

磁化焙烧冷却过程中磁铁矿氧化动力学

孙永升, 曹越, 韩跃新, 李艳军

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 针对磁化焙烧冷却过程开展了研究, 考察了磁铁矿氧化反应分数和反应速率的变化规律, 并采用模型匹配法进行了氧化动力学分析. 结果表明: 磁化焙烧冷却过程中, 氧化温度对反应分数和反应速率均有着显著的影响; 相同氧化时间下, 反应分数和反应速率随氧化温度的升高而增加; 不同氧化温度下, 反应分数和反应速率随反应时间变化呈现出相同的变化规律; 磁铁矿氧化过程动力学机理函数为 $n=4$ 的 Avrami-Erofee 方程, 氧化反应的表现活化能为 $135.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子为 $6.19 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$.

关 键 词: 磁化焙烧; 等温氧化; 反应分数; 反应速率; 动力学

中图分类号: TD 951

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)12-1759-05

Oxidation Kinetics of Magnetite During the Cooling Process of Magnetization Roasting

SUN Yong-sheng, CAO Yue, HAN Yue-xin, LI Yan-jun

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SUN Yong-sheng, E-mail: neusunyongsheng@163.com)

Abstract: The cooling process of magnetization roasting has been investigated. The variation of magnetite oxidation reaction fraction and rate was observed, and the oxidation kinetics was analyzed using model matching method. The results indicated that oxidation temperature had a significant effect on the reaction fraction and rate. At the same oxidation time, the reaction fraction and rate increased as temperature increasing. The curves of reaction fraction and rate under different temperatures presented the similar variation with increasing reaction time. The mechanism function of isothermal oxidation of magnetite was determined to be Avrami-Erofee equation with $n=4$. The apparent activation energy and pre-exponential factor were $135.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $6.19 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$, respectively.

Key words: magnetization roasting; isothermal oxidation; reaction fraction; reaction rate; kinetics

近年来,我国钢铁工业的飞速发展导致对铁矿石的需求迅速增加,国产铁矿石难以满足钢铁工业的巨大需求,不得不大量进口,2017年铁矿石对外依存度高达89%。铁矿资源过度依赖进口,严重制约着我国钢铁工业的发展^[1]。我国铁矿资源储量丰富,但品位低、组成复杂、嵌布粒度微细,难选铁矿所占比例较高,其中菱铁矿、褐铁矿、鲕状赤铁矿等典型复杂难选铁矿石储量高达200亿t,尚未大规模工业化利用。因此,加强我国

复杂难选铁矿资源的高效开发利用具有重要意义。科技工作者围绕难选铁矿的开发利用进行了大量的研究工作^[2-4]。其中,磁化焙烧技术是处理复杂难选铁矿最为有效的方法之一。目前,难选铁矿的磁化焙烧研究主要集中在磁化焙烧工艺优化和磁化还原机理探究。

高温焙烧产物的冷却是磁化焙烧技术中重要的环节之一,在冷却过程中焙烧产物将发生氧化和相变反应,因此不同的冷却方式对焙烧产品的

收稿日期: 2017-08-29

基金项目: 霍英东教育基金会资助项目(161045); 国家自然科学基金资助项目(51674064); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N160104007)。

作者简介: 孙永升(1986-),男,山东济南人,东北大学副教授,博士; 韩跃新(1961-),男,内蒙古赤峰人,东北大学教授,博士生导师; 李艳军(1972-),男,内蒙古赤峰人,东北大学教授,博士生导师。

质量会产生影响. 目前,磁化焙烧工业生产和试验研究过程中普遍采用水冷工艺对焙烧产物进行冷却. 但是水冷方法不仅消耗大量的水资源,而且余热难以有效回收. 相关科研人员研究了空气冷却工艺对磁化焙烧产物分选指标的影响,发现焙烧矿在 300 ℃ 温度以下,在空气中快速冷却也可获得良好指标^[5-6],表明采用空气冷却方法对焙烧产物进行冷却是可行的. 然而,人们针对磁化焙烧产物空气冷却仅开展了探索性试验,并未进行深入系统的研究,尤其是冷却过程中磁铁矿的氧化过程机理. 查明焙烧产物空气冷却过程中磁铁矿氧化规律对于新型冷却工艺和设备的研发、冷却过程余热回收具有重要的指导意义. 基于上述分析,本文针对磁化焙烧产物空气冷却过程等温氧化动力学开展研究,分析了温度和时间对磁铁矿氧化过程的影响规律,确定了氧化过程的动力学方程,计算获得了相应的动力学参数.

