

铁酸锌碳热还原动力学及反应机理

李 洋^{1,2)}, 张建良¹⁾, 袁 骧³⁾, 刘征建^{1)✉}, 李 飞⁴⁾, 郑安阳¹⁾, 李占国¹⁾

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 北京首钢股份有限公司炼铁作业部, 唐山 064404 3) 湖南华菱湘潭钢铁有限公司炼铁厂, 湘潭 411101 4) 山西建龙钢铁有限公司, 运城 043800

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

摘 要 对铁酸锌非等温碳热还原反应动力学及其还原反应机理进行了研究。通过不同温度条件下还原后的铁酸锌团块物相分析 (XRD) 对其碳热还原的物相转变过程进行了解析, 950 °C 时出现 $\text{FeO}_{0.85}\cdot x\text{ZnO}$ 无定型物质, 此时 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 。探讨了铁酸锌碳热还原过程转化率与转化速率的关系, 该还原过程可以划分为三个阶段, 第二阶段的转化率变化最大 (0.085 ~ 0.813)。最后, 通过等转化率法和主曲线拟合法对不同升温速率条件下铁酸锌碳热还原第二阶段的动力学进行了分析, 可以得出第二阶段的平均活化能为 $362.16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且该阶段活化能为 $331.01 \sim 490.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 变化较大, 说明这一阶段发生的反应较为复杂, 且各反应之间的活化能差异明显, 二级化学反应是这一阶段的主要控速环节, 并确定了第二阶段的主要控速方程。

关键词 含锌粉尘; 铁酸锌; 碳热还原; 动力学; 活化能

分类号 TF01

Kinetics and reduction mechanism of non-isothermal analysis carbothermal reduction of zinc ferrite

LI Yang^{1,2)}, ZHANG Jian-liang¹⁾, YUAN Xiang³⁾, LIU Zheng-jian^{1)✉}, LI Fei⁴⁾, ZHENG An-yang¹⁾, LI Zhan-guo¹⁾

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Ironmaking Department of Beijing Shougang Co., Ltd., Tangshan 064404, China

3) Ironmaking Department, Xiangtan Iron and Steel Co., Ltd of HuNan VaLin, Xiangtan 411101, China

4) Shanxi Jianlong Industry Company, Ltd., Yuncheng 043800, China

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

ABSTRACT The amount of zinc-containing EAF dust has increased due to the increased proportion of galvanized steel scrap used in the electric arc furnace (EAF) steelmaking process. If the zinc in the EAF dust is not recycled, it will not only lead to a waste of valuable metal resources but also results in environmental pollution. Zinc is mainly present in the EAF dust in the form of zinc ferrite (ZnFe_2O_4). Zinc ferrite is a kind of spinel mineral that exhibits a crystal lattice of greater stability, which increases the difficulty of recycling valuable elements such as zinc and iron from zinc-containing EAF dust. To further clarify the carbothermic reduction process of zinc ferrite, this paper studies the kinetics of the non-isothermal carbothermal reduction of zinc ferrite and its reduction reaction mechanism. The phase transition process of the zinc ferrite carbothermal reduction reaction was analyzed via the XRD results of the reduced zinc ferrite. $\text{FeO}_{0.85}\cdot x\text{ZnO}$ was found at 950 °C when Fe^{3+} was reduced to Fe^{2+} . The relationship between the conversion and conversion rate of the zinc ferrite carbothermal reduction process is discussed. The reduction process can be divided into three stages, and the conversion of the second stage changes greatly (0.085–0.813). Finally, the kinetics of the second stage of the carbothermic reduction of the zinc

收稿日期: 2021–08–05

基金项目: 中央高校基金科研业务费资助项目 (06500170); 广东省基础与应用基础研究基金联合区域基金青年基金资助项目 (2020A1515111008)

ferrite at different heating rates was evaluated through the isoconversional method and the master curve fitting method. The activation energy of the second stage is between 331.01–490.04 kJ·mol⁻¹, and the average activation energy is 362.16 kJ·mol⁻¹. The large change in the activation energy in the second stage indicates that the reactions in this stage are more complicated, and there are obvious differences in the activation energy between the reactions. The secondary chemical reaction is the main rate-controlling link in the second stage, and the kinetics equation of the second stage is determined.

KEY WORDS zinc-containing dust; zinc ferrite; carbothermal reduction; kinetics; activation energy

随着我国废钢积蓄量的增加、电力供应的改善以及国家“双碳”政策的提出,我国电炉炼钢的发展将迎来机遇期^[1-2]。随着电炉炼钢工艺中镀锌废钢使用比例逐渐增大,这将造成含锌电炉粉尘量的增大^[3-4]。已有研究表明,我国目前含锌电炉粉尘年产量高达百万吨,其中锌元素的质量分数达到 10% 左右,国外某些钢厂电炉粉尘锌元素质量分数甚至达到 40% 之多,其被视为一种潜在的二级资源^[1,5-7]。若不对这些二级资源中锌元素加以回收利用,不仅会造成金属资源的浪费而且会对环境造成污染^[8]。

电炉粉尘中的锌主要以铁酸锌 (ZnFe₂O₄) 的形式存在,铁酸锌属于尖晶石类物质,其氧离子呈紧密堆积状态,晶格具有较大的稳定性,这一特性增大了含锌电炉粉尘中锌、铁等有价值元素的回收利用难度^[9-12]。国内外学者对铁酸锌还原行为进行了深入的研究,诸多学者主要对气相 (H₂、CO 等气体) 还原铁酸锌的热力学及反应机理进行了热力学模拟、实验验证及动力学计算的分析,铁酸锌的气相还原反应遵循逐级还原规律,并且所需还原气体分压较低^[11,13-18]。也有部分学者对于等温和微波条件下固体碳质还原铁酸锌进行了研究,研究通过热力学计算以及还原实验的方法,详细讨论了配碳量、温度、微波功率和焙烧时间等参数对还原效果的影响规律^[8,19-20]。

