



# Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作用下红土镍矿非等温碳热还原动力学研究

赵剑波<sup>1</sup>, 马东来<sup>1</sup>, 吕学明<sup>1</sup>, 游志雄<sup>1</sup>, 郑永兴<sup>2</sup>, 吕学伟<sup>1</sup>

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044;

2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

**摘要:** 采用热分析动力学方法, 研究了Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作用下硅镁质型红土镍矿非等温碳热还原的动力学规律, 确定了主要的动力学参数, 查明了还原过程的物相变化。结果表明: 添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>可降低碳热还原开始温度约250 °C, 并加速碳的气化反应; 碳热还原过程可分为三个阶段, 即初始阶段( $\alpha=0\sim0.15$ )、中期阶段( $\alpha=0.15\sim0.60$ )和衰变阶段( $\alpha=0.60\sim1.0$ )。初始阶段的活化能随着还原反应的进行由223 kJ/mol快速下降到76 kJ/mol, 受二维扩散控制; 中期阶段活化能先增加后降低, 该阶段受化学反应控制; 衰变阶段主要发生FeO及Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>的还原反应, 活化能由184 kJ/mol缓慢减小到132 kJ/mol, 随后又增加到173 kJ/mol, 该阶段受化学反应控制。与无添加剂相比, 添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>后极大地促进了红土镍矿的碳热还原, 降低了整个过程的活化能。

**关键词:** 红土镍矿; 动力学; 非等温; 碳热还原; 碳酸钠

文章编号: 1004-0609(2022)-04-1088-10

中图分类号: TG1

文献标志码: A

**引文格式:** 赵剑波, 马东来, 吕学明, 等. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作用下红土镍矿非等温碳热还原动力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 1088-1097. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37937

ZHAO Jian-bo, MA Dong-lai, LÜ Xue-ming, et al. Kinetics study of non-isothermal carbothermic reduction of nickel laterite ore in presence of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 1088-1097.

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37937

镍不仅具有优良的性能, 且常作为合金元素用于生产不锈钢、高温合金钢等, 在军事、工业和民用领域应用广泛。近年来, 世界范围内对镍资源的需求快速增长, 全球可供开采的镍资源中, 约28%是硫化镍矿, 其余72%是红土镍矿。随着硫化镍矿资源的日益枯竭, 红土镍矿因资源丰富, 已成为生产镍的主要原料。红土镍矿又可分为褐铁矿型、过渡层型和硅镁质型<sup>[1-2]</sup>。

现有红土镍矿冶炼工艺中, 针对硅镁质型红土

矿, 火法冶炼因具有流程短、工艺成熟等优势已成为主流工艺<sup>[3]</sup>。火法工艺包括高炉冶炼、回转窑-电炉熔炼(RKEF)、回转窑粒铁法(大江山法)和直接还原-磁选法<sup>[3-4]</sup>。高炉冶炼法对原料的适应性较差, 难以生产中高镍产品, 且冶炼前需要经过造块处理, 增加了能耗和污染。RKEF工艺成熟, 对原料适应性较强, 已实现大规模生产, 且镍产品质量优良, 可用于中高档不锈钢生产。然而, RKEF工艺电耗大, 仅电炉熔炼工序的电耗约占操作成本的

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51904047); 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开放基金资助项目(CNMRCUKF2004)

**收稿日期:** 2021-03-18; **修订日期:** 2021-08-06

**通信作者:** 游志雄, 副教授, 博士; 电话: 023-65112631; E-mail: youzx@cqu.edu.cn

50%以上,因此对电力的供应要求非常高。回转窑粒铁法实际是一种半熔态冶炼工艺,在能耗方面具有一定的优势,但是该方法对操作和工艺条件要求苛刻,控制不当易导致回转窑结圈,限制了该工艺的推广应用。近年来,国内外学者对直接还原-磁选工艺进行了大量的研究。由于还原过程在相对较低的还原温度下进行,因此可降低能耗<sup>[5-7]</sup>。但是为了使镍铁晶粒聚集长大,促进后续的磁选分离和镍铁的回收,通常需要对还原过程加以强化,比如通过渣相或金属相的性能调控,生成局部的液相,以强化镍铁晶粒的聚集。常用的添加剂包括  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaO}$  等<sup>[8-9]</sup>。其中,钠盐添加剂由于强化效果好,研究最为广泛。研究发现,钠离子可破坏硅酸盐的结构,焙烧过程中生成的  $\text{Na}_2\text{O}$  与硅酸盐矿物发生反应生成霞石,霞石的生成加速了金属颗粒的迁移。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在还原过程中还可以与铁氧化物生成  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}$  与金属铁形成低熔点的物相( $\text{Fe-FeS}$ ),有利于球团内镍铁晶粒的传输,从而促进金属镍铁颗粒的聚集<sup>[10]</sup>。