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验中所使用的赤铁矿取自海南省,采用两段破碎流程将矿样破碎,棒磨至 - 74 μm,经两次摇床分选制得赤铁矿单矿物. 赤铁矿单矿物 X 射线衍射和化学成分分析结果见图 1 和表 1. 由结果可知,赤铁矿单矿物全铁品位为 67. 65%,铁主要以赤铁矿的形式存在,经计算赤铁矿的纯度达

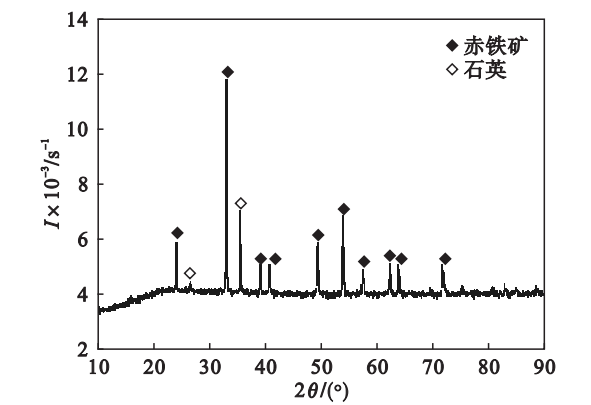


图 1 赤铁矿单矿物 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of hematite

表 1 赤铁矿单矿物化学成分(质量分数)							
Table 1 Chemical composition of hematite							
(mass fraction)							
TFe	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	P
67. 65	0. 33	0. 55	0. 16	3. 89	0. 94	0. 021	0. 057

到 96. 3%. 试验所用还原气体为 CO,保护气体为 N₂,气氛调节气体为 CO₂,纯度均为 99. 99%,冷却气体为瓶装压缩空气.

1.2 研究方法

焙烧及冷却试验在自行组建的铁矿磁化焙烧试验系统中完成,如图 2 所示. 试验过程为:称取 5. 00 g 赤铁矿单矿物置于石英管中;在 400 mL/min 流量下通入 N₂ 以排出石英管中的空气,将管式炉升温至 600 ℃ 并保持恒温;关闭 N₂,同时开始通入还原气体对赤铁矿样品进行还原焙烧 6 min,还原气体为 CO 和 CO₂ 组成的混合气体,CO 的体积分数为 30%,总流量为 400 mL/min;还原焙烧完成后,将气体切换为 400 mL/min 的 N₂,并把炉温降至设定的温度后保持恒温;关闭 N₂,同时通入 400 mL/min 的空气对磁化焙烧产物进行氧化;氧化试验完成后样品在 N₂ 气氛中冷却至室温. 试验结束后,对冷却样品进行称重并记录. 磁铁矿氧化反应分数根据样品的质量变化进行计算,公式为

$$\alpha_t = \frac{m_t - m_m}{m_o - m_m} \quad (1)$$

式中: α_t 为氧化 t min 时的反应分数; m_t 为氧化 t min 时样品的质量,g; m_m 为赤铁矿单矿物全部还原为磁铁矿时样品的质量,g; m_o 为试验样品的初始质量,g. 磁铁矿氧化反应速率计算公式为

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (2)$$

式中: r 为反应速率, min⁻¹; $d\alpha$ 为反应分数的微变; dt 为反应时间的微变, min; $G(\alpha)$ 为反应机理函数微分形式; $k(T)$ 为反应速率常数, min⁻¹.

Vyazovkin 等^[7]对化学反应动力学数据计算进行了概括,指出积分法最适合等温条件下反应动力学的解析. 因此,本文采用积分法对磁化焙烧冷却过程中磁铁矿氧化动力学进行分析. 积分法表达式如下:

$$G(\alpha) \int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \int_0^t k(T) dt = k(T)t \quad (3)$$

式中: $G(\alpha)$ 为反应机理函数积分形式; t 为反应时间, min. 由式(3)可知,将 $G(\alpha)$ 与反应时间作图,并进行线性拟合,线性程度最高的 $G(\alpha)$ 即为最佳机理函数,拟合直线的斜率即为反应速率常数. 迄今为止,众多学者建立了许多不同的机理函数用于描述化学反应,本文选用 30 种常用的动力学机理函数对数据进行分析^[8-13].

