

硼铁精矿的碳热还原动力学

王 广,薛庆国,沈颖峰,王静松[✉]

北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: wangjingsong@ustb.edu.cn

摘 要 为了揭示硼铁精矿的碳热还原机理,以高纯石墨为还原剂,进行硼铁精矿含碳球团等温还原实验,并采用积分法进行动力学分析.还原温度分别设定为1000、1050、1100、1150、1200、1250和1300℃.配碳量即C/O摩尔比=1.0.当还原度为 $0.1 < \alpha < 0.8$ 时,温度对活化能和速率控制环节有重要影响:还原温度 ≤ 1100 ℃时,平均活化能为 $202.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,还原反应的速率控制环节为碳的气化反应;还原温度 > 1100 ℃时,平均活化能为 $116.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为碳气化反应和FeO还原反应共同控制.当还原度 $\alpha \geq 0.8$ 时(还原温度 > 1100 ℃),可能的速率控制环节为碳原子在金属铁中的扩散.碳气化反应是含碳球团还原过程中主要速率控制环节,原因在于硼铁精矿中硼元素对碳气化反应具有较强烈的化学抑制作用.

关键词 铁精矿; 硼; 碳热还原; 还原动力学

分类号 TF556

Carbothermic reduction kinetics of boron-bearing iron concentrate

WANG Guang, XUE Qing-guo, SHEN Ying-feng, WANG Jing-song[✉]

State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: wangjingsong@ustb.edu.cn

ABSTRACT In order to deeply understand the carbothermic reduction mechanism of boron-bearing iron concentrate, the isothermal reduction of boron-bearing iron concentrate/carbon composite pellets was performed with high purity graphite as a reductant, and was kinetically analyzed by the integration method. The reduction temperature was set as 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 and 1300 °C, and the C/O molar ratio was 1.0. When the reduction degree ranged from 0.1 to 0.8, the reduction temperature had important effect on the apparent activation energy and rate controlling step. If the reduction temperature was not greater than 1100 °C, the average apparent activation energy was $202.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the rate controlling step was carbon gasification. But if the reduction temperature was higher than 1100 °C, the average apparent activation energy was $116.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the reduction rate was the mixed control of carbon gasification and FeO reduction reaction. When the reduction degree was not less than 0.8 (reduction temperature > 1100 °C), the reduction might be controlled by carbon diffusion in metallic iron. Carbon gasification is the main rate controlling step for the reduction of the composite pellet due to the intense chemical inhibition effect of boron in the boron-bearing iron concentrate on carbon gasification.

KEY WORDS iron concentrate; boron; carbothermic reduction; reduction kinetics

硼被称为“工业味精”,广泛应用于国民经济的多个领域^[1].我国传统的硼镁石矿(亦称白硼矿)资源已消耗殆尽,目前我国60%以上的硼矿及硼产品依赖进口.然而,辽宁地区拥有大量尚未利用的低品位硼铁

矿(亦称黑硼矿)资源,储量近2.8亿t,占我国硼矿总储量的58%,可以作为硼镁石矿的替代资源^[2].20世纪80年代以来,针对低品位硼铁矿及其经磁重选矿所得的硼铁精矿提出高炉法^[3-4]、直接还原—电炉熔

收稿日期:2015-05-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51274033,51504216);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-TP-16-019A1)

分^[5-6]、直接还原-磁选^[7]、含碳球团珠铁工艺^[8-9]等硼-铁分离流程,以实现硼和铁两种资源的高效利用。上述工艺中均涉及硼铁(精)矿还原动力学(煤基和气基)这一共同的科学问题,铁矿石还原过程动力学参数和速率控制环节的确定对还原机理的认识、数学模型的建立、反应条件的确定以及反应器的设计均具有重要意义。硼铁矿作为一种高镁贫硼复合铁矿,其还原过程有其特殊性。一直以来,对硼铁(精)矿还原过程的研究侧重于工艺层面,而对机理的研究很少。张显鹏和刘素兰^[10]进行 H_2 还原硼铁矿的动力学研究,发现矿石还原初期受界面化学反应控制,随还原反应过程进行产物层增厚,气体在产物层中的孔隙扩散为限制性步骤。但是,硼铁(精)矿的碳热还原动力学研究则鲜有公开报道。

铁矿含碳球团还原过程较为复杂,对还原速度限制环节的认识尚不统一,有的研究者认为碳的气化反应是速度限制环节,也有些研究者认为铁氧化物的还原是速度限制环节,不少关于速度限制环节的推断是根据反应活化能的数量级得出的,然而含碳球团还原

速度式的表达尚不统一,这就可能会对计算出的反应活化能数据带来误差^[11]。本文以硼铁精矿和高纯石墨为原料,进行 N_2 下的等温还原,采用积分法进行还原度数据的处理和活化能的求解^[12],该方法不依赖任何特定的动力学模型,可以求出任一还原度下的表观活化能,进而确定硼铁精矿碳热还原过程的速率控制环节并进行验证分析。