本文作者在之前发表的论文中在对电炉粉尘基础物性充分分析的基础上,研究了温度和还原剂种类对铁酸锌碳热还原的影响,结果表明铁酸锌的碳热还原主要可分为铁酸锌分解段、氧化锌还原段和铁氧化物还原段等三个阶段^[21]。相较于铁酸锌的气相还原反应而言,其碳热还原反应过程更加复杂,同时包含固-固、气-固以及碳质的气化等多个物理化学反应。为进一步了解铁酸锌碳热还原过程,本文首先对不同温度碳热还原后物相进行了解析,而后通过等转化率法和主曲线拟合法对铁酸锌碳热还原动力学进行了明晰,以期含锌电炉粉尘中锌元素的高效利用提供理论依据。

1 研究方法

纯 ZnFe₂O₄ 的制备参考本文作者之前发表论文中的方法^[21]。为研究不同温度 ZnFe₂O₄ 碳热还原后的物相,本文选用石墨 (分析纯) 为碳质来源,按照 C/O 摩尔比为 1 : 1 的比例,将样品压制成药块 (高 20 mm、直径 20 mm、重 12 g)。实验时将药块放入管式炉中,在 850 ~ 1250 °C 温度区间内每隔 100 °C 进行 15 min 的还原焙烧实验,实验全程通入 N₂ 保护。结束后将样品粒度破碎至小于 0.074 mm,采用 M21X 超大功率 X 射线衍射仪进行物相检测,该设备高频发生器的最大功率 21 kW,测试角度范围为 10 ~ 100°,仪器采用铜靶。

在本文作者先前的研究结果中可以看出,由于石墨活性较低,影响 ZnFe₂O₄ 在反应初期的还原,为减少还原剂活性对 ZnFe₂O₄ 碳热还原的干扰,因此选用无烟煤为还原剂,采集其在不同升温速率条件下 (5、10、15 和 20 °C·min⁻¹) 下的还原反应数据^[21]。将选用的无烟煤在 N₂ 气氛下加热 1 h,加热温度为 900 °C,去除煤粉中的挥发分, N₂ 气氛下冷却至室温并破碎至 0.074 mm 备用,经过处理后,无烟煤固定碳质量分数为 88.01%,灰分质量分数为 11.99%。将处理后的无烟煤粉与 ZnFe₂O₄ 样品以 C/O 摩尔比为 1 : 1 混合,压制成药块,高 0.5 mm、直径 1 mm 的柱状小团块,混合小团块放入 WCT-2 型微机差热天平中,同时通入 N₂ 保护,以不同升温速率 (5、10、15 和 20 °C·min⁻¹) 加热至 1300 °C, N₂ 气氛冷却至室温,计算机自动记录实验过程中小团块质量以及体系温度等数据。团块转化率计算如式 (1) 所示,式中 α 表示某时刻团块的转化率, %; m_0 表示团块的初始质量, g; m_t 表示团块某时刻的质量, g; m_∞ 表示实验结束时团块的质量, g。

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 铁酸锌碳热还原 XRD 分析

图 1 为不同温度下 ZnFe₂O₄ 碳热还原 XRD 结

果,从图中可以看到,当温度为 850 ℃ 时,出现 ZnO 的峰,但峰强较弱,说明此时 ZnFe_2O_4 开始分解少量分解。当温度为 950 ℃ 时,ZnO 峰强有所增强, ZnFe_2O_4 峰强显著降低,说明 ZnFe_2O_4 已经大量分解,同时出现 $\text{FeO}_{0.85}\cdot x\text{ZnO}$ 无定型物质,三价铁氧化物被还原成二价铁氧化物。当温度为 1050 ℃ 时,团块内已经没有锌元素及铁氧化物相的存在,说明在 950 ~ 1050 ℃ 温度范围内, ZnFe_2O_4 已经被完全还原。单质铁的沸点为 907 ℃,当温度大于此温度时,还原生成铁单质形成气相,从团块内部逸出,当接触炉外空气时,又被迅速冷却成 ZnO,因此在实验过程发现炉口产生大量白烟。由不同温度还原焙烧后的 XRD 分析结果可以初步判断铁酸锌碳热还原反应物相转变顺序为:

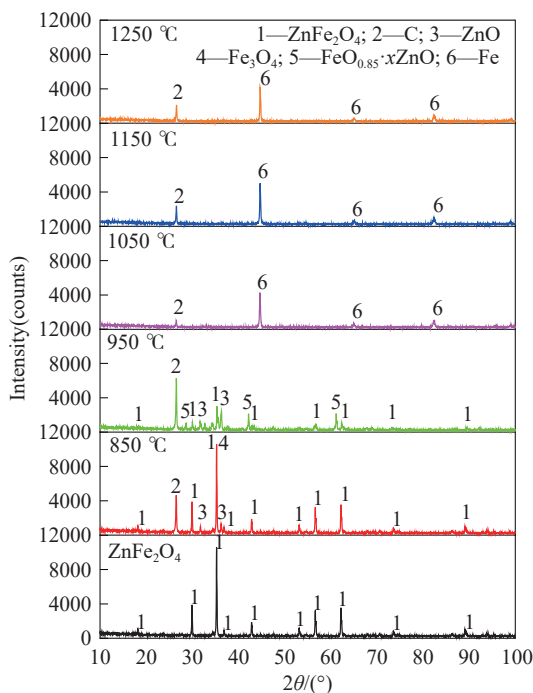
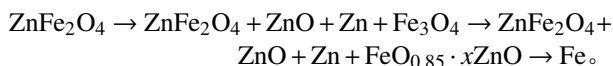