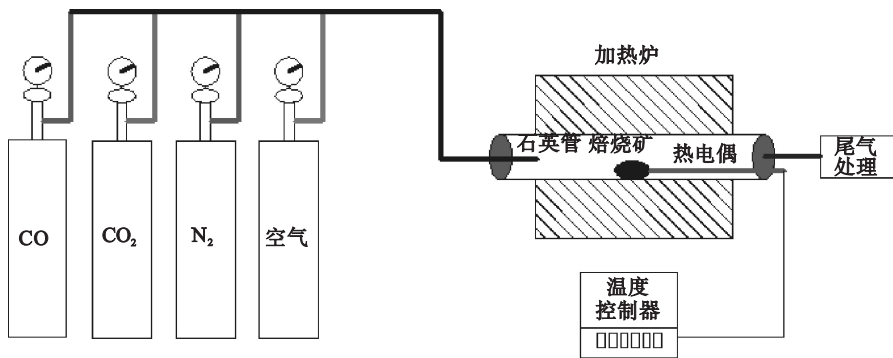


图 2 铁矿磁化焙烧试验系统
Fig. 2 Experimental system of magnetization roasting

2 试验结果

不同氧化温度下磁铁矿氧化反应分数如图 3 所示. 由图 3 可知,反应分数随反应时间呈现出相同的变化规律. 随着反应时间的增加,反应分数先快速增加而后逐渐趋于稳定. 例如,在氧化温度为 200 ℃ 条件下,当反应时间从 2 min 增加至 8 min 时,磁铁矿氧化反应分数由 0.07 迅速增加至 0.139,反应时间继续增加至 25 min 时,反应分数缓慢增加至 0.145.

同时,可发现氧化温度对反应分数影响显著. 相同氧化时间下,反应分数随着氧化温度升高而增减. 氧化温度由 200 ℃ 升高至 230 ℃ 时,氧化时间 4 min 时的反应分数从 0.115 增加到 0.170.

此外,随着氧化温度升高,反应分数趋于稳定所需时间和稳定阶段反应分数均明显增加. 例如,氧化温度 200 ℃ 时,反应达到平衡需要 8 min,反应分数为 0.139;而 230 ℃ 反应达到平衡则需 13 min,反应分数为 0.252. 上述结果表明,升高反应温度可以极大提高反应分数,促进磁铁矿的氧

化程度. 因此,在磁化焙烧产物冷却过程中,空气冷却阶段起始温度需要精准控制,以免造成磁铁矿过度氧化.

通过对反应分数曲线求导,得出不同氧化温度下的反应速率曲线,如图 4 所示. 由图 4 可知,当通入空气对磁化焙烧产物进行氧化时,随着氧化时间的延长,磁铁矿氧化反应速率呈现出迅速升高,之后显著下降,而后逐渐趋近于 0 的变化规律. 这是由于磁铁矿氧化过程遵循未反应核模型,颗粒表面磁铁矿首先与空气中 O₂ 接触发生氧化反应生成 Fe₂O₃ 产物层;之后空气中 O₂ 通过扩散作用穿过 Fe₂O₃ 层到达颗粒内部,将颗粒内部磁铁矿氧化为 Fe₂O₃;随着 Fe₂O₃ 层厚度和致密程度增加,扩散至颗粒内部 O₂ 阻力逐渐增大,直至难以进入颗粒内部.

同时,还可发现相同时间下,反应速率呈现出随着温度升高而增加的趋势. 例如,当氧化时间为 2 min 时,反应速率由 200 ℃ 时的 0.035 min⁻¹ 增加到 230 ℃ 时的 0.05 min⁻¹. 说明氧化温度对氧化反应的影响较大,升高反应温度可以提高磁铁矿转化为 Fe₂O₃ 的速率.

