

首钢烧结矿还原行为研究

潘文¹ 赵志星¹ 马泽军¹ MIN Dong Joon²

(1. 首钢技术研究院; 2 韩国延世大学材料科学与工程学院)

摘要 利用热重分析方法将首钢某烧结厂的工业烧结矿在 1173—1373 K 温度范围内用 100% CO 气体恒温还原, 并实时记录还原过程中由于失氧引起的试样重量变化。通过拉姆利乌斯图以及气固反应动力学模型公式推测烧结矿还原反应的动力学限制性环节; 同时利用光学显微镜观察了烧结矿在还原至不同阶段的微观形貌的变化。研究发现, 在还原反应初期至中后期的大部分时间内, 烧结矿还原反应的速率均由界面化学反应控制, 还原反应末期的限制性环节则为固相扩散。

关键词 热重分析; 烧结矿; 矿相; 还原性; 动力学

Research on the Reduction Behavior of Shougang Iron Ore sinter

PAN Wen¹ Zhao Zhixing¹ Ma Zejun¹ MIN Dongjoon²

(1. Shougang Research Institute of Technology;

2. Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University)

Abstract Industrial iron ore sinter from Shougang sinter plant was isothermally reduced from 1173 — 1373 K with 100% CO by using the Thermo-Gravimetric Analyzer. Mass loss due to the oxygen removal was continuously recorded during the reduction. Rate controlling step of the reduction of iron ore sinter was predicted from the Arrhenius plots and mathematical relationship for interfacial chemical reaction. It was found that the reduction of iron ore sinter was controlled by interfacial chemical reaction at the initial stage of the reduction. At the final stage, the reduction was controlled by the solid-state diffusion. Changes in morphology were also analyzed by using optical microscope.

Key words Thermo-Gravimetric Analyzer; iron ore sinter; morphology; reducibility; kinetics

1 前言

高炉含铁炉料在炉内的还原行为, 尤其是在高炉中上部的还原行为对于高炉的生产率和燃料消耗都有着重要影响, 改善含铁炉料在高炉中上部的还原性能可提高炉内间接还原的比例, 改善煤气利用, 实现节能降耗。对于含铁炉料还原行为的研究, 研究人员已做了大量的工作^[1-4]。

受铁矿资源的限制, 亚洲高炉炉料结构中以烧结矿为主, 搭配使用球团矿和块矿, 首钢高炉的炉料结构亦是如此。因此, 烧结矿还原性能的好坏是影响高炉的生产率和还原剂的消耗量重要因素之一。对于烧结矿还原性的研究主要集中于其影响因素和改善措施的研究^[5-9], 影响烧结矿还原性的因素很多, 包括化学成份, 碱度, 孔隙率, 以及矿物组成等。Jadwiga Orewczyk 和 S. Jasienska 对不同碱度烧结矿的还原性检测结果发现^[10,11], 随着烧结矿碱度提高, 烧结矿还原性得到改善。Madedo, Yohzoh HOSOTANI 等人研究称^[12,13], 烧结矿的还原开始于与微气孔接触的部分, 含有微气孔比例较多的烧结矿具有更好的还原性。

目前还原动力学的研究主要集中于合成烧结矿^[14,15,16], 对工业烧结矿的还原动力学研究较少。本研究利用热重分析方法将首钢某烧结厂的工业烧结矿在 1173 — 1373 K 温度范围内用 100% CO 气体还原, 并实

时记录还原过程的失重变化,通过失重曲线了解烧结矿还原过程的限制性环节,同时利用光学显微镜观察烧结矿在不同还原阶段的微观形貌变化。

2 实验设备和实验方法

烧结矿还原性测试设备使用的是德国 CAHN 仪器公司生产的热重分析仪。该设备主要用途是测定试样在受热过程的失重变化,可以根据试验需要制定不同的加热制度以及试验气氛,天平精度 1.0ug,加热炉最高设计温度 1725℃。

