delta m_{\varepsilon o'}$为失氧量，$\Delta m_{\varepsilon'}$为还原到 t 时刻的失重量；$\Delta m_{\varepsilon o\cdot \max'}$为铁氧化物中氧含量。$\varphi(CO)$ 为相对 CO_2 气体的百分含量，$\varphi(CO_2)$ 为相对 CO 气体的百分含量。

若认为配碳还原的还原速度由碳的气化反应控制，则反应进度 f 与反应时间 t 的关系可表示为：

$$\ln(1-f)=kt \quad (2)$$

若认为气相在产物层的内扩散是反应的限制性环节且扩散符合 Fick 定律[7-8]，则配碳还原的反应进度 f 与反应时间 t 的关系可由 Jander 方程[9-10]为进一步确定，其方程式为：

$$[1-(1-f)^{1/3}]^2=kt \quad (3)$$

过程速率常数与温度满足阿伦尼乌斯公式：

$$k=A\exp(-E/RT) \quad (4)$$

式中，A 为指前因子，R 为气体常(8.314 J·mol^{-1}·K^{-1})，T 为温度(K)，E 为表观活化能。计算速率常数 k，将 k 的自然对数($\ln k$)与 $1/T$ 作图，如图 4、5 所示。从图 4、5 可以看出 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间存在着比较好的线性关系，根据直线的斜率可求得相应的活化能。

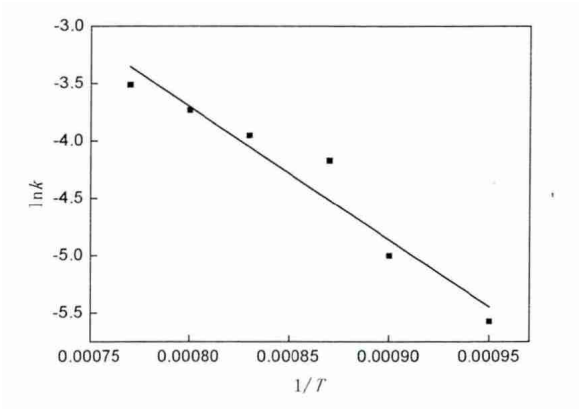


图 4 碳的气化反应控制下 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 4 The plot of $\ln k$ versus $1/T$ for carbon gasification reaction as rate determination

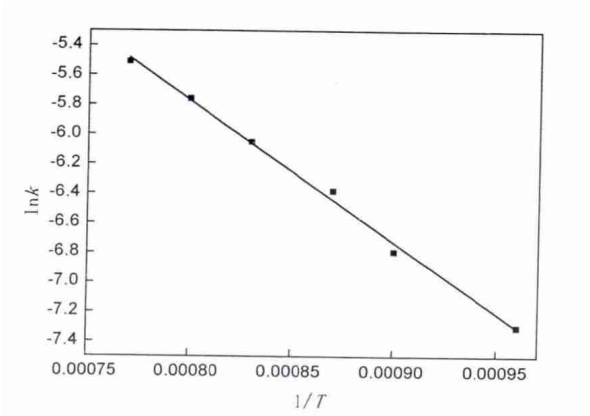


图 5 气相扩散 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 5 The plot of $\ln k$ versus $1/T$ for gas diffusion

由图 4 计算的以碳的气化反应为控速环节下所得的活化能为 96.8 kJ/mol，由图 5 计算的以气相扩

散为控速环节下得到的活化能为 79.5 kJ/mol,根据活化能大的环节是整个还原过程的控速环节的原则,认为碳的气化反应为巴润矿配碳还原过程的控速环节。

基于上述计算方法,在以碳的气化反应为控速环节条件下,对比国内、外不同研究学者所得到的试验结果,所用的速率方程均为 $\ln(1-f)=-kt$,结果如表 4 所示。

表 4　不同区域矿物以碳的气化反应为控速环节计算所得的活化能

Table 4　The calculated activation energy values for different minerals sources when considering carbon gasification reaction as controlling process