图 1 不同温度条件下铁酸锌碳热还原后的 XRD 结果

Fig.1 XRD analysis result of the products of zinc ferrite carbothermal reduction at different temperatures

2.2 还原转化率与转化速率的关系

为进一步研究铁酸锌碳热还原行为,本文通过热重实验进行了不同升温速率条件下的铁酸锌非等温碳热还原过程的研究。图 2 为采用无烟煤为还原剂时 ZnFe_2O_4 在不同升温速率条件下还原的转化率变化曲线。从图中可以看到,随着升温速率的逐渐提高,相同温度时 ZnFe_2O_4 还原的转化率逐渐降低。为进一步研究其反应历程,本文对还原转化率与转化速率之间的关系进行了研究。

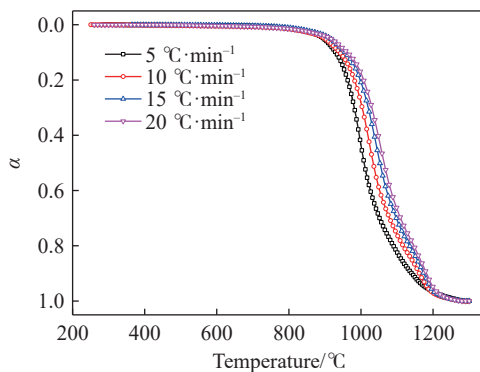


图 2 无烟煤还原 ZnFe_2O_4 时转化率变化曲线

Fig.2 Conversion ratio curve of ZnFe_2O_4 reduced by anthracite

图 3 为使用无烟煤作为还原剂时,铁酸锌碳热还原转化率与转化速率之间的关系。从图中可以看出随着升温速率的提高,铁酸锌还原的最大转化速率增加,最大转化速率时的转化率 α 为 0.42 ~ 0.43 之间。随着还原转化率 α 的提高,还原转化速率表现出先迅速升高后缓慢升高,再迅速升高后迅速下降,然后迅速上升后迅速下降的过程,整个还原过程形成三个峰,表明铁酸锌的碳热还原过程由不同的反应阶段组成,这与上述 XRD 分析结果基本一致。

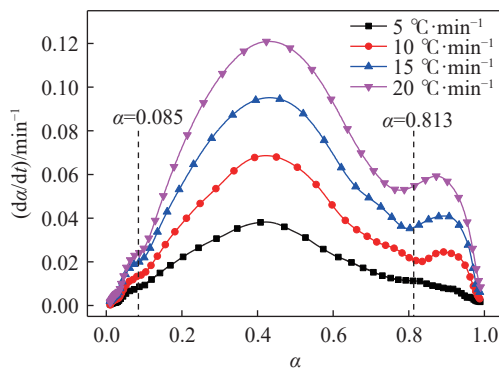


图 3 不同升温速率下铁酸锌还原转化率与 DTG (Derivative thermogravimetry) 的关系

Fig.3 Relationship between conversion rate of the zinc ferrite and DTG at different heating rates

图 3 中的曲线对时间 t 求导,可得如图 4 所示的不同升温速率条件下铁酸锌还原转化率与 DDTG (Derivative derivative thermogravimetry) 之间的关系曲线。对比两图中的曲线值,同时结合图 2 温度与转化率之间的关系曲线,可以将无烟煤还原铁酸锌的过程分成三个阶段,各阶段划分界点如表 1 及图 3 和图 4 中虚线位置所示(图中界点位置为各升温速率下阶段界点转化率的平均值)。从表 1 中可以看到,随着升温速率提高,各阶段转化率略有降低,同时每个阶段向高温区移动。表中平均指四

个升温速率下各阶段分界点转化率和温度的平均值。为后续动力学计算,不同升温速率下的曲线按照各自阶段划分进行研究。

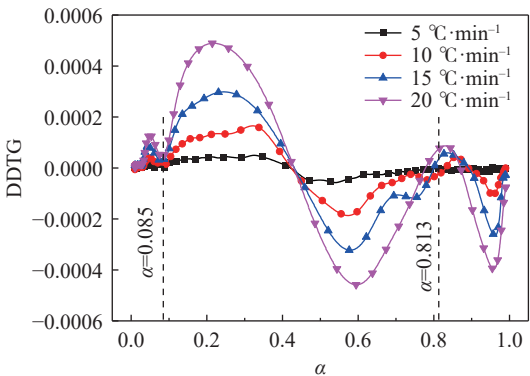


图4 不同升温速率下铁酸锌还原转化率与 DDTG 关系

Fig.4 Relationship between conversion rate of the zinc ferrite and DDTG at different heating rates

$$\alpha' = \frac{m_0' - m_t'}{m_0' - m_{\infty}'} \quad (2)$$

由不同升温速率下,三个反应阶段的 TG 数据,计算各阶段的相对转化率 α' , 计算公式如式 (2) 所示, 式中 m_0' 表示阶段开始时样品的质量, g; m_t' 表示样品在某温度下的质量, g; m_{∞}' 表示阶段结束时样品的质量, g。从图 5 中三个阶段的相对转化率与 DTG 的关系曲线可以看到, 同一阶段的不同升温速率曲线形状相似, 可以推断升温速率不改变铁酸锌在各阶段碳热还原的机理。

