

CO/CO₂ 气氛下赤铁矿向磁铁矿的流化床还原转变

余建文, 韩跃新, 高 鹏, 李艳军

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用纯矿物试验、等温还原法和微观结构分析法研究了赤铁矿向磁铁矿流化床还原转变行为及动力学。动力学研究表明,以 20% CO 和 80% CO₂ (质量分数)混合气体为还原流化剂、微型流化床为反应器,在还原温度为 773 ~ 873 K 时,赤铁矿向磁铁矿的选择性还原转化受磁铁矿晶核的形成和一维生长 A_{3/2} 模型控制,反应的表现活化能 ΔE_a 为 49.64 kJ/mol,指前因子 A 为 6.55 s⁻¹。BET 比表面分析及扫描电镜测试结果表明,新生磁铁矿晶核呈致密针状结构,且长度不一;随着反应的进行,针状结构晶核增多并聚集形成多孔状的磁铁矿颗粒。

关 键 词: 赤铁矿;悬浮磁化焙烧;磁铁矿;转变行为;反应动力学

中图分类号: O 643.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)02-0261-06

Reductive Transformation of Hematite to Magnetite with CO/CO₂ Under Fluidized Bed Conditions

YU Jian-wen, HAN Yue-xin, GAO Peng, LI Yan-jun

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HAN Yue-xin, E-mail: dongdafulong@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The reductive transformation behavior and kinetics of hematite to magnetite under fluidized bed conditions were studied by single mineral roasting test, isothermal reduction method and microstructure analysis. The results of reaction kinetics show that the selective reduction of hematite to magnetite with reductive fluidizing agent of 20wt% CO – 80wt% CO₂ in a micro-fluidized bed reactor at 773 – 873 K is controlled by formation of magnetite crystal nucleus and one-dimensional growth (A_{3/2} model), the apparent activation energy ΔE_a of the reaction is 49.64 kJ/mol and the pre-exponential factor A is 6.55 s⁻¹. The results of BET specific surface analysis and scanning electron microscopy measurement show that the fresh magnetite nucleus are dense needle-like structure with different lengths, and that as the reaction proceeds, the magnetite nucleus with the needle-like structure increases and aggregates to form porous magnetite particles.

Key words: hematite; fluidized magnetization roasting; magnetite; transformation behavior; reaction kinetics

我国有大量常规选矿方法难以利用的赤铁矿石资源,实现其利用可缓解铁矿石供应紧张的局面,提高我国铁矿石供应安全的保障程度。磁化焙烧是难选赤铁矿石开发利用的典型和有效方法^[1-5],尤其是悬浮焙烧传热传质效率高、焙烧能耗低,成为近年来的研究热点^[6-8]。目前,关于赤铁矿等难选铁矿石的悬浮磁化焙烧工艺优化研究

较多^[9-12],而对于赤铁矿悬浮态还原磁化转变行为机制及其动力学鲜有报道。鉴于此,本文以 20% CO – 80% CO₂ (质量分数)混合气体为还原流化剂、微型流化床为反应器,采用纯矿物试验、等温还原法和微观结构分析法研究了赤铁矿向磁铁矿的选择性还原转变行为规律及其动力学机制,以期丰富赤铁矿石悬浮磁化焙烧理论,为强化

收稿日期: 2017-09-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51734005,51674064,51674065); 中国博士后科学基金资助项目(2018M631812); 东北大学博士后科研基金资助项目(20180316)。

作者简介: 余建文(1988-),男,江西余干人,东北大学博士后研究人员; 韩跃新(1961-),男,内蒙古赤峰人,东北大学教授,博士生导师。

难选赤铁矿石的悬浮磁化焙烧过程提供理论支撑.

1 实验材料和实验方法

实验原料为赤铁矿单矿物,纯度为 93.48% (TFe 65.44%, SiO₂ 4.11%, 质量分数),另外含有少量的石英等杂质,其 XRD 图谱如图 1 所示,粒度范围为 75 ~ 100 μm. 实验所用还原流化剂为 CO 与 CO₂ 的混合气体,质量配比为 20:80,纯度为 99.99% .