矿物类型	粒度/μm	还原剂	温度区间/℃	保护性气氛	E/(kJ·mol^{-1})
白云鄂博矿	≤74	石墨	1 050 ~ 1 300	Ar	96.8
Fe_2O_3 分析纯	≤74	活性炭	900 ~ 1 200	Ar	293 [9]
天然赤铁矿	≤85	石墨	925 ~ 1 060	N_2	251 [10]
迁安精矿	≤74	石墨	950 ~ 1 200	N_2	227 [8]
赤(磁)铁矿	≤100	木炭	1 000 ~ 1 100	N_2	115 [11]
钛钒磁铁矿	≤80	焦炭	1 000 ~ 1 150	N_2	241 [12]
赤铁矿	≤80	石墨	900 ~ 1 050	N_2	305 [13]
铁矿石(tata)	≤150	石墨	800 ~ 1 100	Ar	400 [14]

由表 4 可以看出,不同矿物在同一限速环节下计算所得到的活化能是不同的。这些矿物粒度几乎相近,粒度的大小对还原度是有影响的,粒度越小越有利于矿物的还原。不同还原剂对还原过程也会有影响,其影响较小。保护性气氛都是惰性气体,对还原也无影响,另外不同矿物的还原方式也不同,有的是压成球团矿进行还原,有的是通过热重分析仪进行还原,二者的区别是一个是球团,一个是粉体。通过 Bagatini [11-14] 所得到的结论可知,对于小颗粒,球团在相对较低的加热区间其内部的结构参数(多孔性、表面特性)是可以忽略的,但是如果达到几厘米的球团矿,这种热传递及气化反应会影响其内部的还原过程,因此通过对比可以看出在本试验条件下计算得到的活化能较低,原因是由于白云鄂博矿内部所含有的 K、Na、F 等物质降低了还原反应所需要的活化能。

3　结论

1) 白云鄂博巴润矿配碳还原反应的开始温度约为 384 ℃。在 384 ~ 686 ℃,Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4;在 686 ~ 932 ℃,Fe_3O_4 还原为 FeO;在 932 ~ 1 318 ℃,FeO 还原为 Fe。第一阶段的气体产物为 CO_2;从第二阶段开始有 CO 生成并随着反应进行浓度不断增大;第三阶段及以后为 CO_2 与 CO 共存。

2) 根据 Arrhenius 计算出的碳气化反应和气相扩散为限制环节的活化能分别为 96.8、76.5 kJ/mol,因此本研究条件下的配碳还原由碳的气化反应控制。

3) 对比了不同矿物以碳的气化反应为控速环节计算所得到的活化能,白云鄂博巴润矿所计算的活化能偏低。

参考文献

[1] Lin Donglu. The development and market prospects of Baiyan Obo ore in china [J]. Sichuan Rare Earth,2006(4):24-28.
(林东鲁. 中国白云鄂博矿开发及市场前景 [J]. 四川稀土,2006(4):24-28.)

[2] Li Li. The current situation of Baiyan Obo ore mineral resources and its exploitation and utilization prospects [J]. Science and Technology of Baotou Steel Corporation,2003,29(2): 1-3.
(李俐. 白云鄂博铁矿矿产资源的现状及其开发利用前景 [J]. 包钢科技,2003,29(2):1-3.)

[3] Fu Pingqiu, Su Xianze. New mineral-Baiyan Obo ore [J]. Science and Technology of Baotou Steel Corporation,1987,7(4):289-298.
(傅平秋,苏贤泽. 新矿物-白云鄂博矿 [J]. 包钢科技,1987,7(4):289-298.)

[4] Li Jinlian. The oxide of iron with carbon reduction by thermal analysis-mass spectrometry to study and thermal analysis kinetic resolution [D]. Shenyang: University of Science and Technology Liaoning,2008.
(李金莲. 铁氧化物/碳混合物还原的热分析质谱研究及热分析动力学解析 [D]. 沈阳: 辽宁科技大学,2008.)

[5] Huang Zhucheng, Cai Lingbo, Zhang Yuanbo, *et al*. Na_2CO_3 and CaF_2 Strengthen the oxide of red mud iron reduction research [J]. Journal of Central South University, 2010, 41(3): 838-844.
(黄柱成, 蔡凌波, 张元波, 等. Na_2CO_3 和 CaF_2 强化赤泥铁氧化物还原研究 [J]. 中南大学学报, 2010, 41(3): 838-844.)