还原过程中金属聚集和渣金分离的前提是镍铁氧化物被还原为金属态,所使用的还原剂有固体还原剂(如石墨、煤粉)、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  等。针对不同还原剂,还原动力学的研究分为等温动力学研究和非等温动力学研究<sup>[11-14]</sup>。李博等<sup>[15]</sup>采用非等温动力学分析法对红土镍矿固相还原动力学进行了研究,由红土镍矿的质量损失曲线确定了红土镍矿固相还原的反应机理函数,求解了动力学参数。JANKOVIC 等<sup>[16]</sup>采用程序升温实验方法研究了氧化镍在  $\text{H}_2$  中非等温还原的动力学,并建立了相应的动力学理论模型。采用  $\text{CO}$  作为还原剂时,亦可通过类似的方法建立还原过程的机理模型,得到相关的动力学参数<sup>[17]</sup>。由于各研究所使用原料的性能存在一定差异,获得的动力学结果也各不相同,上述研究均是在无添加剂条件下获得的结果。针对钠盐添加剂的强化,目前的研究主要集中在钠盐促进红土镍矿还原过程中金属聚集长大和渣金分离<sup>[18-19]</sup>,而动力学研究方面较少。饶明军等<sup>[19-20]</sup>对添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  条件下红土镍矿的还原/硫化行为进行了深入的研究,查明了还原和选择性硫化的动力学规律,建立了机理模型并获得了相关动力学参数。研究表明,在红土镍矿等温还原焙烧过程中,铁氧化物的还原反应受界面化学反应控制,镍氧化物的还原及铁氧化物

的硫化反应则均受一级化学反应控制,镍氧化物还原和铁氧化物硫化反应的速率常数均远高于铁氧化物的还原反应速率常数。对于镍、铁氧化物的选择性还原/硫化而言,升高温度不利于镍、铁氧化物之间的选择性还原<sup>[20]</sup>。吕学明等<sup>[21]</sup>采用热分析动力学的方法研究了  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对碳热还原红土镍矿的影响;结果表明,添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  后,红土镍矿还原开始温度相比无添加剂时降低  $100\text{ }^\circ\text{C}$  左右,碳的气化反应开始温度也降低  $100\text{ }^\circ\text{C}$  左右;并且他们结合还原过程中的物相变化揭示了还原过程机理及强化机制。

红土镍矿还原动力学研究大部分是关于无添加剂情况下的还原过程研究,对有添加剂时的红土镍矿还原动力学研究较少。钠盐是强化红土矿还原过程的重要添加剂,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可以促进镍铁氧化物的还原,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可以促进金属的聚集和长大,进而影响后续的磁选分离。本研究的目的是考查添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  时红土镍矿的还原动力学行为。采用石墨粉作为还原剂,排除了挥发性成分的影响,运用热重-质谱联用仪原位检测还原过程气体组成的变化规律;通过经典的热分析动力学模型拟合确定非等温还原的动力学规律,结合各阶段还原试样的物相分析和气相组成变化,探讨反应机理。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

本研究使用的红土镍矿产于菲律宾,其化学成分如表1所示。由表1中可以看出, TFe 含量(质量分数)为 17.87%, Ni 含量为 1.81%,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{MgO}$  含量较高,分别为 34.97% 和 13.5%,属于典型的硅镁型红土镍矿,原料中  $\text{CaO}$  含量为 1.54%, S、P 等有害杂质含量较低。

由于红土镍矿中有大量的结晶水,烧损率高达

表1 红土镍矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of nickel laterite ore (mass fraction, %)

Ni	TFe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1.81	17.87	25.04	0.51	34.97
$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	P	S
4.75	1.54	13.50	0.005	0.064

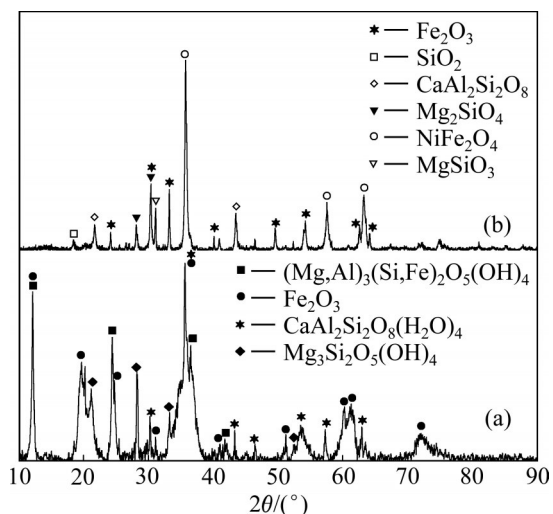


图1 红土镍矿 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of nickel laterite ore: (a) Raw material; (b) After pretreatment