图 2 为微型流化床磁化焙烧装置示意图. 探索实验表明,在还原温度为 773 ~ 873 K 的条件下,气体流量为 1 000 mL/min 时,赤铁矿颗粒群 (5 g) 在多孔 (孔径 φ15 μm) 石英板 (直径 φ25 mm) 上流化状态良好. 实验过程中,待温度升至设定值 (773, 798, 823, 848 或 873 K) 后通入流量为 1 000 mL/min 的 20% CO - 80% CO₂

(质量分数)混合气体并开始计时,待反应到预设时间后,关闭 CO/CO₂ 混合气体阀门,打开 N₂ 气体阀门 (流量为 1 000 mL/min),并停止加热. 待炉温在 N₂ 气氛下冷却至室温时,将不同焙烧条件下的焙烧矿研磨至 -0.075 μm,采用化学分析的方法测定焙烧矿中 FeO 的质量分数 w_{FeO} .

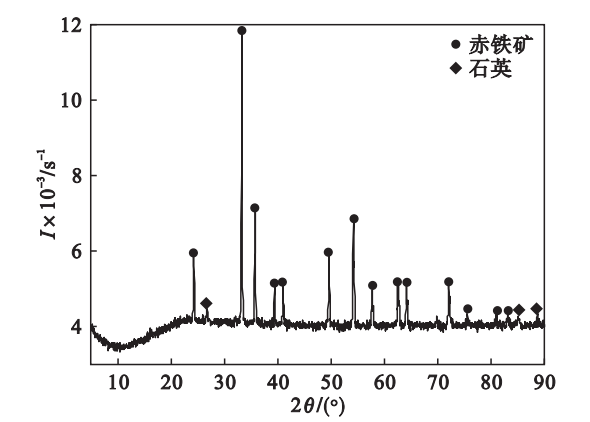


图 1 赤铁矿单矿物的 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD pattern of hematite ore

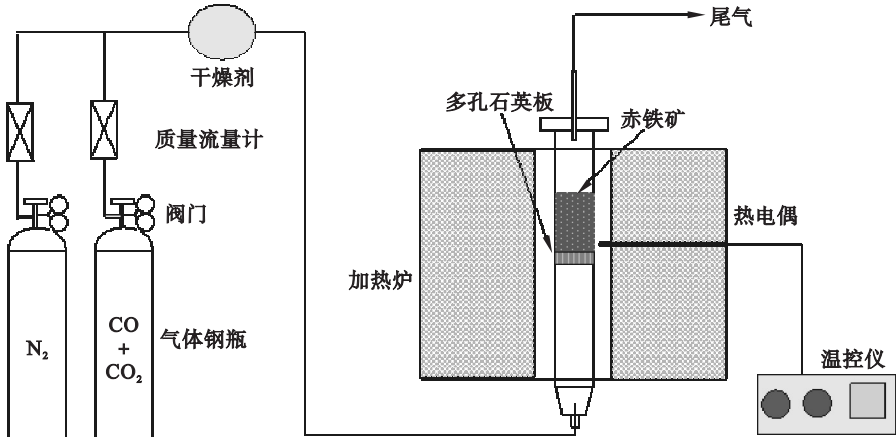
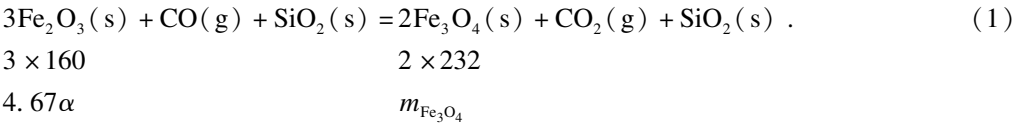


图 2 微型流化床磁化焙烧装置示意图
Fig. 2 Sketch of micro-fluidized bed magnetization roasting equipment

根据质量守恒定律,对于总质量为 5 g 的赤铁矿单矿物 (纯度 93.48%),赤铁矿 (Fe₂O₃) 的质量为 4.67 g,杂质石英 (SiO₂) 的质量为 0.33 g.