1 原料性能与研究方法

1.1 实验原料

实验采用产自丹东的某硼铁精矿粉为原料,成分如表 1 所示。利用 X 射线衍射研究硼铁精矿的物相组成,结果如图 1 所示。从图中可以看出,该矿粉中主要物相为磁铁矿(Fe_3O_4),其次含有少量的纤蛇纹石($Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$)和纤维硼镁石($Mg_2(OH)[B_2O_4(OH)]$)。矿粉的粒度组成如图 2 所示。从图中可以看出矿粉的粒度较细,98% 以上小于 0.074 mm。还原剂为高纯石墨粉(碳质量分数 99.9%),粒度为 100% 小于 0.074 mm。

表 1 硼铁精矿的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of the boron-bearing iron concentrate %

B_2O_3	TFe	MgO	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	P	S	烧损
6.90	47.20	19.20	5.32	0.15	18.90	0.34	0.020	0.16	4.97

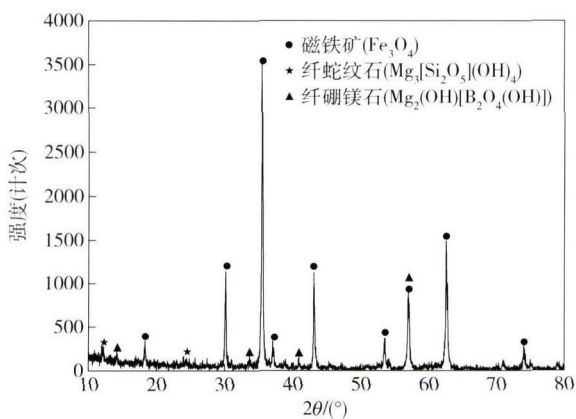


图 1 硼铁精矿的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of the boron-bearing iron concentrate

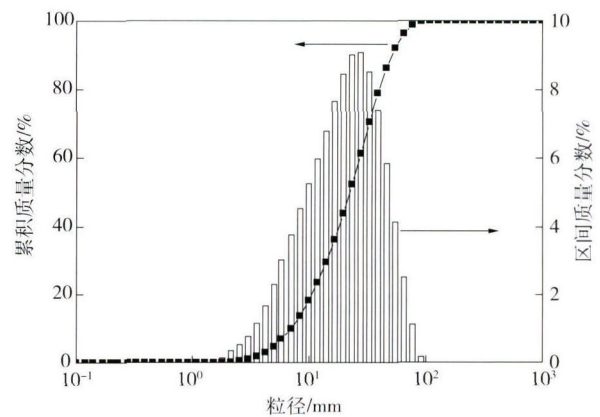


图 2 硼铁精矿粒度组成

Fig. 2 Particle size distribution of the boron-bearing iron concentrate

1.2 实验方法

首先将硼铁精矿在 800 °C 下进行焙烧处理,时间为 2 h, N_2 气氛 ($5 L \cdot min^{-1}$),以脱除烧损物质,以消除矿石烧损对还原度计算的影响。焙烧和冷却过程中矿粉在 N_2 保护下不被氧化,即焙烧后矿粉中 TFe 质量分数为 50.08%,FeO 质量分数为 20.03%。焙烧矿粉的热重曲线如图 3 所示。结果表明,一直加热到 1100 °C,焙烧后的矿粉几乎没有任何烧失。石墨粉的热分析表明 N_2 气氛下其烧损量很小,可以忽略不计。将硼铁精

矿和高纯石墨粉按 C/O = 1.0 (摩尔比)进行配料,混合料经手工混匀后用于还原实验。

等温还原实验:取适量混合料(1.6 g)置于钢模中,用手扳式制样机压制成一定尺寸($\phi 9 mm \times 10 mm$)、致密度的柱状团块,压球压力为 15 MPa。将球团放入刚玉坩埚中,再将刚玉坩埚装入 Fe-Cr-Al 丝编制的吊篮中,还原时迅速将球团放入恒定在预定温度的竖式管炉中并挂在位于高炉温上方的梅特勒电子天平下部的吊钩上,同时确保球团位于恒温区内。保护

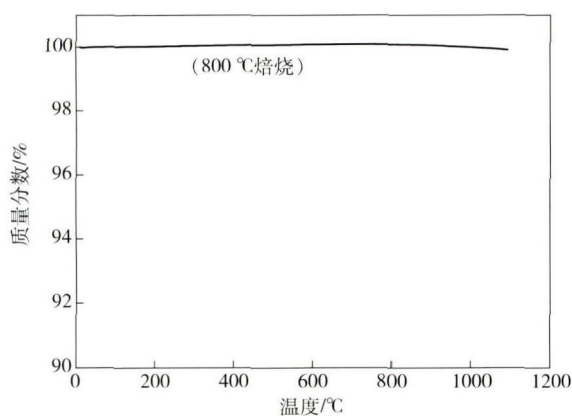


图3 焙烧硼铁精矿的热重曲线

Fig. 3 TG curve of the roasted boron-bearing iron concentrate

气氛为高纯 N_2 , 流量为 $4 L \cdot min^{-1}$. 实验装置如图 4 所示.