试验用的烧结矿被切割成大小一样的立方体小块(12mm×12mm×12mm),然后将试样置于反应管内的坩埚中,在氩气保护下升温至反应温度(1173、1223、1273、1323 和 1372K),达到反应温度后将保护气体切换成 100%CO 还原气体,流量 0.45 L/min,开始还原反应,同时自动记录由于还原失氧引起的重量变化,当试样重量恒定后停止试验,在氩气保护下降温至室温。

3 实验结果与讨论

3.1 温度对烧结矿还原性的影响

图 1(a)和(b)分别是首钢某烧结厂的烧结矿试样在 1173 — 1373 K 温度范围内被 100% CO 气体还原的还原度曲线和不同还原度下的还原速率图。可以看出,随着温度的提高,还原反应的动力学条件改善,反应速率增加,烧结矿的还原度也有所增加;并且在同一温度下,随着还原度的升高,还原反应的速率逐步下降,高还原度的还原反应速率始终低于低还原度的反应速率。可以得出温度和还原进程中矿物组成和微观结构的变化是影响烧结矿还原反应行为的两个重要因素。图 2 是烧结矿试样在 1173 — 1373 K 温度范围内的最终还原度比较。该图反应了同样的规律,反应温度提高后烧结矿的最终还原度也随之提高。

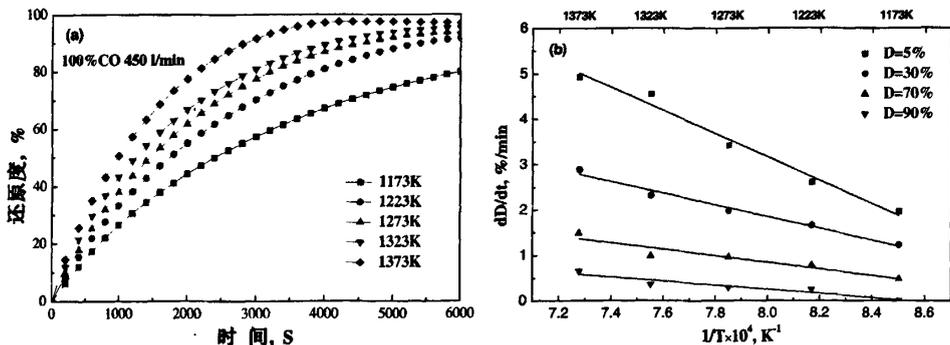


图 1 1173 — 1373 K 下烧结矿还原度曲线(a)及不同还原度下的还原速率图(b)

3.2 烧结矿还原动力学分析

3.2.1 利用拉姆利乌斯图判断烧结矿还原过程限制性环节

利用拉姆利乌斯图计算化学反应的表观活化能(E_a),判断化学反应的限制性环节是研究化学反应动力学的常用方法之一^[17]。拉姆利乌斯公式为:

$$k = A \cdot e^{(E_a/RT)} \quad (1)$$

式中: k 为化学反应速率常数,单位与反应级数有关; A 为指前因子,单位与速率常数相同; E_a 为反应表观活化能, J/mol ; R 为气体常数; T 为温度, K 。

假设烧结矿还原反应是 n 级化学反应,其反应速率

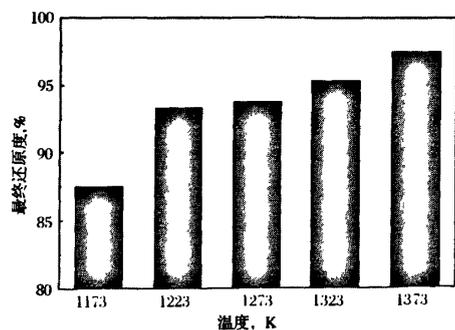


图 2 1173 — 1373 K 下烧结矿最终还原度比较

公式为：

$$\frac{dD}{dt} = k \cdot p^n \quad (2)$$

式中： k 为化学反应速率常数，单位与反应级数有关； D 为还原度，%； t 为时间，min； p 为还原气体分压，kpa； n 为化学反应级数。

上述两式联立可得：

$$\ln \frac{dD}{dt} = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A \cdot p^n) \quad (3)$$