2.3 动力学模型

铁酸锌的碳热还原需要经过一系列的复杂物理化学反应, 主要为铁酸锌的分解、氧化锌的还原、锌蒸气的挥发和铁氧化物的还原, 整个反应过程包括固-固还原反应, 中间产物 CO 与 $ZnFe_2O_4$ 、

表 1 无烟煤还原铁酸锌反应阶段划分

Table 1 Reaction stages of zinc ferrite reduced by anthracite

Heating rate / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	First stage		Second stage		Third stage	
	α	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	α	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	α	Temperature / $^{\circ}\text{C}$
5	0-0.089	<923.68	0.089-0.842	923.68-1100.54	0.842-1	>1100.54
10	0-0.089	<932.98	0.089-0.832	932.98-1132.26	0.832-1	>1132.26
15	0-0.080	<945.66	0.080-0.801	945.66-1135.51	0.801-1	>1135.51
20	0-0.081	<952.39	0.081-0.778	952.39-1138.36	0.778-1	>1138.36
Average	0-0.085	<938.68	0.085-0.813	938.68-1126.67	0.813-1	>1126.67

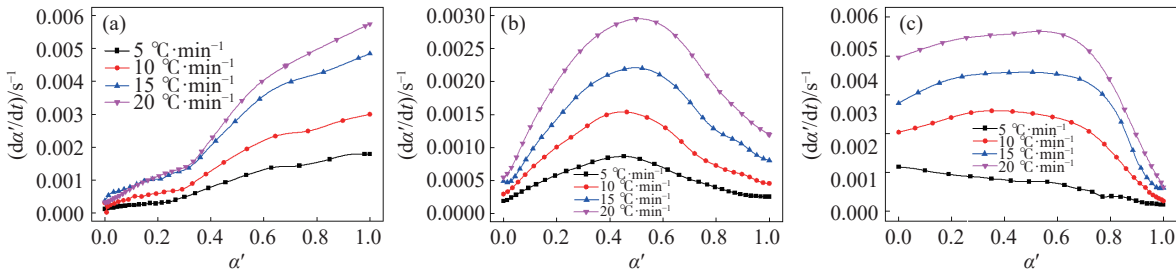


图5 各阶段相对转化率与 DTG 关系。(a) 第一阶段; (b) 第二阶段; (c) 第三阶段

Fig.5 Relationship between relative conversion rate and DTG in different reaction stages: (a) first stage; (b) second stage; (c) third stage

ZnO 以及铁氧化物发生的气-固还原反应和锌蒸气挥发的物理反应。铁酸锌的碳热还原反应机理可以简述为: 铁酸锌→氧化锌+铁氧化物+气相→锌单质+铁单质+气相。

铁酸锌在进行非等温碳热还原时, 样品的失重是温度和时间的函数, 可以表示为:

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

式中: $d\alpha/dt$ 表示还原转化率; $k(T)$ 表示特定升温速率 T 时的还原反应速率常数; $f(\alpha)$ 表示还原反应

机理函数的微分形式; t 表示还原时间, s; α 表示还原转化率。 $k(T)$ 采用 Arrhenius 公式表示:

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

式中: A 表示指前因子, s^{-1} ; E 表示铁酸锌还原反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 表示标准摩尔气体常数, $\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。指前因子 A 数值越大, 反应速度越快; 活化能 E 反映还原反应的难易程度, 是反应物的分子由初始稳定状态变为活化分子所需吸收的最小能量。还原转化率 α 计算同式 (1)。将公式

(4) 带入公式 (3) 可得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \tag{5}$$

该式可以看作还原转化速率与转化率之间的函数关系式. 通过 Origin 非线性拟合可以得到不

同机理函数条件下的曲线, 并求得对应的反应活化能和指前因子. 若实验曲线与某条理论曲线重合, 则表示该机理函数为最适的机理函数. 最适机理函数对应的反应控制机理即为反应机理. 固相反应常用的机理函数见表 2.

表 2 常见的还原反应机理函数^[22-24]

Table 2 Common mechanism functions in the reduction reaction ^[22-24]				
Mechanism		Code	Differential form, $f(\alpha)$	Integral form, $G(\alpha)$
Chemical reaction	$n = 1$	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
	$n = 2$	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
	$n = 3$	F3	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-1}-1]/2$
Diffusion	The two-dimensional diffusion control	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
	The three-dimensional diffusion control (Jander function)	D3	$1.5(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
	The three-dimensional diffusion control (Ginstling-Brounshten function)	D4	$1.5[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Random nucleation and nuclei growth	Two dimension	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	Three dimension	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Exponential nucleation	Power series law, $n = 3/2$	P23	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
	Power series law, $n = 1/2$	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
	Power series law, $n = 1/3$	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
	Power series law, $n = 1/4$	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Phase boundary reaction	Cylindrical symmetry	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
	Spherical symmetry	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

等转化率法是在热分析动力学研究中普遍采用的活化能计算方法^[25]. 对 (5) 式进行变形积分可以得到:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \int_0^t A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot t \tag{6}$$

同时对等式两边求自然对数, 可以得到式 (7):

$$-\ln(t) = \ln\left[\frac{A}{G(\alpha)}\right] - \frac{E}{RT} \tag{7}$$

式中, $G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha$ 表示还原反应机理函数的积分形式. 对 $\ln(t)$ 与 $\frac{1}{T}$ 以最小二乘法进行线性拟合, 由回归直线的斜率可得到各转化率所对应的活化能 E 的数值. 从上式 (7) 可以看出, 等转化率方法求解反应活化能的优势在于不需要确定机理函数, 同时能够反映不同转化率时的活化能的变化情况. 对式 (5) 进行变形, 可得^[26]:

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_\alpha}\right) = A f(\alpha) \tag{8}$$

式中 $y(\alpha)$ 与 $f(\alpha)$ 成 A 倍关系, 因此, α 与 $y(\alpha)$ 的关

系曲线和 α 与 $f(\alpha)$ 的关系曲线具有相同的形状, 然而 $y(\alpha)$ 依然是未知的, 在本文中, 通过对 $y(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 曲线进行 0 ~ 1 范围内的归一化处理, 对比两条曲线即可得到还原反应的机理函数, 归一化处理如下:

$$y(\alpha)' = \frac{y(\alpha)}{\max[y(\alpha)]} \tag{9}$$

将第二阶段相对转化率 α' 与 $y(\alpha)'$ 的关系曲线与常见反应机理模型的标准曲线进行对比, 可判断反应的机理函数^[24]. 本文对于铁酸锌碳热还原动力学分析过程中采用等转化率方法对铁酸锌碳热还原活化能进行计算, 并分析还原反应的机理函数.

2.4 动力学分析

(1) 反应活化能计算.

采用等转化率法计算各阶段的表观活化能 E . 通过图 5 及表 1 中数据可以看到, 铁酸锌碳热还原过程中的转化率变化 (0.085 ~ 0.813) 主要发生在第二阶段, 因此本文主要对第二阶段进行研究, 计算

反应活化能。计算过程中相对转化率的取值为 0.10 至 0.80, 共 15 个值, 取值步长为 0.05, 找出不同升温速率条件下不同相对转化率对应的反应温度, 各转化率下对应的温度如表 3 所示。

表 3 不同升温速率条件下各转化率对应的温度

Table 3 Reaction temperature corresponding to different conversion rates at different heating rates $^{\circ}\text{C}$

α	Heating rate / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)			
	5	10	15	20
0.10	929.95	940.73	955.46	961.66
0.15	949.93	966.20	981.88	990.89
0.20	962.99	981.85	997.96	1007.57
0.25	973.01	993.59	1010.12	1020.07
0.30	981.44	1003.43	1020.07	1030.30
0.35	988.78	1011.77	1028.72	1039.35
0.40	995.45	1019.21	1036.92	1047.79
0.45	1001.87	1026.42	1044.75	1056.00
0.50	1008.79	1033.85	1052.55	1064.28
0.55	1016.65	1042.11	1061.12	1072.96
0.60	1026.25	1051.84	1071.16	1083.13
0.65	1037.79	1064.36	1083.55	1095.31
0.70	1051.73	1079.24	1098.20	1109.86
0.75	1069.33	1096.75	1114.68	1127.40
0.80	1090.04	1116.93	1135.03	1146.83

用 $\ln t$ 对 T^{-1} 作图可得图 6, 图中图形标号为实验数据计算所得, 直线为线性拟合所得。通过拟合结果求出不同转化率条件下对应的活化能及第二阶段的平均活化能, 结果如表 4 所示, 通过表中数据可知, 各转化率时求得的活化能相关系数均达到 0.95 以上, 表明拟合度很好, 可信度较高。第二阶段的平均活化能为 $362.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

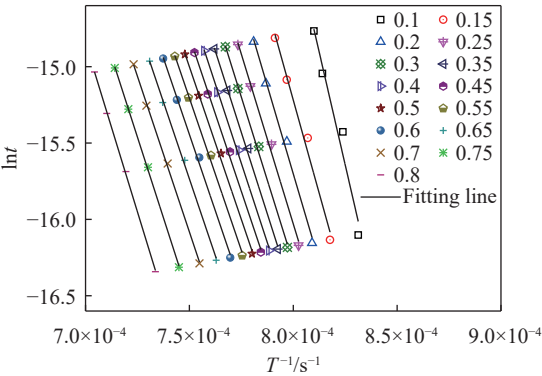


图 6 $1/T$ 与 $\ln t$ 之间的线性关系

Fig.6 Relationship between $1/T$ and $\ln t$

表 4 不同转化率时的活化能及第二阶段平均活化能

Table 4 Activation energy at different conversion rates and average activation energy of the second stage

α	Activation energy / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R2	Average activation energy / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
0.10	490.04	0.9668	
0.15	405.92	0.9879	
0.20	383.16	0.9935	
0.25	369.52	0.9958	
0.30	361.42	0.9974	
0.35	353.63	0.9980	
0.40	344.68	0.9978	
0.45	336.49	0.9978	362.16
0.50	332.06	0.9978	
0.55	331.01	0.9978	
0.60	332.45	0.9975	
0.65	334.62	0.9985	
0.70	338.48	0.9992	
0.75	350.61	0.9996	
0.80	368.30	0.9995	

图 7 为不同转化率时活化能与转化率之间的关系, 同图中可以看到, 反应初期活化能非常高, 随着转化率的提高, 活化能逐渐降低, 当转化率约为 0.55 时活化能达到最低值, 与图 5(b) 的结果相一致。随着转化率继续提高, 活化能逐渐提高。第二阶段的活化能在 $331.01 \sim 490.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 活化能变化较大, 说明第二阶段的发生的反应较为复杂, 各反应之间的活化能差异明显。