2 结果与讨论

2.1 动力学模型及参数

图 3 为不同还原温度条件下赤铁矿向磁铁矿的还原转化率及反应速率随时间变化曲线。可以看出：在温度 773 ~ 873 K 的范围内，赤铁矿向磁

铁矿还原转变的转化率曲线呈现明显的“S”形，并且随着温度的升高，曲线越来越陡，这表明随着反应温度的提高，赤铁矿向磁铁矿完全转化的时间缩短；赤铁矿向磁铁矿还原转变的反应速率曲线呈现倒 V 形，随着反应温度的提高，反应速率的最大值增加，且达到最大反应速率的时间缩短。

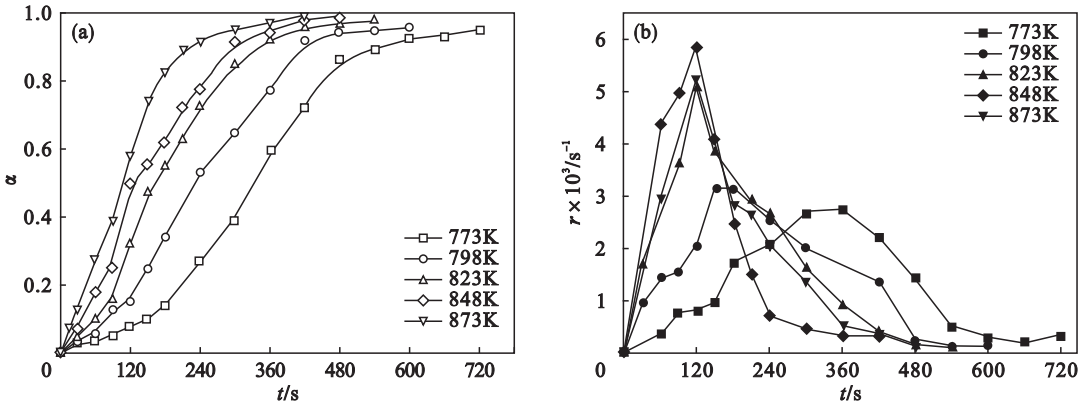


图 3 不同温度下转化率及反应速率曲线
Fig. 3 Conversion rate and reaction rate curves at different temperatures

采用 Vyazovkin 推荐的模型匹配法对动力学数据进行拟合分析^[13]。通过考察反应机理函数 $F(\alpha)$ 与反应时间 t 之间的线性关系，确定线性相关度最高的 $F(\alpha)$ 为反应过程的最佳机理函数。本文选用 11 种常用气固反应动力学模型函数进行拟合，数值分析结果如表 1 所示。由表 1 可知，

不同机理函数的相关系数差异较大，其中晶核形成与一维生长控制 $A_{3/2}$ 模型的相关系数的平均值为 0.995 68，远高于其他反应模型的相关系数，可信度高。因此，确定赤铁矿悬浮磁化焙烧反应机理函数为晶核形成与一维生长控制 $A_{3/2}$ 模型，表明新生磁铁矿晶核呈针状。

表 1 常用气固反应动力学机理函数的拟合分析结果
Table 1 Fitting analysis results of common gas and solid reaction kinetic mechanism function

编号	机理函数	线性相关系数					相关系数 平均值
		773 K	798 K	823 K	848 K	873 K	
D ₁	α^2	0.964 06	0.973 78	0.973 82	0.977 12	0.949 59	0.967 67
D ₂	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$	0.958 51	0.967 00	0.979 37	0.983 83	0.973 52	0.972 45
D ₃	$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$	0.954 73	0.961 96	0.978 76	0.981 82	0.983 02	0.972 06
R ₁	α	0.975 83	0.976 67	0.947 55	0.943 33	0.902 46	0.949 17
R ₂	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	0.975 83	0.985 70	0.983 03	0.987 67	0.967 93	0.980 03
R ₃	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	0.978 91	0.984 67	0.989 28	0.994 05	0.983 19	0.986 02
A ₁	$-\ln(1 - \alpha)$	0.97128	0.975 48	0.988 96	0.988 22	0.994 13	0.983 61
A _{3/2}	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	0.990 43	0.995 09	0.997 83	0.999 04	0.996 03	0.995 68
A ₂	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	0.990 52	0.990 59	0.985 61	0.990 28	0.976 74	0.986 75
A ₃	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	0.983 28	0.973 13	0.954 93	0.955 64	0.936 62	0.960 72
A ₄	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	0.964 71	0.943 26	0.916 82	0.911 81	0.953 63	0.938 05