非等温热重分析: 为了确定适宜的等温还原温度, 在高温综合热分析(TA Q600)中进行了非等温热重分析. 将适量(矿+石墨)粉混合料($\sim 20 mg$)放入刚玉坩埚中, 以一定升温速率升至预定温度. 保护气氛为高纯 N_2 , 流量为 $100 mL \cdot min^{-1}$. 升温速率为 5 、 10 、 15 和 $20 ^\circ C \cdot min^{-1}$, 终点温度 $1300 ^\circ C$.

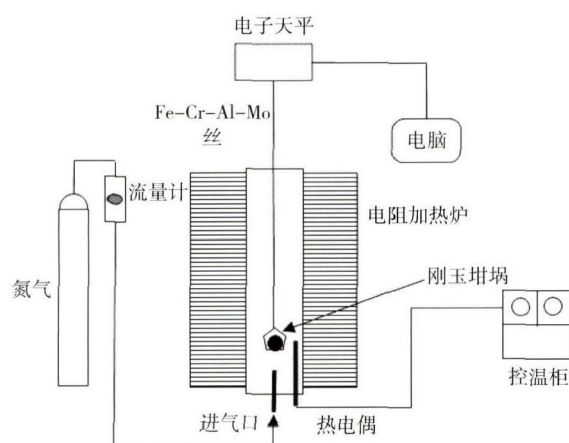


图4 等温还原实验装置示意图

Fig. 4 Schematic illustration of the experimental apparatus

假设还原过程中气体产物均为 CO , 球团(或混合料)的还原度计算公式如下:

$$\alpha = \frac{t \text{ 时刻失重量}}{\text{理论最大失重量}} = \frac{\Delta m}{m_o + m_c} \quad (1)$$

式中: α 为还原度; Δm 为从开始还原到某一时刻 t (或温度) 球团失去的质量 g ; m_o 为还原前铁氧化物中氧原子的质量 g ; m_c 为还原前石墨粉中碳的质量 g .

2 实验结果

2.1 还原温度的选择

不同升温速率下的热重曲线和微分热重曲线分别如图 5 和图 6 所示. 随着升温速率的增加, 达到某一

温度的时间越短, 则该温度下的还原度就越低. 终点时 ($1300 ^\circ C$ 左右) 的还原度基本相同, 且此时还原度基本不再发生变化; 升温速率越低, 起始还原温度越低. 5 、 10 、 15 和 $20 ^\circ C \cdot min^{-1}$ 时的起始还原温度分别为 992 、 1007 、 1018 和 $1029 ^\circ C$. 由微分热重曲线可知, 还原过程大致经历了还原开始阶段的加速反应 \rightarrow 较大温度区间的加速还原 \rightarrow 较大温度区间的减速还原 \rightarrow 还原反应趋于平缓至结束四个主要反应阶段. 5 、 10 、 15 和 $20 ^\circ C \cdot min^{-1}$ 时还原反应的峰值温度分别为 1041 、 1063 、 1076 和 $1088 ^\circ C$, 表明还原温度在 $1100 ^\circ C$ 以上足以保证球团较高速率的还原.

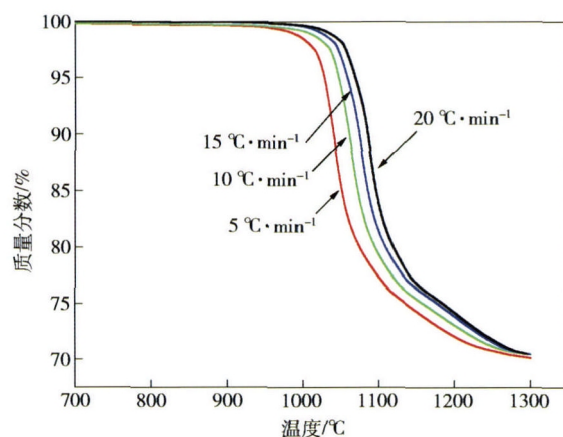


图5 硼铁精矿-高纯石墨混合物不同升温速率下的热重曲线

Fig. 5 TG curves of the boron-bearing iron concentrate/graphite at different heating rates