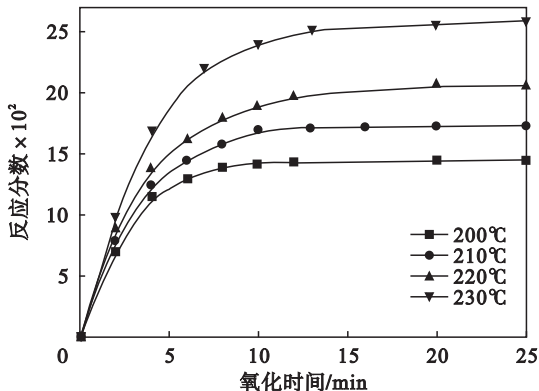


图 3 不同温度下反应分数曲线
Fig. 3 Curves of reaction fraction under different temperatures

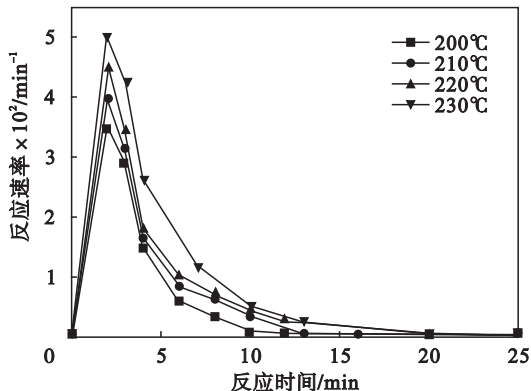


图 4 不同温度下反应速率曲线
Fig. 4 Curves of the reaction rate under different temperatures

3 动力学分析

3.1 机理函数确定

依据图 3 氧化反应分数曲线可知,随时间延长,反应分数可分为前期明显增加和后期平衡稳定两个阶段.在稳定阶段,可认为磁铁矿与氧气不再发生反应.因此,本文选取磁铁矿氧化反应发生阶段的数据进行动力学研究.采用前文所述积分法对不同温度下反应分数试验数据进行解析,发现 $n = 4$ 的 Avrami - Erofeev 方程 $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^4$ 线性关系最佳,拟合曲线如图 5 所示,相应的反应速率常数及相关系数如表 2 所示.由图 5 中拟合曲线和表 2 中相关系数可见,在不同温度条件下, $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^4$ 与反应时间均呈现出良好的线性关系,相关系数均在 0.988 以上.因此,确定磁化焙烧冷却过程中磁铁矿氧化反应的机理函数为 $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^4$,

表明磁铁矿氧化过程受随机成核和随后生长机理控制.此外,随着氧化温度升高,反应速率常数呈现出增加趋势.例如,当氧化温度由 200 ℃ 升高到 230 ℃ 时,反应速率常数从 7.95×10^{-5} 增加到 6.60×10^{-4} .

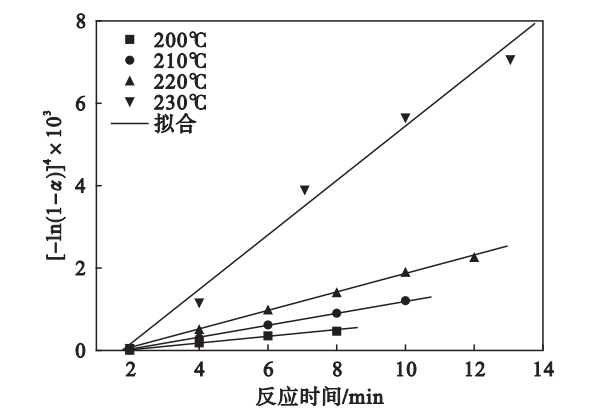


图 5 $G(\alpha)$ 随时间变化线性拟合曲线
Fig. 5 Linear fitting of $G(\alpha)$ versus time

表 2 磁铁矿氧化反应机理函数及速率常数
Table 2 Mechanism function and reaction rates of magnetite oxidation

温度/℃	时间/min	反应分数	机理函数	速率常数/ min^{-1}	相关系数
200	2 ~ 8	0.070 ~ 0.150	$G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^4$	7.95×10^{-5}	0.992
210	2 ~ 10	0.079 ~ 0.170		1.44×10^{-4}	0.998
220	2 ~ 12	0.089 ~ 0.196		2.38×10^{-4}	0.997
230	2 ~ 13	0.100 ~ 0.252		6.60×10^{-4}	0.988

3.2 动力学参数求解

基于 Arrhenius 公式,反应速率常数与反应温度之间的关系如式(4)所示:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right). \tag{4}$$

式中: A 为指前因子, min^{-1} ; T 为反应温度, K ; E 为反应的表观活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 对式(4)两边取对数可得

$$\ln k(T) = -\frac{E}{RT} + \ln A. \tag{5}$$

由式(5)可知,将 $\ln k(T)$ 与 $1/T$ 进行线性拟合,通过拟合直线斜率和截距即可求得动力学参数表观活化能和指前因子.磁化焙烧冷却过程中磁铁矿氧化反应过程的 $k(T)$ 与 $1/T$ 线性拟合曲线如图 6 所示.由图 6 可知, $\ln k(T)$ 与 $1/T$ 两者之间具有良好的线性相关性,相关系数高达 0.992.根据回归直线的斜率和截距计算可得,磁化焙烧冷却过程中磁铁矿氧化的表观活化能为 $135.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子为 $6.19 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$.将动力学参数代入式(4)和式(2)可以获得磁铁

矿氧化反应动力学方程 $r = 1.55 \times 10^{10} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-3} \exp[-135\,200/(RT)]$.