图 4 为 Avrami - Erofeev 方程 $F(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3} = k \cdot t$ 的线性拟合结果，相应的

反应速率常数 k 和线性相关系数如表 2 所示。

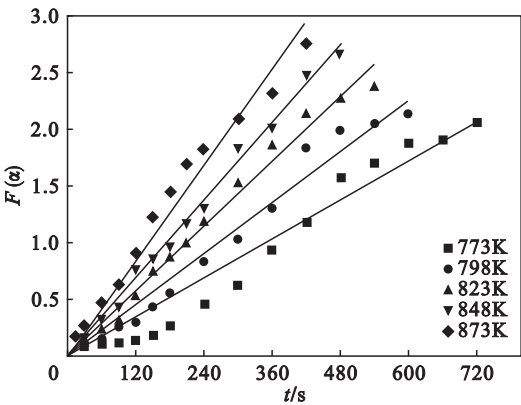


图 4 不同温度下机理函数 $F(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ 与时间 t 的线性拟合
Fig. 4 Linear fitting of mechanism function $F(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ with time t at different temperatures

表 2 不同温度下反应速率常数及其相关系数
Table 2 Reaction rate constants and their correlation coefficients at different temperatures

序号	T/K	$k \times 10^3/s^{-1}$	相关系数
1	773	3. 20	0. 986 73
2	798	3. 97	0. 990 02
3	823	4. 79	0. 993 88
4	848	5. 72	0. 996 55
5	873	6. 54	0. 991 50

基于阿伦尼乌斯公式,反应速率常数 k 与反应温度 T 之间的关系可表示为

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

式中: A 为指前因子, s^{-1} ; T 为反应温度, K ; ΔE_a 为表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; R 为气体常数, $8. 314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

表 3 不同焙烧阶段物料的比表面性能参数
Table 3 Specific surface properties for specimens at different roasting stages

编号	试验条件	$\alpha/\%$	BET 比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	孔体积/ $(mm^3 \cdot g^{-1})$	孔径/ nm
1	赤铁矿单矿物	0	0. 669 3	2. 659	15. 89
2	773 K, 3 min	13. 8	0. 780 3	5. 688	29. 15
3	848 K, 2. 5 min	55. 3	1. 083 1	10. 966	40. 50
4	823 K, 9 min	97. 4	1. 475 1	20. 231	54. 86

图 6 为 873 K 下不同还原时间物料的 SEM 图像. 由图 6a 可见,当还原时间为 30 s 时,赤铁矿颗粒的边缘优先发生向磁铁矿的转化,且新生成的磁铁矿呈针状(见图 6d),与动力学机理函数 $A_{3/2}$ 模型是相互佐证的;当还原时间延长至 120 s 时,针状结构磁铁矿增多,且生成的磁铁矿充满微孔洞和微裂纹;随着反应的进一步进行,赤铁矿颗粒完全转化为磁铁矿,针状结构(长度约 20 μm ,

将不同还原温度条件下的反应速率常数 k (如表 2 所示)代入式(6),并对函数 $\ln k$ 和 $1/T$ 进行回归计算和线性拟合,结果如图 5 所示. 据此,可分别求得反应的指前因子 $A = 6. 55 s^{-1}$,表观活化能 $\Delta E_a = 49. 64 kJ/mol$.