17.35%。因此，在热重-质谱实验之前，先将红土镍矿置于焙烧炉中进行预处理(1000 °C 焙烧 2 h)，以去除原料中的结晶水。红土镍矿预处理前后的 XRD 谱如图 1 所示。结果表明，原矿中铁主要以赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )的形式存在，脉石矿物包括斜方沸石 $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4]$ 、叶蛇纹石 $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 、利蛇纹石 $[(\text{Mg},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 。预处理后红土镍矿中的结晶水及羟基均已除去，同时蛇纹石相分解为橄榄石( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )和顽火辉石( $\text{MgSiO}_3$ )。另外，镍铁氧化物发生反应生成 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 。

## 1.2 实验方法

对经过预处理的红土矿石进行研磨，确保样品粒度 100% 小于 0.074 mm；以石墨粉作为还原剂，将  $n(\text{C})/n(\text{O})$  固定为 1.2 进行配料并充分混匀，然后向样品添加 4.47%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (质量分数)， $n(\text{C})/n(\text{O})$  中的  $n(\text{O})$  表示铁、镍氧化物中的总的氧原子摩尔量。热重(TG)实验采用 SetaramEvo TG-DTA1750 分析仪进行，将约 20 mg 的样品装入氧化铝坩埚内( $d$  6 mm $\times$ 8 mm)，放置在热重装置的样品台上。设定好加热速率后，在保护气氛为 Ar 的条件下进行热重实验，气体流速为 20 mL/min。加热速率分别为 10 K/min、15 K/min 和 20 K/min。利用质谱仪(TILON LC D200, AMETEK LLC)原位检测热重实验产生的尾气，气体分析表明， $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  是还原过程中

的两种主要气体。

目前，非等温动力学研究有许多代表性的方法，其中，多重加热速率下的非等温热分析法应用最为广泛。热重实验在三种或三种以上的加热速率下进行，动力学参数的计算采用等转换率法，即根据实验所得的多条热分析曲线相同转化率  $\alpha$  时的数据来进行动力学参数计算，故这种方法又被称为等转化率法(Iso-conversional method)。等转化率法能够在忽略化学反应模式函数的条件下求得较为可靠的活化能值，因此该方法应用广泛，Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)、Flynn Wall Ozawa 和 Friedman 方法是三种具有代表性的等转换率方法<sup>[22-25]</sup>。在本研究中，活化能是利用 KAS 模型得到的，该模型广泛应用于动力学参数的确定，通过模型拟合可确定相应的机理函数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重实验及还原尾气分析

分别在 10 K/min、15 K/min 和 20 K/min 三种不同的加热速率下进行非等温还原实验，得到 TG 曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出，添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后，不同加热速率下得到的失重曲线相类似。加热速率为 10 K/min 时的质量损失略大于其他两种升温速率时的质量损失，但最终的质量损失基本相同。这是因为在较低的加热速率下，将试样加热到相同温度所需的时间较长，即相同温度下反应进行的时间更长。在不同的加热速率下，当温度到达

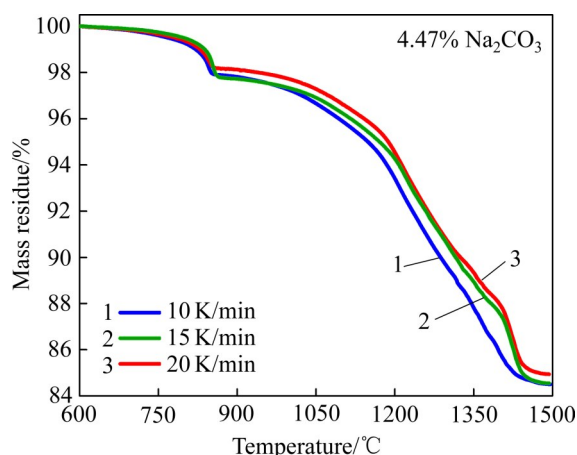


图2 添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时红土镍矿碳热还原 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of carbothermic reduction of nickel laterite ore with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition