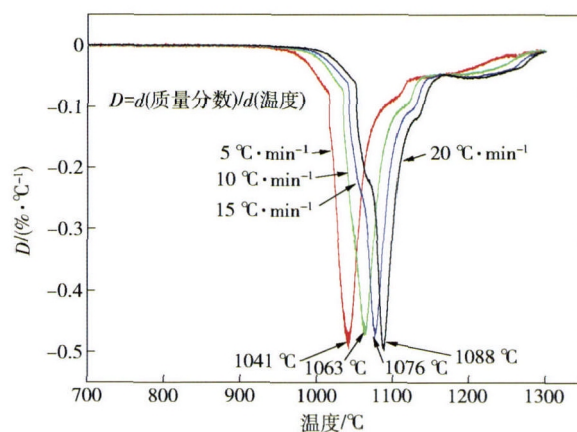


图6 硼铁精矿-高纯石墨混合物不同升温速率下的微分热重曲线

Fig. 6 DTG curves of the boron-bearing iron concentrate/graphite at different heating rates

依据热重分析结果, 确定等温还原的温度为 1000 、 1050 、 1100 、 1150 、 1200 、 1250 和 $1300 ^\circ C$, 还原时间不做具体限定, 以球团基本不再失重时为还原终点.

2.2 等温还原行为

不同温度下硼铁精矿/石墨球团的还原度曲线如

图 7 所示. 从图中可以看出: 温度对还原速率有明显的影响, 1000 °C 时还原速率较慢, 随着温度的增加, 还原速率增加的幅度减小; 对于较低温度下的还原, 如 1000 °C 和 1050 °C, 随着还原时间的增加, 还原度增加, 当到达一定的还原度后, 还原速率明显增加, 这可能是由于还原产生的金属铁催化了还原反应, 导致还原速率陡增. 随着温度的增加, 金属催化的影响程度降低. 可见还原过程的机理随着还原反应的进行发生了变化, 这给动力学模型的选择带来一定的困难.

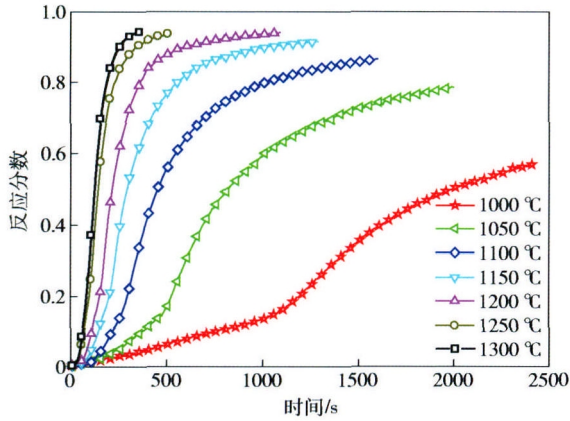


图 7 不同温度下含碳球团的还原度曲线

Fig. 7 Reduction curves of the composite pellets at different temperatures

3 还原过程动力学分析

3.1 活化能计算

还原速率与温度和还原度 α 的关系可以由如下公式表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha). \quad (2)$$

式中: t 为时间, s; k 为反应速率常数, s^{-1} ; $f(\alpha)$ 为反应机理函数的微分形式; $\frac{d\alpha}{dt}$ 为反应速率.

反应速率常数 k 是温度的函数, 其与温度的关系式可由 Arrhenius 公式表示:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3)$$

式中: k 为反应速率常数; A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为反应的表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为热力学温度, K.

将式 (3) 带入式 (2) 进行移项和积分处理, 可得

$$\int dt = \frac{1}{A \exp(-E_a/RT)} \int d\alpha / f(\alpha). \quad (4)$$

对于一个确定的还原度数值 α , 可以得到

$$t_\alpha = \frac{\text{Constant}}{A} \exp(E_a/RT). \quad (5)$$

式中 t_α 为当还原度为 α 时所需的还原时间.

对式 (5) 进行取自然对数处理, 可得

$$\ln t_\alpha = \ln \frac{\text{Constant}}{A} + \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

$\ln t_\alpha$ 与 $1/T$ 呈直线关系, 将还原温度和不同温度下某一 α 时的 t_α 数据经处理后带入式 (6), 将 $\ln t_\alpha$ 与 $1/T$ 进行线性拟合, 结果如图 8 所示. 根据斜率即可得表观活化能 E_a 的数值. 根据图示结果可知: 在某些还原度下, 特别是还原度较低时, 在全温度范围内难以获得线性度较好的直线, 需分成两段分别进行线性拟合; 当还原度较高时 ($\alpha = 0.8, 0.9$), $\ln t_\alpha$ 与 $1/T$ 在全温度范围内几乎呈直线关系.