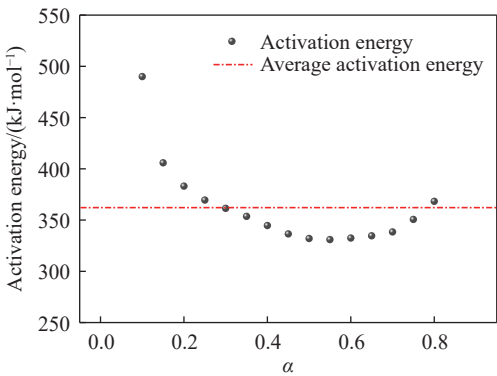


图 7 不同转化率时活化能与转化率的关系

Fig.7 Relationship between activation energy and conversion rate

(2) 主要机理函数确定。

通过式 (8) 和 (9) 计算不同升温速率条件下 $y(\alpha)'$ 与第二阶段相对转化率之间的关系, 获得的关系曲线与表 2 中所列的主要固相反应机理函数所对应的标准转化率与 $y(\alpha)$ 之间的标准关系曲线

对比, 即可得到第二阶段反应的机理函数^[24], 对比结果如图 8 所示(图中为契合度较高的三个机理函数的对比结果)。通过图 8 对比结果可以看到不同升温速率条件下的各曲线与二级化学反应机理函数(F2)的曲线最为相近。但第二阶段相对转化率为 0.10~0.60 时, 不同升温速率条件下的曲线区别明显, 这是由于该阶段反应前期同时存在铁酸锌分解、氧化锌还原、锌蒸气挥发和铁氧化物还原等多个物理化学反应造成的: 由 XRD 分析结果可知, 第二阶段反应初期存在铁酸锌的分解^[21]; 随着温度的升高, 逐步发生氧化锌的还原反应, 单质锌的沸点为 907 °C, 且第二阶段温度均在 907 °C 以上(第二阶段平均温度范围为 938.68~1126.67 °C), 还原后单质锌会以锌蒸气的形态挥发^[20]。而当第二阶段相对转化率大于 0.60 时, 由表 3 可知此时温度已经处于 1026.25 °C 以上, 结合 XRD 分析结

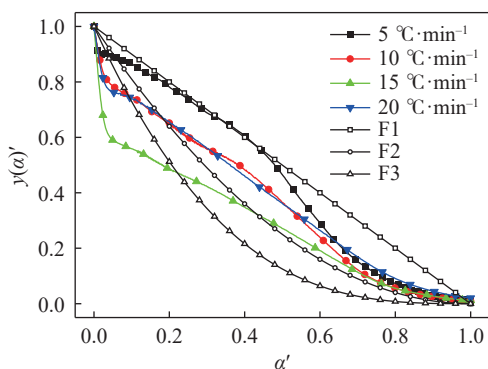


图 8 不同升温速率时 $y(\alpha)'$ 与转化率之间的关系曲线

Fig.8 Relationship between $y(\alpha)'$ and conversion rate at different heating rates

果可以判断此时氧化锌的还原反应结束, 体系内铁氧化物的还原反应为主, 仅存在碳-氧反应引起的失重, 因此实验值曲线几乎与理论值没有区别。综合考虑上述因素, 可以判断二级化学反应是铁酸锌碳热还原第二阶段的主要控速环节。将 $f(\alpha) = (1-\alpha)^2$ 带入式 (5), 计算得指前因子为 $2.12 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, 可以得到第二阶段的主要控制方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.12 \times 10^{16} \cdot \exp\left(-\frac{362160}{8.314T}\right) (1-\alpha)^2 \quad (10)$$

2.5 铁酸锌碳热还原机理解析

铁酸锌碳热还原 XRD 物相分析显示在 850~950 °C 温度范围内, 主要发生铁酸锌的分解反应, 铁酸锌大量分解及氧化锌和铁氧化物的碳热还原反应主要发生在大于 950 °C 温度范围内, 由此可初步判断铁酸锌的碳热还原可分为铁酸锌分解和氧化物还原两个阶段。进一步根据热重实验结果中还原转化率与转化速率的关系可以看出, 铁酸锌的非等温碳热还原整个过程形成三个峰(图 3), 这表明铁酸锌的碳热还原过程由不同的三个反应阶段组成。结合 XRD 物相分析结果和热重实验分析结果可以判断铁酸锌非等温碳热还原过程可以分为铁酸锌分解段、氧化锌还原段和铁氧化物还原段等三个阶段。第二阶段平均转化率从 0.085 升高至 0.813, 其对应的转化温度平均值范围是 938.68~1126.67 °C, 这一温度区间与由 XRD 物相变化确定的主要反应温度区间基本对应。如图 9 所示为根据 XRD 物相分析及热重实验结果划分的铁酸锌非等温碳热还原过程各阶段及其化学反应示意

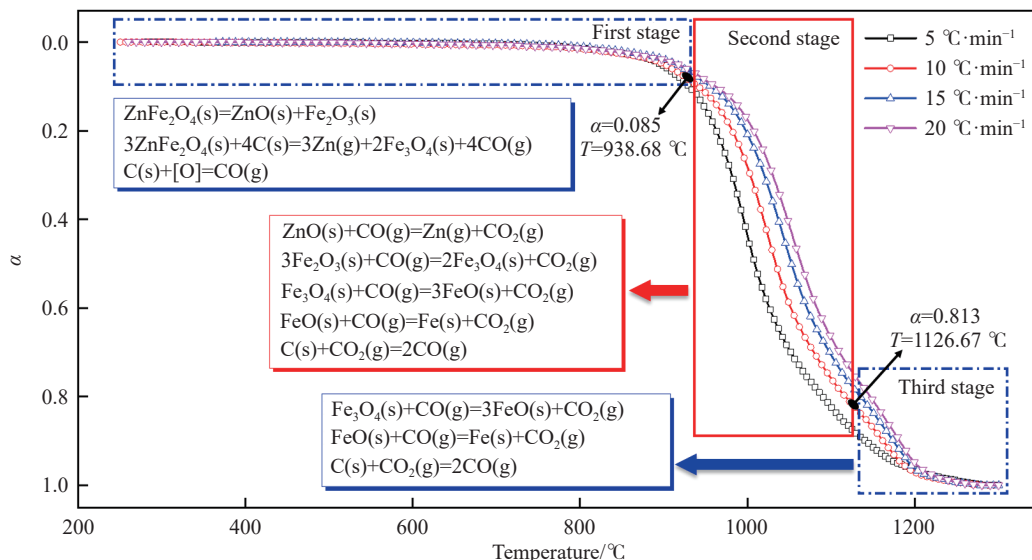
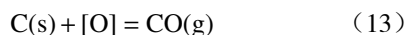
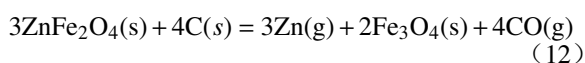
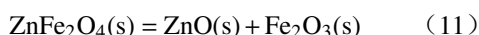