由上式可计算出化学反应表观活化能 E_a ：

$$E_a = -R \left[\frac{\partial(\ln \frac{dD}{dt})}{\partial(\frac{1}{T})} \right]_p \quad (4)$$

利用公式(4)可绘制由试验获取的 $\ln(dD/dt)$ 和 $1/T$ 关系图，即拉姆利乌斯图，根据曲线的斜率即可计算出化学反应的表观活化能 E_a 。利用图 1(a) 的还原曲线绘制了首钢烧结矿还原反应的阿累尼乌斯图，如图 3 所示。图中四条直线分别代表还原反应的不同阶段——初期(还原度 $D=5\%$)，中期($D=30\%$)，中后期($D=70\%$)以及末期($D=90\%$)。在所有温度下，随着还原度的提高，还原速率逐渐变缓；在同一还原度下，还原反应速率的对数 $\ln(dD/dt)$ 与温度的倒数 $1/T$ 之间呈线性下降关系，根据图中各条曲线的斜率计算得到的不同阶段烧结矿还原反应的表观活化能值，如表 1 所示。表 2 是 Strangway^{17, 18} 总结的反应活化能值与反应速率控制环节之间的对应关系，虽然这种对应关系不是绝对的，但具有一定的参考价值。因此，由表 1 中的反应活化能值可以判断在反应的初期、中期以及中后期，烧结矿还原反应的限制性环节均为界面化学反应；至末期还原反应则受固相扩散控制。

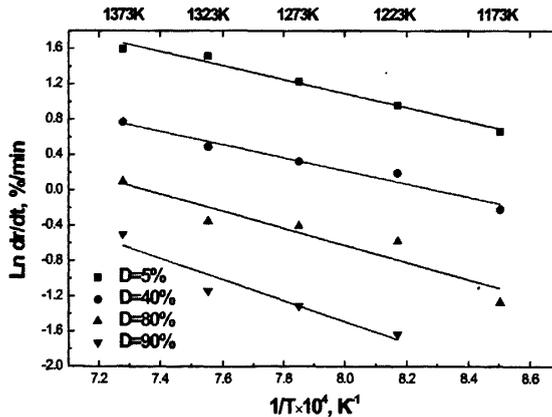


图 3 烧结矿还原反应阿累尼乌斯图

表 1 烧结矿还原反应表观活化能

还原度 D , %	反应表观活化能(E_a), KJ/mol
5	65.45
30	55.80
70	68.54
90	88.20

表 2 反应活化能值与反应速率控制环节之间的对应关系

反应活化能值 E_a (KJ/mol)	可能的限制性环节
8-16	气体内扩散
29-42	气体内扩散与界面化学反应混合控制
60-67	界面化学反应
>90	固相扩散

3.2.2 利用界面化学反应公式判断烧结矿还原过程限制性环节

图 4 是根据未反应核模型的界面化学反应公式绘制的关系曲线。可以看出，不同温度下从还原过程开始到接近还原结束的大部分时间内 $1-(1-F)^{1/3}$ 值与时间 t 呈线性关系，其中， $F=t/t_f$ ， t_f 为界面化学反应控

速时的反应时间, t_f 为界面化学反应控速时的完全反应时间。说明在还原反应的初期、中期以及中后期, 反应的速率均受界面化学反应控制, 与通过表观活化能值判断的反应限制性环节结论一致。还原至末期 $1 - (1 - F)^{1/3}$ 值与时间 t 不再保持线性关系, 此时界面化学反应已不再是限制性环节。