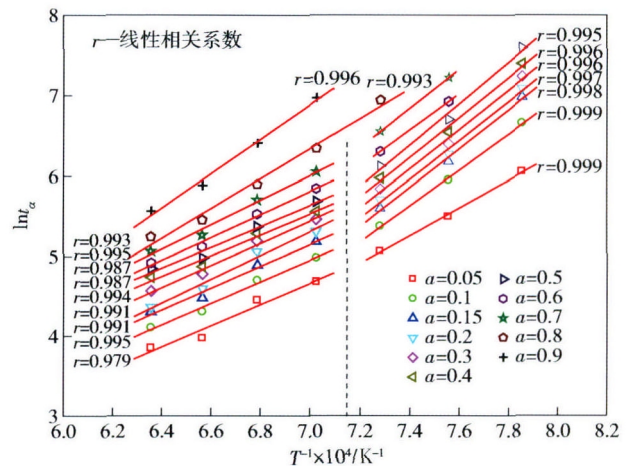


图 8 $\ln t_\alpha$ 与 $1/T$ 间的线性拟合

Fig. 8 Linear fitting curves of $\ln t_\alpha$ to $1/T$

活化能的计算结果如表 2 所示. 可以看出, 还原过程中反应的活化能随着温度和还原度的变化而变化, 变化范围为 $108.5 \sim 214.1 kJ \cdot mol^{-1}$. 根据活化能的数值, 可以将还原反应分为三个阶段: (1) 还原反应的起始阶段 (即 $\alpha \leq 0.1$), 反应尚不稳定, 暂不考虑该阶段的活化能; (2) 还原反应快速进行阶段 (即 $0.1 < \alpha < 0.8$), 以 1100 °C 为界线, 低温下还原反应的活化能高于高温下的活化能, 低温下的平均活化能为 $202.6 kJ \cdot mol^{-1}$, 高温下的平均活化能为 $116.7 kJ \cdot mol^{-1}$; (3) 还原反应后期 (即 $\alpha \geq 0.8$), 此时还原反应已经接近稳定, 磁铁矿颗粒已基本被还原成金属铁颗粒, 剩余的 FeO 主要是与脉石氧化物结合, 还原难度增加, 气固反应已基本不起作用.

3.2 速率控制环节的确定

国内外相关学者关于煤基还原活化能的实验方法和主要结论如表 3 所示. 从表中可以看出: 所用原料既有分析纯铁氧化物也有天然矿石, 但 TFe 品位均比较高, 粒度也比较细; 所用还原剂也多种多样, 粒度也均比较细; 反应物有粉末和球团两种形式, 球团的尺寸大部分比较小, 直径控制在 14 mm 以内; 反应温度范围适中, 最低 800 °C (仅当以反应性较好的烟煤做还原剂

表 2 表观活化能拟合计算结果
Table 2 Calculated apparent activation energy

还原度, α	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\leq 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表观活化能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	144.0	186.2	201.4	201.4	203.7	206.5	214.1	188.3	203.0	154.5	177.7
$\geq 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表观活化能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	110.3	112.3	113.8	124.1	115.9	108.5	108.7	118.9	126.8	154.5	177.7

表 3 文献中碳热还原反应活化能的测定结果及速率控制环节
Table 3 Review of the activation energy and rate controlling step of carbothermic reduction

作者	铁矿类型	还原剂	试样	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	E_a /($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	速率控制环节
Otsuka 和 Kuniti ^[13]	分析纯 Fe_2O_3 (-325 目)	电极石墨 (-325 目)	粉末	1050 ~ 1150	271.7 (还原度 = 0.2), 62.7 (还原度 = 0.6)	前期: 碳气化; 后期: FeO 还原
Rao ^[14]	分析纯 Fe_2O_3 (大部分 $< 1\text{ }\mu\text{m}$)	无定形碳 (-325 目)	球团 (8 ~ 13 mm)	850 ~ 1087	301	碳气化
Fruehan ^[15]	分析纯 Fe_2O_3 (-200 目)	半焦、煤、焦炭 (-200 目)	粉末、球团 (6 ~ 14 mm)	900 ~ 1200	293 ~ 334	碳气化
Srinivasan 和 Lahiri ^[16]	赤铁矿 (-300 目)	石墨 (-300 目)	球团 (12 mm)	925 ~ 1060	416.7 (还原度 = 0.2), 285.4 (还原度 = 0.6), 56.0 (还原度 = 0.8)	前期: 碳气化; 后期: FeO 还原
Abraham 和 Ghosh ^[17]	分析纯 Fe_2O_3 (-325 目)	石墨 (200 ~ 230 目)	球团、粉末	880 ~ 1042	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$: 295 (还原度), 305 (粉末); $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$: 140 (还原度), 230 (粉末)	碳气化
Seaton 等 ^[18]	赤铁矿、 磁铁矿	烟煤焦 (-325 目)	球团 (14 mm)	800 ~ 1200	磁铁矿: 158.8; 赤铁矿: 125.4 ~ 238.3	碳气化、 传热
De Carvalho 等 ^[19]	赤铁矿 (-270 目)	焦炭、煤 (-270 目)	球团 (15 mm)	900 ~ 1200	117、100	传热
Dey 等 ^[12]	赤铁矿 (180 ~ 300 目)	非焦煤 (180 ~ 300 目)	球团 (10 mm)	900 ~ 1050	30.3 ~ 44.2	—
杨学民等 ^[11]	迁安铁精矿 (200 ~ 325 目)	石墨 (200 ~ 325 目)	球团 (30 mm)	950 ~ 1200	227.7 294.14 391.26 ~ 411.37	碳气化 界面反应 气相扩散