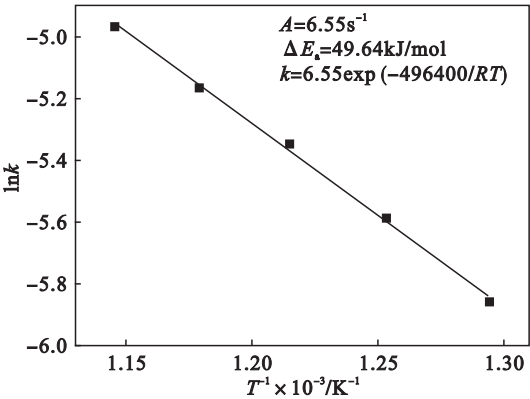


图 5 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性拟合
Fig. 5 Linear fitting of $\ln k$ versus $1/T$

2. 2 赤铁矿磁化还原过程中微观结构变化

为了研究磁化还原过程中赤铁矿的微观结构变化,采用 BET 比表面积及孔隙度分析仪测试不同还原阶段(不同转化率)物料的比表面积、孔体积及孔径大小,结果如表 3 所列. 随着赤铁矿向磁铁矿转化率的提高,焙烧物料的比表面积、孔体积及孔径大小也逐渐增大. 当转化率为 97. 4% 时,物料的 BET 比表面积约为原料的 2 倍,孔体积约为原料的 10 倍,孔径约为原料的 3. 5 倍. 这表明,原始赤铁矿颗粒经磁化还原焙烧后有微裂纹产生.

直径约 1 ~ 2 μm) 的磁铁矿进一步增多,并聚集形成蜂窝多孔状的磁铁矿(见图 6c, 6d). 此外,随着还原时间的延长(转化率的提高),新生磁铁矿颗粒中的微裂纹数量及孔洞尺寸均一定程度地逐渐变多和增大. 这可能是在磁铁矿晶核长大过程中,由于磁铁矿与赤铁矿晶格参数的差异,反应相变时会引起体积膨胀约 10% [14-16],容易在磁铁矿与赤铁矿的相界面处产生微裂纹或微孔. 同时,微

裂纹的产生为还原剂 CO 向赤铁矿新鲜表面的迁移提供了扩散通道,促进了磁化反应的进行,直至

赤铁矿颗粒全部转变为磁铁矿.

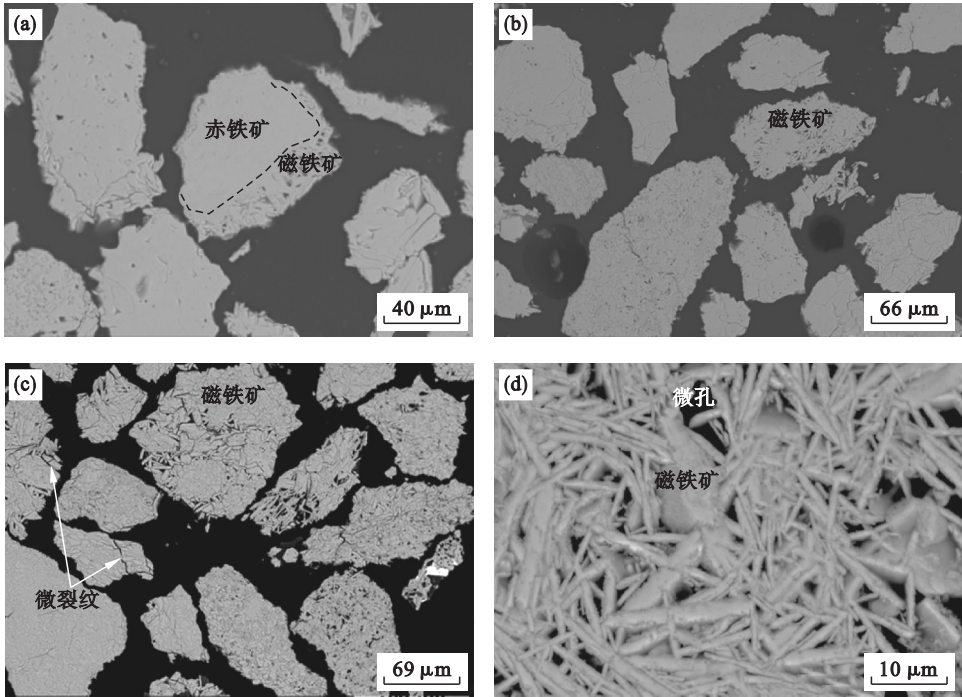


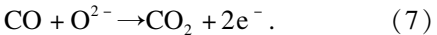
图 6 873 K 下不同焙烧时间物料的微观结构
Fig. 6 Microstructure of samples roasted for different time at 873 K
(a)—30 s ($\alpha = 10\%$); (b)—120 s ($\alpha = 50\%$); (c), (d)—420 s ($\alpha = 100\%$).