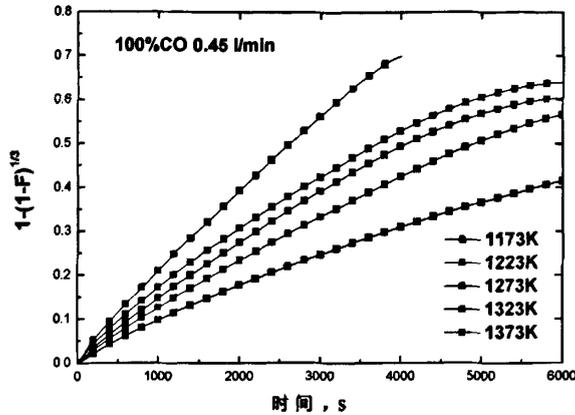


图 4 界面化学反应公式应用于烧结矿还原反应

综上, 烧结矿还原反应符合未反应核气固相反应模型的动力学特征, 由于烧结矿疏松多孔的结构特点, 还原气体可以很容易的扩散至烧结矿内部, 达到气固反应界面, 因此气体内扩散不是烧结矿还原反应的限制性环节。通过阿雷尼乌斯图和界面化学反应公司判断烧结矿还原过程的限制性环节, 均得出相同的结论, 在还原反应初期至中后期的大部分时间内, 还原反应的速率均由界面化学反应控制; 还原反应末期由于生成的金属铁的形核长大, 形成致密的金属铁层, 还原反应要通过固相扩散才能完成, 此时反应的限制性环节转变为固相扩散。

3.3 烧结矿还原过程矿物组成和微观结构变化

对烧结矿在还原过程的不同阶段进行取样观察, 考察烧结矿在还原过程微观形貌的变化, 分别选取还原前, 还原至 30%, 还原至 70%, 以及还原至 90% 的试样, 用光学显微镜观察试样的矿物组成和组织结构。图 5(a) - (d) 分别是首钢烧结矿样品在不同还原阶段的微观照片。

由图 5(a) 可以看出, 还原前的矿物组成以赤铁矿、磁铁矿和铁酸钙为主, 赤铁矿、磁铁矿以自形晶、半自形晶和他形晶三种形态存在; 铁酸钙多呈枝晶状和板状结构。从图 5(b) - (d) 不同还原阶段的显微照片来看, 烧结矿被 CO 气体还原是由高级铁氧化物向低级铁氧化物逐级由外向内被还原的, 即按 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 的顺序被还原。

表 3 是烧结矿中主要矿物还原率^[19,20], 赤铁矿、二铁酸钙、铁酸一钙及磁铁矿等容易还原, 铁酸二钙还原性稍低, 而玻璃质、钙铁橄榄石, 特别是铁橄榄石是难还原矿物。结合上述还原过程矿物组成变化分析, 在烧结矿还原反应的前期, 易还原的赤铁矿和铁酸钙首先被还原, 还原速率较高; 随着反应的进行, 试样中 FeO 含量逐步增加, 部分与烧结矿中的 CaO 和 SiO_2 化合生成化学稳定性较强的铁橄榄石和钙铁橄榄石, 因此随着还原度的升高, 还原反应的反应速率逐步降低。

在还原反应的中前期, 还原气体可迅速扩散至反应界面发生界面化学反应, 因此反应界面较模糊, 如图 6(a) 所示; 至反应末期, 被还原的金属铁形核长大, 形成致密金属铁层, 阻碍还原气体的扩散, 此时化学反应的限制性环节为固相扩散, 如图 6(b)。因此, 通过还原过程微观结构的观察验证了前述利用阿雷尼乌斯图和界面化学反应公司推断的烧结矿还原过程的限制性环节。