时)、最高 1200 $^{\circ}\text{C}$ 过高的温度有可能导致杂质氧化物被还原;还原反应活化能的数值偏差较大,造球方式也会影响活化能的数值;不同的还原阶段,活化能的数值也不尽相同,低还原度时活化能高,高还原度时活化能偏低;还原过程速率控制环节主要有碳气化反应和 FeO 还原反应,部分学者认为传热也可能成为还原过程的速率控制环节,气化反应控速时活化能数值大,FeO 还原反应控速时活化能数值较小。

从上述结果可以看出:当活化能在 227.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上时,还原反应的速率控制环节为碳的气化反应,因为碳素气化反应的活化能即在 221.75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右^[20];当活化能在 62.7 ~ 56.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间时,还原反应的速率控制环节为 FeO 还原,因为 CO 还原 FeO 生成金属铁的反应的活化能为 69.45 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;本实验中球团尺寸较小,传热不应该构成速率控制环节。因此,综合考虑,在还原反应快速进行阶段(即 0.1 < α <

0.8),1100 $^{\circ}\text{C}$ 以前,还原反应的速率控制环节为碳的气化反应,1100 $^{\circ}\text{C}$ 以上时为碳气化反应和 FeO 还原反应共同控制。当还原度 $\alpha \geq 0.8$ 时(还原温度 > 1100 $^{\circ}\text{C}$),可能的速率控制环节为碳原子在金属铁中的扩散^[6]。

进一步采用综合热分析仪(TA Q600)考察硼铁精矿含碳球团中碳素的气化特性,即研究 MgO 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Fe_3O_4 以及 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 作为添加剂对碳素气化反应的影响,碳素选用高纯石墨,氧化物均为分析纯试剂。 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 是采用分析纯 MgO 和 B_2O_3 按照化学计量比配成混合料于 1450 $^{\circ}\text{C}$ 熔融 60 min 空冷制得的。所用原料的粒度均小于 200 目。反应气体 CO_2 的流量为 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,热分析仪升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

不同添加剂(质量分数 2%)对石墨气化反应率随温度变化的影响如图 9 所示。对图中曲线进行分析,可以得到气化反应过程的起始反应温度和反应峰值温

度如表4所示。可以明显看出不同氧化物对碳素气化反应的作用效果是不同的: SiO_2 、 MgO 、 B_2O_3 和 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 对气化反应起抑制作用,其中 B_2O_3 的抑制作用最大,可明显提高其气化反应开始温度,减缓反应速率,峰值温度也相应明显升高,反应结束时石墨仍有较多残留,

终点溶损率降低近30%, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 也起到较为明显的抑制作用; SiO_2 的抑制作用相对最小, MgO 处于中等水平,空白和添加 MgO 、 SiO_2 的样品起始反应温度基本相近,在990~1000℃范围内; Fe_3O_4 对气化反应起促进作用,可以降低气化反应开始温度。

表4 添加剂(质量分数2%)对石墨气化反应特征温度的影响

Table 4 Effect of additives (mass fraction 2%) on the characteristic temperature of graphite gasification

添加剂	无添加剂	Fe_3O_4	MgO	SiO_2	B_2O_3	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$
起始反应温度/℃	994.55	973.44	998.52	996.72	1189.64	1040.65
反应峰值温度/℃	1119.80	1114.95	1164.60	1124.51	1280.60	1260.08