600 °C时开始观察到质量损失,此温度明显低于没有添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>时的温度(大约950 °C),并且可以看出在反应初期红土镍矿的质量损失速率明显加快<sup>[26-27]</sup>。当温度升至1500 °C后,两条TG曲线趋于平缓,还原过程基本结束。对比添加Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的实验结果可知,添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>后,还原反应开始温度比添加Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>时降低了250 °C左右<sup>[21,27]</sup>。这表明了碳酸盐的催化活性大于硫酸盐的催化活性,碳酸盐对破坏MgSiO<sub>3</sub>和Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>等结构的作用更大,有利于赋存于其中的镍铁氧化物的还原。

还原过程使用质谱仪对尾气进行了实时检测,CO和CO<sub>2</sub>的离子流强度与温度的关系如图3所示。从图3可以看出,添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>后CO<sub>2</sub>的离子流强度在700~1100 °C之间显著增强,这表明在该温度区间红土镍矿的碳热还原反应速率较快,证明Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>对该温度区间下的红土镍矿碳热还原反应有促进作用。温度升至1100 °C后,CO的生成速率显著提高,高于CO<sub>2</sub>的生成速率,这表明碳的气化反应加强了。对比无添加剂时的结果可知<sup>[21,27]</sup>,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>有助于碳的气化反应进行。当温度上升至1300 °C时,CO的离子流强度开始逐渐降低;但温度上升至1400 °C时,CO的离子流强度又陡然上升;直到温度达到1450 °C时,CO的离子流强度再次逐渐降低。CO<sub>2</sub>的离子流强度在1100~1250 °C之间缓慢增加,随后在1300~1400 °C之间基本稳定,到1400~1450 °C时略有增加;在1450 °C时,CO<sub>2</sub>的

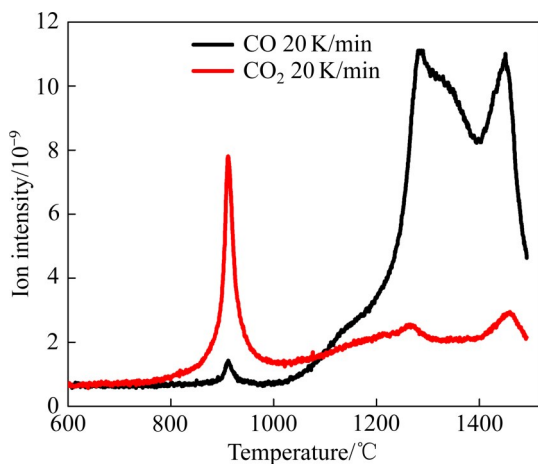


图3 红土镍矿还原过程尾气的离子流强度

Fig. 3 Intensity of ion current in off-gas during reduction of nickel laterite ore

离子流强度又逐渐降低,直到整个碳热还原过程结束。

## 2.2 转化率

还原过程的质量损失由CO和CO<sub>2</sub>组成,其中O主要来自铁氧化物和镍氧化物,研究过程忽略了Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中的碳氧损失。因此,样品的质量损失量通过式(1)计算:

$$\Delta m_{\Sigma} = \Delta m_{\text{CO}} + \Delta m_{\text{CO}_2} = \Delta m_{\Sigma} \times w(\text{CO})/100 + \Delta m_{\Sigma} \times w(\text{CO}_2)/100 \quad (1)$$

式中:  $\Delta m_{\Sigma}$  表示样品损失的总质量(g);  $\Delta m_{\text{CO}}$  表示以CO的形式损失的质量(g);  $\Delta m_{\text{CO}_2}$  表示以CO<sub>2</sub>的形式损失的质量(g); CO和CO<sub>2</sub>的质量分数表示为  $w(\text{CO})$  与  $w(\text{CO}_2)$ , 并且  $w(\text{CO}) + w(\text{CO}_2) = 100\%$ 。  $w(\text{CO})$  与  $w(\text{CO}_2)$  由式(2)计算:

$$w(\text{CO}) = \frac{28\varphi(\text{CO})}{28\varphi(\text{CO}) + 44\varphi(\text{CO}_2)},$$

$$w(\text{CO}_2) = \frac{44\varphi(\text{CO}_2)}{28\varphi(\text{CO}) + 44\varphi(\text{CO}_2)} \quad (2)$$

式中:  $\varphi(\text{CO})$  和  $\varphi(\text{CO}_2)$  表示还原尾气中CO和CO<sub>2</sub>的体积分数,其值可以通过图3中CO和CO<sub>2</sub>的离子流强度的比值获得。

某时刻样品的失氧量可通过式(3)计算:

$$\Delta m_{\Sigma\text{O}} = \Delta m_{\text{O}(\text{CO})} + \Delta m_{\text{O}(\text{CO}_2)} = \frac{16}{28} \Delta m_{\Sigma} \times w(\text{CO})/100 + \frac{32}{44} \Delta m_{\Sigma} \times w(\text{CO}_2)/100 \quad (3)$$