[6] Deng Xiulan. The coal-based direct reduction process and mechanism research of brazil hematite pellet [D]. Changsha: Central South University, 2013.
(邓秀兰. 巴西赤铁矿球团煤基直接还原工艺及机理研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.)

[7] Yin Haisheng. Analysis of the relationship between metallization rate and reduction degree [J]. Journal of Hebei Institute of Technology, 1996, 18(2): 18-20.
(尹海生. 金属化率与还原度之间关系的分析 [J]. 河北理工学院学报, 1996, 18(2): 18-20.)

[8] Yang Xuemin, Guo Zhancheng, Wang Daguang, *et al*. The reduction mechanism research of pellets with carbon [J]. Engineering and Chemistry & Metalurgy, 1995, 16(2): 119-127.
(杨学民, 郭占成, 王大光, 等. 含碳球团还原机理研究 [J]. 化工冶金, 1995, 16(2): 119-127.)

[9] Fruehan R J. The rate of reduction of iron oxides by carbon [J]. Metall. Trans. 1977, 8B(2): 279-286.

[10] Srinivasan N S, Lahiri A K. Studies on the reduction of hematite by carbon [J]. Metall. Trans. 1977, 8B(1): 175-178.

[11] Bagatini M C, Zymla V, OsÓrio E, *et al*. Carbon gasification in self-reducing mixtures [J]. ISIJ International, 2014, 54(12): 2687-2696.

[12] Jung Sungmo. Thermogravimetry and reaction gas analysis of the carbothermic reduction of titanomagnetite ores with char [J]. ISIJ International, 2014, 54(4): 781-790.

[13] Donskoi E, Mcelwain D L S, Wibberley L J. Estimation and modeling of paramerers for direct reduction in iron ore/coal composites: part II: kinetic parameters [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003, 34B: 255-265.

[14] Chowdhury G M, Roy G G, Roy S K. Reduction kinetics of iron ore graphitecomposite pellets in a packed-bed reactor under inert and reactive atmospheres [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2008, 39B: 160-178.

编辑 余文华

第四届金属间化合物学术研讨会在攀枝花市成功举办

2015 年 11 月 27 ~ 30 日，由攀钢研究院承办的第四届金属间化合物学术研讨会在攀枝花市红格假日酒店成功举行。会议与“2015 攀枝花钒钛资源综合利用院士行暨钒钛(国际)论坛”同期举行。中国材料研究学会金属间化合物与非晶合金学会、哈尔滨工业大学金属精密热加工国家重点实验室、北京科技大学新金属材料国家重点实验室、钒钛资源综合利用国家重点实验室共同主办了此次研讨会。来自中科院金属研究所、北京航空材料研究院、哈尔滨工业大学、北京航空航天大学、上海交通大学、同济大学、中南大学、南京理工大学、北京科技大学、航空 608 所、624 所、中船重工 703 所等 20 多家高校和科研院所的 120 余名专家学者出席了会议。攀枝花市委常委李志博参加会议并致辞。

金属间化合物是一种新型金属基高温结构材料，是金属材料领域中具有根本性、突破性变化的材料，极具航空航天海洋领域巨大的发展潜力和广阔的应用前景。近年来国际上 TiAl、Ti_3Al、FeAl 等金属间化合物的发展快速，美国通用电气公司研发的 TiAl 金属间化合物铸造叶片已经成功通过试车并应用到波音 787 客机的发动机低压压气机叶片。本次研讨会在我国科研工作者突破大尺寸 TiAl 金属间化合物铸锭的均质化熔炼，薄壁复杂构件整体铸造成形的基础上，进一步就 TiAl 等金属间化合物的组织性能与工艺开发、成形与定向凝固构件成形技术等开展了深入的交流与研讨，为金属间化合物在航空航天领域的应用奠定了理论基础和技术支撑。本次研讨会对积聚我国高端材料制造领域研究力量，关注钒钛新材料领域产生重大影响的前沿科学技术动态，促进攀枝花未来研制开发高端航空航天领域的 TiAl 等金属间化合物、推动攀西钒钛绿色高端材料产业技术进步具有重要意义。

(董雅君 供稿)