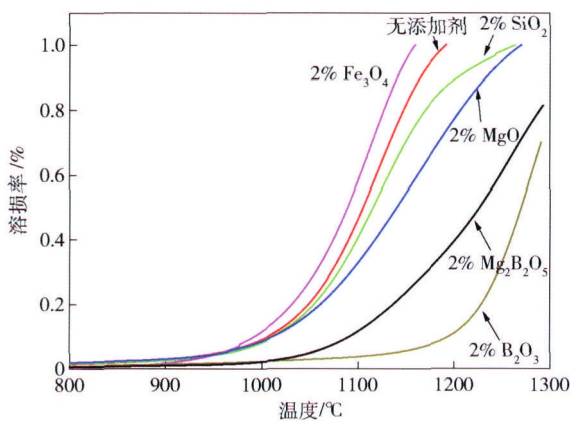


图9 添加剂对石墨气化反应的影响

Fig. 9 Effect of additives on the gasification of graphite

硼对碳气化反应的抑制机理可以从化学抑制和物理抑制两个方面分析^[21-22]。(1) 化学抑制: 由于氧化是得电子反应, 可以用原子贡献电子的能力来衡量其氧化反应活性的高低^[23]。在石墨中, 仅仅那些费米(Fermi)表面周围的电子才对氧化反应有贡献^[24]。硼替代表面碳原子时, 将降低这些表面活性位的高能量电子密度, 即硼是吸电子物质, 从而抑制碳的氧化。(2) 物理抑制: B_2O_3 的熔点为450℃, 沸点为2250℃, 具有较好的热稳定性, 加热熔化后会吸附在石墨微孔表层, 甚至形成一层玻璃层, 阻止二氧化碳气体向石墨内层扩散, 堵塞溶损反应赖以发生的碳活性位点, 从而抑制石墨的溶损反应。 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 熔点为1355℃^[25], 在实验温度范围内为固态, 其对气化反应亦表现较为强烈的抑制作用, 特别是较明显地提高气化反应起始温度, 表明它除了起到物理隔离作用外更重要的是减少碳原子与 CO_2 反应的活性位点(即化学抑制)。

MgO 为碱土金属氧化物, 理论上对气化反应有微弱的促进作用, 但在本实验条件下其起抑制作用。原因可能在于, 它主要是包裹在石墨颗粒表面, 起物理隔离的作用, 且其摩尔质量小, 配入的分子数相应较多, 起的隔离作用较充分。 SiO_2 本质上对气化反应起抑制作用, 在本研究中其主要是起物理隔离作用。铁的单

质和氧化物对气化反应起较明显的促进作用, 且随着铁氧化物价态的降低, 催化作用越来越明显^[26-28]。将 Fe_3O_4 加入石墨, 随着温度的升高, 其逐渐被还原成 FeO 和金属铁, 石墨的溶损速率相应增加。

综合考虑多种成分和因素对碳溶损速率的影响, 可知硼的化学抑制作用是最主要的影响因素, 最终导致硼铁精矿含碳球团中碳素溶损反应速率的降低, 并影响球团还原速率的提高。

4 结论

以高纯石墨为还原剂, 研究硼铁精矿含碳球团的等温还原行为, 并进行还原过程动力学分析, 主要结论如下:

(1) 温度对硼铁精矿含碳球团的还原速率有显著影响, 1000℃时还原速率较慢, 当温度大于1100℃时还原速率明显加快。

(2) 当还原度为 $0.1 < \alpha < 0.8$ 时: 还原温度 ≤ 1100 ℃时, 平均活化能为 $202.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 还原反应的速率控制环节为碳气化反应; 还原温度 > 1100 ℃时, 平均活化能为 $116.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为碳气化反应和 CO 还原 FeO 界面化学反应混合控速。当还原度 $\alpha \geq 0.8$ 时(还原温度 > 1100 ℃), 可能的速率控制环节为碳原子在金属铁中的扩散。

(3) 硼铁精矿中硼元素会减少碳原子与 CO_2 反应的活性位点, 从而对碳气化反应产生强烈的抑制作用, 使得碳气化成为硼铁精矿碳热还原过程的主要速率控制环节。

参 考 文 献

- [1] Quan Y. *Boron and Boron Product Research and Development*. Dalian: Dalian University of Technology Press, 2008
(全跃. 硼及硼产品研究与进展. 大连: 大连理工大学出版社, 2008)
- [2] Zhang X P, Lang J F, Cui C M, et al. Comprehensive utilization of low grade ludwigite ore with blast furnace smelting. *Iron Steel*, 1995, 30(12): 9
(张显鹏, 郎建峰, 崔传孟, 等. 低品位硼铁矿在高炉冶炼过程