4 结论

利用热重分析的方法研究了首钢某烧结厂烧结矿的还原行为, 观察了烧结矿在被 CO 气体还原不同阶

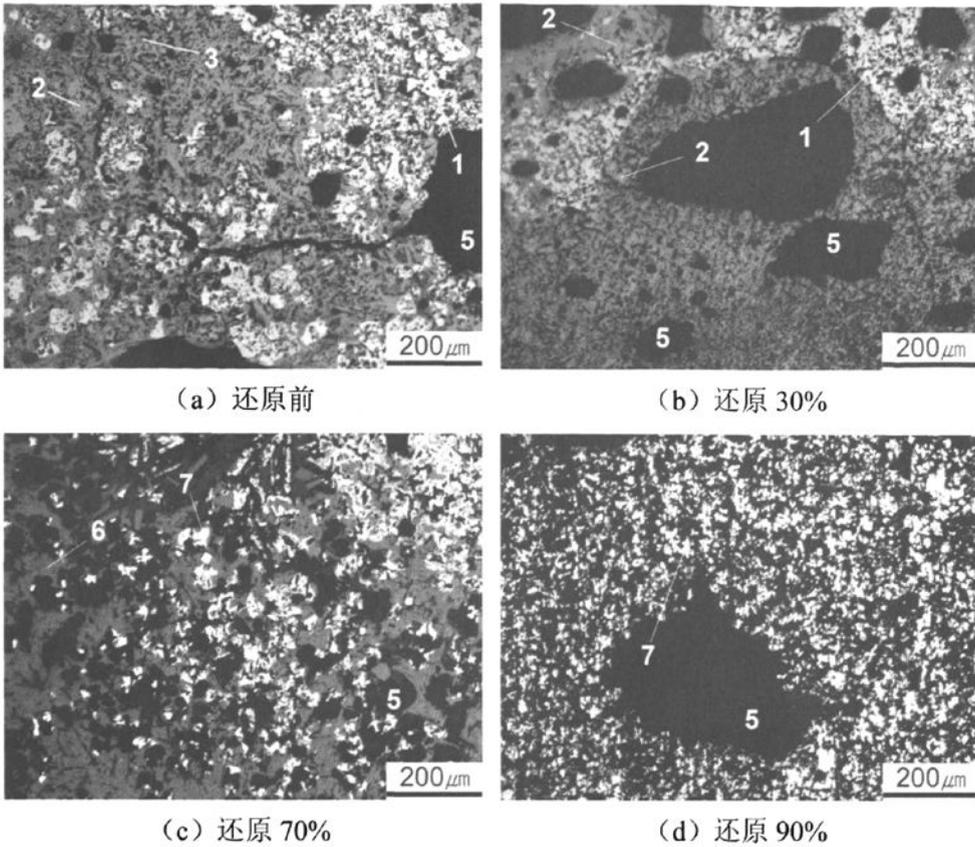


图5 烧结矿还原过程不同阶段微观形貌

1—赤铁矿 2—磁铁矿 3—铁酸钙 4—玻璃相 5—孔洞 6—浮士体 7—金属铁

段的微观形貌的变化,结论如下:

(1)随着温度的提高,烧结矿还原速率增加,最终还原度也随之增加;

(2)通过阿雷尼乌斯图和界面化学反应公司判断烧结矿还原过程的限制性环节,均得出相同的结论,在还原反应初期至中后期的大部分时间内,还原反应的速率均由界面化学反应控制;还原反应末期的限制性环节则为固相扩散;

(3)通过还原过程烧结矿中矿物组成变化的观察,得出烧结矿中的铁氧化物是由高级向低级逐步被还原的,并且由于各种铁氧化物自身还原率的不同,导致了烧结矿的还原速率随还原度提高下降的现象;

(4)通过还原过程烧结矿微观结构变化的观察,验证了利用阿雷尼乌斯图和界面化学反应公司推断的烧结矿还原过程的限制性环节。

表3 烧结矿主要矿物还原率

矿物名称	还原率(%)
磁铁矿 Fe_3O_4	26.7
赤铁矿 Fe_2O_3	49.9
钙铁橄榄石 $[(\text{CaO})_x \cdot (\text{FeO})_{2-x} \cdot \text{SiO}_2]$	
$X=0$	1.0
$X=0.25$	21
$X=0.5$	27
$X=1.0$	6.6
$X=1.0$ (玻璃相)	3.1
$X=1.5$	4.2
$(\text{CaO})_y \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	
铁酸一钙 $y=1$	40.1
铁酸二钙 $y=2$	28.5