2.3 赤铁矿磁化还原的物理与化学过程

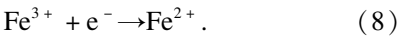
在新相磁铁矿形核及生长过程中,针状磁铁矿晶核尖端的生长主要由表面化学反应产生的 Fe^{2+} 向赤铁矿晶格内部扩散提供物质基础,借鉴已有研究结果^[14-16],主要环节可以用图 7 描述:

1) 还原性气体 CO 通过气固边界层扩散至赤铁矿颗粒的外表面(图 7 步骤 1);并进一步通过微细孔道(nm 级)扩散至颗粒的内表面(图 7 步骤 2).

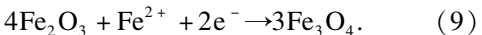
2) 界面化学反应(图 7 步骤 3):CO 与赤铁矿表面 O^{2-} 结合形成 CO_2 ,并留下 2 个 e^- ,反应式为



晶格内产生的电子 e^- 进一步将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,反应式为



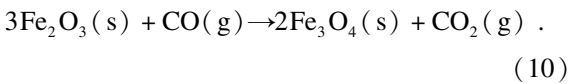
3) 固态扩散:由于磁铁矿外层与赤铁矿内核存在 Fe^{2+} 和 e^- 的浓度梯度,界面化学反应生成的 Fe^{2+} 和电子 e^- 通过磁铁矿层向赤铁矿内核扩散,经过晶格重建转变为新生磁铁矿,反应式为



由于赤铁矿内核和磁铁矿层存在 O^{2-} 浓度梯度,赤铁矿内核中 O^{2-} 通过赤铁矿-磁铁矿界面

向外层扩散,但是 O^{2-} 在磁铁矿层的迁移扩散能力相比于 Fe^{2+} 可以忽略不计.

4) 界面反应气相产物 CO_2 通过微细孔道和气固边界层扩散迁移至气流中随尾气流出(图 7 步骤 4 和 5). 其中步骤 3 中,在晶体表面主要发生的相界面反应可简写为



综上,步骤 1 和步骤 5 是气固边界层扩散;步骤 2 和步骤 4 是气体的微细裂纹(孔道)扩散;步骤 3 是界面化学反应和亚铁离子(Fe^{2+})的固态扩散.

上述分析表明,在赤铁矿向磁铁矿还原转化过程中,由于体积膨胀引起的应力容易在赤铁矿和磁铁矿界面处形成微细裂纹(孔道直径约 10 ~ 50 nm),为还原剂气体 CO(分子直径 0.38 nm)与赤铁矿新鲜表面接触并快速反应提供了通道,也改善了气体反应产物 CO_2 向外扩散的条件. 同时,在实验室微型流化床中,赤铁矿颗粒与还原气体 CO 处于一种剧烈的流化状态,反应过程中的气相扩散传质阻力几乎可以忽略不计;在反应温度 773 ~ 873 K 范围内,CO 与 O^{2-} 结合生成 CO_2 的界面反应速率快;但在此温度条件下 Fe^{2+} , e^-

及 O^{2-} 在晶格内的固态扩散较慢. 因此, 赤铁矿向磁铁矿还原转化过程的控制步骤是新相磁铁矿晶核的形成及生长环节.

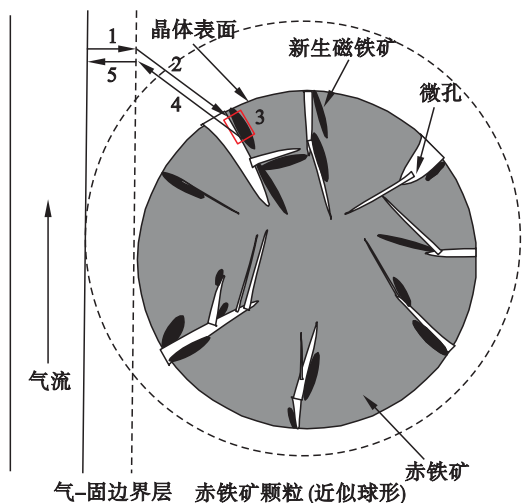


图 7 赤铁矿颗粒流态化还原磁化焙烧中的物理化学过程
Fig. 7 Physicochemical processes in the fluidized reductive magnetization of hematite particles