图 9 铁酸锌碳热还原反应各阶段划分及其化学反应示意图

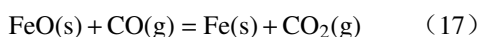
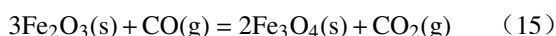
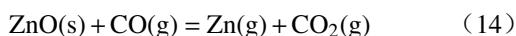
Fig.9 Schematic diagram of the stages and chemical reactions of the carbothermal reduction of zinc ferrite

图. 各阶段主要物相生成的化学反应如下:

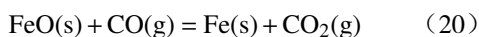
(1) 铁酸锌分解阶段主要发生如下反应:



(2) 氧化锌还原主要发生如下反应:



(3) 铁氧化物还原段主要发生如下反应:



反应开始时主要发生反应 (11), 此时 ZnFe_2O_4 被部分分解成 ZnO 和 Fe_2O_3 , 反应开始段的另外两个反应非常缓慢; 随着温度的升高, 反应 (12) 和反应 (13) 反应速率逐渐加快, 累积产生一定量的 CO 后, 开始进入氧化锌还原阶段; 阶段二主要发生式 (14), ZnO 被 CO 大量还原, 同时部分铁氧化物被还原, 几个气-固反应速率比式 (12) 和 (13) 两个固-固反应速率大很多, 因此第二阶段可以忽略反应 (12) 和反应 (13), 另外, 碳气化反应 (18) 同时在此阶段开始发生; 当 ZnO 被完全还原时, 进入第三阶段, 主要发生 Fe_3O_4 和 FeO 等物质的还原以及反应 (21), 当反应中间产物 FeO 含量为 0 时, ZnFe_2O_4 碳热还原反应结束。

3 结论

(1) 从铁酸锌碳热还原 XRD 物相分析结果可以看出, 温度为 850°C 时, ZnFe_2O_4 开始少量分解; 温度为 950°C 时, ZnFe_2O_4 大量分解, 同时出现 $\text{FeO}_{0.85} \cdot x\text{ZnO}$ 无定型物质, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ; 温度为 1050°C 时, 团块内已经没有锌元素及铁氧化物相的存在, 说明铁酸锌碳热还原反应主要发生在 $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ 温度范围内。由此可初步判断 ZnFe_2O_4 碳热还原物相转变过程为: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnO} + \text{Zn} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnO} + \text{Zn} + \text{FeO}_{0.85} \cdot x\text{ZnO} \rightarrow \text{Fe}$ 。

(2) 根据还原转化率与转化速率的关系可以看出铁酸锌的非等温碳热还原整个过程由不同的三个反应阶段组成, 第二阶段平均转化率变化最大, 从 0.085 升高至 0.813, 第二阶段对应的平均转化

温度范围是 $938.68 \sim 1126.67^\circ\text{C}$, 与 XRD 物相变化确定的主要反应温度区间基本对应。同一阶段的不同升温速率曲线形状相似, 表明在该实验条件下升温速率不改变铁酸锌在各阶段碳热还原的机理。

(3) 由铁酸锌碳热还原过程 XRD 物相变化及还原过程转化率与转化速率的关系, 可以将铁酸锌的非等温碳热还原过程可分为铁酸锌分解段、氧化锌还原段和铁氧化物还原段三个阶段。

(4) 通过对铁酸锌碳热还原第二阶段的动力学分析, 可以得出第二阶段的活化能在 $331.01 \sim 490.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 变化较大, 说明第二阶段发生的反应较为复杂, 各反应之间的活化能差异明显, 平均活化能为 $362.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 二级化学反应是这一阶段的主要控速环节, 第二阶段的主要控速方程为: $\frac{d\alpha}{dt} = 2.12 \times 10^{16} \cdot \exp\left(-\frac{362160}{8.314T}\right)(1-\alpha)^2$ 。