- 中的综合利用. 钢铁, 1995, 30(12): 9
- [3] Zhang X P, Liu S L, Cui C M. Study on test of separated procedure of iron and boron in ludwigite ore by blast furnace. *Ind Miner Process*, 1997(4): 20
(张显鹏, 刘素兰, 崔传孟. 硼铁矿高炉铁硼分离工艺试验研究. 化工矿物与加工, 1997(4): 20)
- [4] Cui C M, Liu S L, Zhang G F, et al. Research on extraction of boron from ludwigite in blast furnace. *Min Metall*, 1998, 7(4): 51
(崔传孟, 刘素兰, 张国藩, 等. 硼铁矿高炉法提硼研究. 矿冶, 1998, 7(4): 51)
- [5] Li Z N, Chu M S, Wang Z C, et al. New technology of boron and iron separation from Fengcheng boron-bearing iron concentrate // *Proceedings of China Iron & Steel Annual Meeting*. Beijing, 2009: 432
(李壮年, 储满生, 王兆才, 等. 凤城含硼铁精矿硼铁分离新工艺 // 中国钢铁年会论文集. 北京, 2009: 432)
- [6] Wang G, Xue Q G, She X F, et al. Carbothermal reduction of boron-bearing iron concentrate and melting separation of the reduced pellet. *ISIJ Int*, 2015, 55(4): 751
- [7] Zhang J L, Cai H T. Enrichment of boron in low-grade paigeite. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2009, 31(1): 36
(张建良, 蔡海涛. 低品位硼铁矿中硼的富集. 北京科技大学学报, 2009, 31(1): 36)
- [8] Wang G, Wang J S, Ding Y G, et al. New separation method of boron and iron from ludwigite based on carbon bearing pellet reduction and melting technology. *ISIJ Int*, 2012, 52(1): 45
- [9] Wang G, Ding Y G, Wang J S, et al. Effect of carbon species on the reduction and melting behavior of boron-bearing iron concentrate/carbon composite pellets. *Int J Miner Metall Mater*, 2013, 20(6): 522
- [10] Zhang X P, Liu S L. Reduction kinetics of ludwigite ores. *J Northeast Univ Technol*, 1993, 14(1): 28
(张显鹏, 刘素兰. 硼铁矿石固相还原动力学. 东北工学院学报, 1993, 14(1): 28)
- [11] Yang X M, Guo Z C, Wang D G, et al. Research on the reduction mechanism of iron ore pellets containing graphite. *Eng Chem Metall*, 1995, 16(2): 118
(杨学民, 郭占成, 王大光, 等. 含碳球团还原机理研究. 化工冶金, 1995, 16(2): 118)
- [12] Dey S K, Jana B, Basumallik A. Kinetics and reduction characteristics of hematite-noncoking coal mixed pellets under nitrogen gas atmosphere. *ISIJ Int*, 1993, 33(7): 735
- [13] Otsuka K, Kunii D. Reduction of powdery ferric oxide mixed with graphite particles. *J Chem Eng Jpn*, 1969, 2(1): 46
- [14] Rao Y K. The kinetics of reduction of hematite by carbon. *Metall Trans*, 1971, 2(5): 1439
- [15] Fruehan R J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. *Metall Trans B*, 1977, 8(1): 279
- [16] Srinivasan N S, Lahiri A K. Studies on the reduction of hematite by carbon. *Metall Trans B*, 1977, 8(1): 175
- [17] Abraham M C, Ghosh A. Kinetics of reduction of iron oxide by carbon. *Ironmaking Steelmaking*, 1979, 6(1): 14
- [18] Seaton C E, Foster J S, Velasco J. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. *Trans Iron Steel Inst Jpn*, 1983, 23(6): 490
- [19] De Carvalho R J, Quariguasi Netto P G, D'abreu J C. Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore and carbon. *Can Metall Q*, 1994, 33(3): 217
- [20] Sun S, Lu W K. A theoretical investigation of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in an ore/coal composite. *ISIJ Int*, 1999, 39(2): 123
- [21] Xu W. *Study on the Passivation of Coke and Its Mechanism* [Dissertation]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2008
(徐伟. 焦炭钝化及其机理研究[学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2008)
- [22] Ouyang D G. Current situation and trend of development in coke passivator. *WISCO Technol*, 2007, 45(4): 43
(欧阳德刚. 焦炭钝化添加剂的研究现状与发展趋势. 钢铁技术, 2007, 45(4): 43)
- [23] Ma X, Wang Q, Chen L Q, et al. Semi-empirical studies on electronic structures of a boron-doped graphene layer-implications on the oxidation mechanism. *Carbon*, 1997, 35(10-11): 1517
- [24] Wentzcovitch R M, Cohen M L, Louie S G, et al. σ -states contribution to the conductivity of BC_3 . *Solid State Commun*, 1988, 67(5): 515
- [25] Verein Deutscher Eisenhüttenleute. *Slag Atlas*. 2nd Ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995
- [26] Du H G, Yang J H. Catalysis of metallurgical coke solution loss reaction by minerals. *Ironmaking*, 2002, 21(4): 22
(杜鹤桂, 杨俊和. 矿物质对高炉焦炭溶损反应的催化作用. 炼铁, 2002, 21(4): 22)
- [27] Turkdogan E T, Vinters J V. Catalytic oxidation of carbon. *Carbon*, 1972, 10(1): 97
- [28] Yang J H, Feng A Z, Du H G. Relation between mineral catalytic index (MCI) and reactivity of coke. *Iron Steel*, 2001, 36(6): 5
(杨俊和, 冯安祖, 杜鹤桂. 矿物质催化指数与焦炭反应性关系. 钢铁, 2001, 36(6): 5)