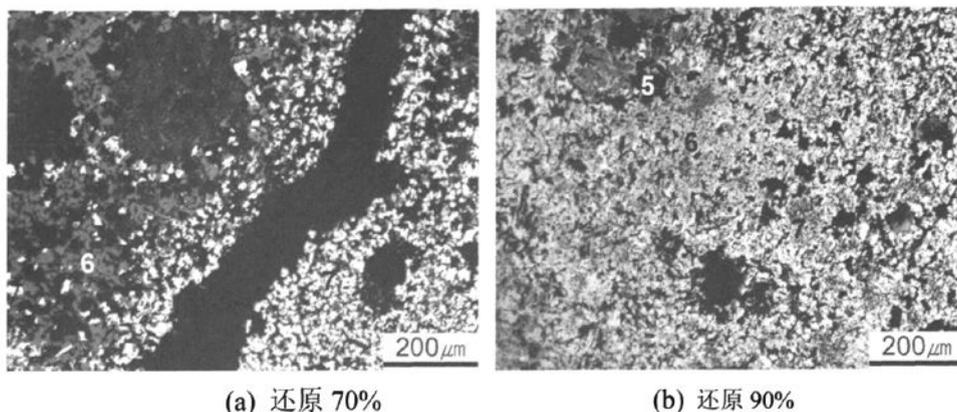


图 6 烧结矿还原不同阶段微观形貌

参考文献

- [1]Rahamatulla JAFFARULLAH, Angamuthu ARUMUGAM, Vijay Krishna JHA and Vaidyanathan NARAYANAN; ISIJ Int. , 48(2008), 918.
- [2]Kazuyoshi Yamaguchi, Ken—ichi Higuchi, Yohzoh Hosotani, Akiyoshi Ohshio and Shunji Kasama; Tetsu-to-Hagané, 84 (1998), 14.
- [3]Kazuyoshi Yamaguchi; Tetsu-to-Hagané, 87(2001), 131.
- [4]Hideki Ono-nakazato, Youhei Tsubone and Tateo Usui; ISIJ Int. , 42(2002), 482.
- [5]Nobuyuki Oyama, Hideaki Sato, et al; ISIJ Int. , 45(2005), 817.
- [6]Hideki Ono, Yusuke Dohi, Yuki, Arikata, and Tateo Usui; ISIJ Int. , 49(2009), 722.
- [7]Masaru Matsumura, Masahiko Hoshi, and Takazo Kawaguchi; ISIJ Int. , 45(2005), 594.
- [8]Ram Pravesh Bhagat, Uday Shankar Chattoraj, and Samir Kumar Sil; ISIJ Int. , 46(2006), 1728.
- [9]Rahamatulla Jaffarullah, Angamuthu Arumugam, Vijay Krishna Jha, and Vaidyanathan Narayanan; ISIJ Int. , 48(2008), 918.
- [10]Jadwiga Orewczyk; Journal of Thermal Analysis, 43(1995), 133.
- [11]Stanislawa Jasińska, Jadwiga Orewczyk; Solid state ionics, 117 (1999), 129.
- [12]T. Maeda and Y. Ono; Tetsu-to-Hagané, 1987(72):775
- [13]Yohzoh HOSOTANI, Norimitsu KONNO, et al; ISIJ Int. , 36(1996), 1439.
- [14]A. A. El-Geassy; ISIJ Int. , 36(1996), 1328.
- [15]A. A. El-Geassy; ISIJ Int. , 36(1996), 1344.
- [16]A. A. El-Geassy; ISIJ Int. , 37(1997), 844.
- [17]M. I. Nasr, A. A. Omar, M. H. Khedr and A. A. El-Geassy; ISIJ Int. , 35(1995), 1043.
- [18]P. K. Strangway; M. Sc. Thesis, Met. Mater. Sci. , Toronto University, (1964).
- [19]朱苗勇. 现代冶金学(钢铁冶金卷)[M]. 北京:冶金工业出版社,2005
- [20]黄希祐. 钢铁冶金原理(第3版)[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.