参 考 文 献

- [1] Tian W, Peng B, Wang S, et al. Research progress of treatment technologies for Zn-containing electric arc furnaces dust. *Environ Eng*, 2019, 37(2): 144
(田玮, 彭森, 王晟, 等. 含锌电炉粉尘处理技术的研究进展. 环境工程, 2019, 37(2): 144)
- [2] Zhang J Y, Cheng X, Song T F, et al. Analysis and forecast of the development of China's iron and steel industry. *Yejin Jingji Yu Guanli*, 2021(4): 19
(张金元, 程欣, 宋腾飞, 等. 我国钢铁行业发展状况分析及趋势预测. 冶金经济与管理, 2021(4): 19)
- [3] Wang F, Mao R, Mao S D, et al. Analysis of self-reduction process of cold-bonded briquettes made from zinc-bearing dust at high temperature. *J Iron Steel Res*, 2020, 32(7): 626
(王飞, 毛瑞, 茅沈栋, 等. 含锌粉尘冷固结团块高温自还原过程分析. 钢铁研究学报, 2020, 32(7): 626)
- [4] Zhang L Q. Analysis of Chinese ten billion tons of scrap steel resource supply under the dual-carbon background. *China Metals Digest*, 2021, 35(4): 7
(张龙强. 双碳背景下百亿吨钢铁积蓄的废钢资源供给分析. 中国冶金文摘, 2021, 35(4): 7)
- [5] Tan Y J, Guo Y F, Jiang T, et al. Treatment technology and development of zinc electric arc furnace dust. *Multipurp Util Miner Resour*, 2017(3): 44
(谭宇佳, 郭宇峰, 姜涛, 等. 含锌电炉粉尘处理工艺现状及发展. 矿产综合利用, 2017(3): 44)
- [6] Al-Harashsheh M, Aljarrah M, Rummanah F, et al. Leaching of valuable metals from electric arc furnace dust—Tetrabromobisphenol A pyrolysis residues. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2017, 125: 50
- [7] Lanzerstorfer C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of

- air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. *J Clean Prod*, 2018, 174: 1
- [8] Liu L, Zhao Q, Feng X F. Study on separation of zinc and iron from dust ash containing zinc. *J Iron Steel Res*, 2020, 32(8): 714 (刘琳, 赵强, 冯晓峰. 含锌除尘灰中铁分离研究. 钢铁研究学报, 2020, 32(8): 714)
- [9] Leclerc N, Meux E, Lecuire J M. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy*, 2003, 70(1-3): 175
- [10] Yu G, Peng N, Zhou L, et al. Selective reduction process of zinc ferrite and its application in treatment of zinc leaching residues. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2015, 25(8): 2744
- [11] Xu J F, Yang Y, Guo H R, et al. Selective decomposition process of zinc ferrite in CO reducing atmosphere. *Min Metall Eng*, 2019, 39(1): 86 (许继芳, 杨莹, 郭恒睿, 等. CO还原气氛下铁酸锌选择性分解过程研究. 矿冶工程, 2019, 39(1): 86)
- [12] Wang C, Guo Y F, Wang S, et al. Characteristics of the reduction behavior of zinc ferrite and ammonia leaching after roasting. *Int J Miner Metall Mater*, 2020, 27(1): 26
- [13] Tong L F, Hayes P. Mechanisms of the reduction of zinc ferrites in H_2/N_2 gas mixtures. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2006, 28(2): 127
- [14] Tong L F. Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite—Part 1: Pure $ZnFe_2O_4$. *Miner Process Extr Metall*, 2001, 110(1): 14
- [15] Hu X J, Liu J B, Guo P M, et al. Thermodynamic analysis of the reduction of zinc ferrite with CO—CO₂. *Chin J Eng*, 2015, 37(4): 429 (胡晓军, 刘俊宝, 郭培民, 等. 铁酸锌气体还原的热力学分析. 工程科学学报, 2015, 37(4): 429)
- [16] Junca E, Oliveira J R, Restivo T A G, et al. Synthetic zinc ferrite reduction by means of mixtures containing hydrogen and carbon monoxide. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 123(1): 631
- [17] Chen Y J, Wang Y Y, Peng N, et al. Isothermal reduction kinetics of zinc calcine under carbon monoxide. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2020, 30(8): 2274
- [18] Wu G T, Liu W, Han J W, et al. Selective decomposition behavior of zinc ferrite by reduction and oxidation. *Min Metall Eng*, 2021, 41(1): 80 (邬桂婷, 刘维, 韩俊伟, 等. 铁酸锌还原—氧化选择性分解行为研究. 矿冶工程, 2021, 41(1): 80)
- [19] Wang X, Yang D J, Ju S H, et al. Thermodynamics and kinetics of carbothermal reduction of zinc ferrite by microwave heating. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2013, 23(12): 3808
- [20] Wang X, Deng Y X, Xu J F, et al. Thermodynamic analysis and experimental study on selective reduction of zinc ferrite with carbon. *Multipurp Util Miner Resour*, 2020(2): 167 (汪鑫, 邓寅祥, 许继芳, 等. 铁酸锌配碳选择性还原的热力学分析和试验研究. 矿产综合利用, 2020(2): 167)
- [21] Li Y, Zhang J L, Yuan X, et al. Basic analysis on recovery and utilization of zinc in EAF dust. *China Metall*, 2018, 28(11): 16 (李洋, 张建良, 袁襄, 等. 电炉粉尘锌元素回收利用基础分析. 中国冶金, 2018, 28(11): 16)
- [22] Vlaev L T, Markovska I G, Lyubchev L A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. *Thermochimica Acta*, 2003, 406(1-2): 1
- [23] Xu R S, Zhang J L, Wang G W, et al. Isothermal kinetic analysis on fast pyrolysis of lump coal used in COREX process. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 123(1): 773
- [24] Kou M Y, Zuo H B, Ning X J, et al. Thermogravimetric study on gasification kinetics of hydropyrolysis char derived from low rank coal. *Energy*, 2019, 188: 116030
- [25] Ren S, Zhang J L. Thermogravimetric analysis of anthracite and waste plastics by iso-conversional method. *Thermochimica Acta*, 2013, 561: 36
- [26] Málek J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. *Thermochimica Acta*, 2000, 355(1-2): 239