3 结 论

1) 不同温度下赤铁矿向磁铁矿的还原转化率与时间关系曲线均呈现明显的“S”形. 随着还原温度的提高, 曲线坡度越来越陡, 赤铁矿向磁铁矿完全转化所需反应时间缩短; 不同温度下反应速率与时间关系曲线呈现“倒 V”形, 随着还原温度的提高, 最大反应速率增大, 且达到最大反应速率所需时间减少.

2) 流化状态下, 赤铁矿向磁铁矿的选择性转化还原受磁铁矿晶核形成与一维生长 $A_{3/2}$ 模型控制, 反应的表观活化能 ΔE_a 为 49.64 kJ/mol, 指前因子 A 为 6.55 s^{-1} .

3) 新生磁铁矿晶核呈针状结构、长度不一. 随着反应的进行, 赤铁矿内核逐渐变小, 生成的磁铁矿相越来越多, 并最终完全转变为磁铁矿. 磁铁矿晶核长大过程中容易随机地引发微裂纹的产生, 故新生磁铁矿颗粒通常是疏松多孔的.

参考文献:

[1] Chun T, Zhu D, Pan J. Simultaneously roasting and magnetic separation to treat low grade siderite and hematite ores[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2015, 36(4): 223–226.

[2] Yang H, Jing L, Zhang B. Recovery of iron from vanadium tailings with coal-based direct reduction followed by magnetic separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 1405–1411.

[3] Peng N, Peng B, Chai L Y, et al. Recovery of iron from zinc calcines by reduction roasting and magnetic separation[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 35: 57–60.

[4] Yu J, Han Y, Li Y, et al. Separation and recovery of iron from a low-grade carbonate-bearing iron ore using magnetizing roasting followed by magnetic separation[J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52(10): 1768–1774.

[5] Liu X, Yu Y, Chen W. Phase change of chlorite in reducing atmosphere[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2014, 50(2): 607–614.

[6] 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]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2014, 65(7): 2437–2442.)

[7] Feng Z, Yu Y, Liu G, et al. Kinetics of the thermal decomposition of Wangjiatan siderite[J]. *Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition)*, 2011, 26(3): 523–526.

[8] 王儒, 韩跃新, 李艳军, 等. 鲕状赤铁矿悬浮焙烧的磁性研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(7): 1024–1028. (Wang Ru, Han Yue-xin, Li Yan-jun, et al. Research on magnetic properties of oolitic hematite roasted by suspension roasting furnace[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2015, 36(7): 1024–1028.)

[9] Yu Y F, Qi C Y. Magnetizing roasting mechanism and effective ore dressing process for oolitic hematite ore[J]. *Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition)*, 2011, 26(2): 176–181.

[10] Feilmayr C, Thurnhofer A, Winter F, et al. Reduction behavior of hematite to magnetite under fluidized bed conditions[J]. *ISIJ International*, 2004, 44(7): 1125–1133.

[11] Li Y, Zhu T. Recovery of low grade hematite via fluidized bed magnetizing roasting: investigation of magnetic properties and liberation characteristics[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2012, 39(2): 112–120.

[12] Li Y, Wang R, Han Y, et al. Phase transformation in suspension roasting of oolitic hematite ore[J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(12): 4560–4565.

[13] 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(1/2): 1–19.

[14] Hayes P C, Grieveson P. The effects of nucleation and growth on the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 [J]. *Metallurgical Transactions;B*, 1981, 12(2): 319–326.

[15] Hayes P C, Grieveson P. Microstructural changes on the reduction of hematite to magnetite[J]. *Metallurgical and Materials Transactions;B*, 1981, 12(3): 579–587.

[16] Et-Tabirou M, Dupré B, Gleitzer C. Hematite single crystal reduction into magnetite with CO-CO_2 [J]. *Metallurgical Transactions;B*, 1988, 19(2): 311–317.