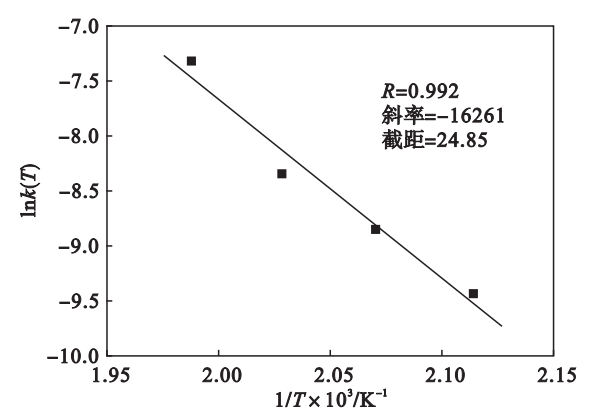


图 6 $k(T)$ 与 $1/T$ 线性拟合曲线
Fig. 6 Linear fitting of $k(T)$ versus $1/T$

4 结 论

1) 不同氧化温度下磁铁矿氧化反应分数随反应时间呈现出相同的变化趋势,即先迅速增加后趋于稳定.温度对磁铁矿氧化影响显著,随着温

度升高,磁铁矿氧化反应分数逐渐升高,且达到稳定阶段所需时间和稳定阶段的反应分数明显增加.

2) 磁铁矿氧化反应速率随着时间的延长而呈现出迅速升高,之后显著下降,最终趋近于 0 的变化规律. 相同反应时间下,反应速率随氧化温度的升高而增加,且温度越高反应速率达到 0 所需时间越长.

3) 磁化焙烧冷过程中,磁铁矿等温氧化的最佳反应机理函数为 $n = 4$ 的 Avrami – Erofeev 方程 $G(\alpha) = [- \ln(1 - \alpha)]^4$. 磁铁矿氧化过程的表观活化能和指前因子分别为 $135.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $6.19 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$.

参考文献：

[1] Wu J X, Yang J, Ma L W, et al. A system analysis of the development strategy of iron ore in China [J]. *Resources Policy*, 2016, 48 : 32 – 40.

[2] 朱庆山, 李洪钟. 难选铁矿流态化磁化焙烧研究进展与发展前景 [J]. 化工学报, 2014, 65 (7) : 2437 – 2442. (Zhu Qing-shan, Li Hong-zhong. Status quo and development prospect of magnetizing roasting via fluidized bed for low grade iron ore [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65 (7) : 2437 – 2442.)

[3] 刘杰, 周明顺, 翟立委, 等. 中国复杂难选铁矿的研究现状 [J]. 中国矿业, 2011, 20 (5) : 63 – 66. (Liu Jie, Zhou Ming-shun, Zhai Li-wei, et al. Present status of China’s complex refractory iron ore study [J]. *China Mining Magazine*, 2011, 20 (5) : 63 – 66.)

[4] Chun T J, Zhu D Q, Pan J. Simultaneously roasting and

magnetic separation to treat low grade siderite and hematite ores [J]. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 2015, 36 (4) : 223 – 226.

[5] 罗立群, 张泾生, 高远扬, 等. 菱铁矿干式冷却磁化焙烧技术研究 [J]. 金属矿山, 2004 (10) : 28 – 31. (Luo Li-qun, Zhang Jing-sheng, Gao Yuan-yang, et al. Research on dry cooling magnetic roasting technology for siderite ore [J]. *Metal Mine*, 2004 (10) : 28 – 31.)

[6] 宋海霞, 徐德龙, 酒少武, 等. 悬浮态磁化焙烧菱铁矿及冷却条件对产品的影响 [J]. 金属矿山, 2007 (1) : 52 – 54. (Song Hai-xia, Xu De-long, Jiu Shao-wu, et al. Siderite magnetization by suspension roasting and effect of cooling conditions on product [J]. *Metal Mine*, 2007 (1) : 52 – 54.)

[7] Vyazovkin S, Burnham A K, Criado J M, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520 : 1 – 19.

[8] Li P, Yu Q B, Qin Q, et al. Kinetics of CO₂/coal gasification in molten blast furnace slag [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 : 15872 – 15883.

[9] Li P, Yu Q B, Xie H Q, et al. CO₂ gasification rate analysis of Datong coal using slag granules as heat carrier for heat recovery from blast furnace slag by using a chemical reaction [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27 : 4810 – 4817.

[10] Su T T, Zhai Y C, Jiang H, et al. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 98 : 449 – 455.

[11] Perrenot B, Widmann G. TG and DSC kinetics of thermal decomposition and crystallization processes [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1991, 37 : 1785 – 1792.

[12] Galwey A K. Thermal decomposition of ionic solid [M]. Amsterdam : Elsevier, 1984.

[13] Tanaka H. Thermal analysis and kinetics of solid state reactions [J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 267 : 29 – 44.