式中:  $\Delta m_{\text{O}(\text{CO})}$  和  $\Delta m_{\text{O}(\text{CO}_2)}$  分别表示CO和CO<sub>2</sub>带走的氧原子的质量。

转化率  $\alpha$  定义为样品某一时刻失氧量与样品总的失氧量的比值,其表达式如式(4)所示:

$$\alpha = \frac{\Delta m_{\Sigma\text{O}}}{\Delta m_{\Sigma\text{O max}}} = \frac{\frac{16}{28} \Delta m_{\Sigma} \times w(\text{CO})/100 + \frac{32}{44} \Delta m_{\Sigma} \times w(\text{CO}_2)/100}{\Delta m_{\Sigma\text{O max}}} \quad (4)$$

式中:  $\Delta m_{\Sigma\text{O max}}$  为样品总的失氧量。

由于三个不同升温速率下的转化率-温度曲线变化趋势接近,因此本实验采用升温速率为20 K/min的还原质量损失数据,探究Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>对红土镍矿还原过程动力学的影响。动力学分析时,首先计算了添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>时红土镍矿还原转化率与温度的关系,如图4所示;将转化率对时间进行求导,得到

还原速率( $d\alpha/dt$ ), 其与转化率的关系如图5所示。从图4中可以看出, 红土镍矿碳热还原转化率随温度波动较大, 总体呈加速的趋势。通过反应速率的曲线图(见图5), 可将红土镍矿添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 后的碳热还原过程分为三个阶段:  $\alpha=0\sim 0.15$ ,  $\alpha=0.15\sim 0.60$ ,  $\alpha=0.60\sim 1.0$ 。

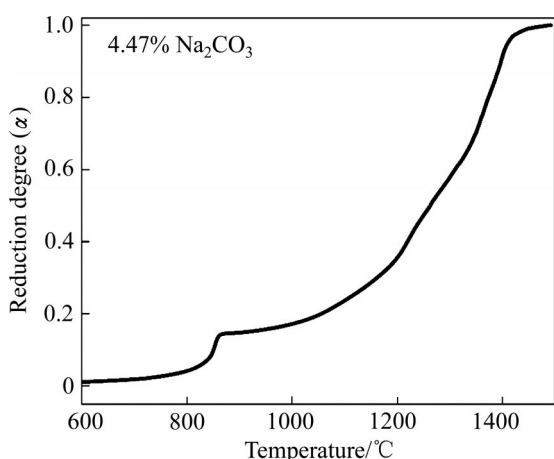


图4 添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时红土镍矿还原转化率与温度的关系

Fig. 4 Conversion degree ( $\alpha$ ) of nickel laterite ore with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition as function of temperature

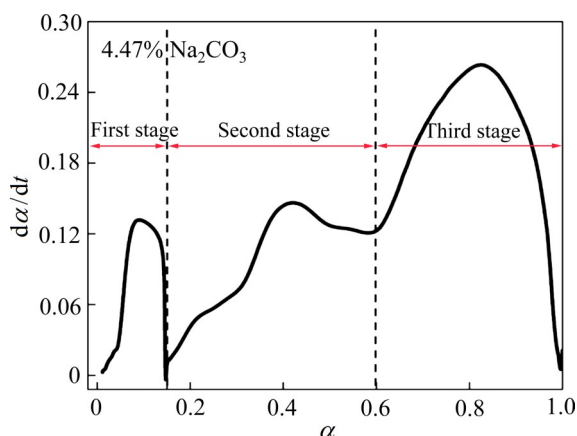


图5 添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时红土镍矿碳热还原速率与转化率的关系

Fig. 5 Carbothermic reduction rate ( $d\alpha/dt$ ) of nickel laterite ore with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition as function of conversion degree ( $\alpha$ )

### 2.3 活化能

根据KAS模型计算不同转化率条件下还原反应的活化能 $E$ 值, 计算公式如下:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{EG(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

由式(5)可知, 在加热速率相同的情况下,

$\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 成正比。因此, 通过计算斜率可获得活化能, 并在确定模型函数后得到前指数因子 $A$ 。在质量损失曲线上截取不同升温速率 $\beta$ 下相同转化率 $\alpha$ 时温度 $T$ 的值, 由 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 作散点图, 通过最小二乘法对 $\ln(\beta/T^2)$ 和 $1/T$ 进行线性回归处理, 根据线性回归直线斜率计算转化率为 $\alpha$ 时反应的活化能。图6所示为活化能计算结果。

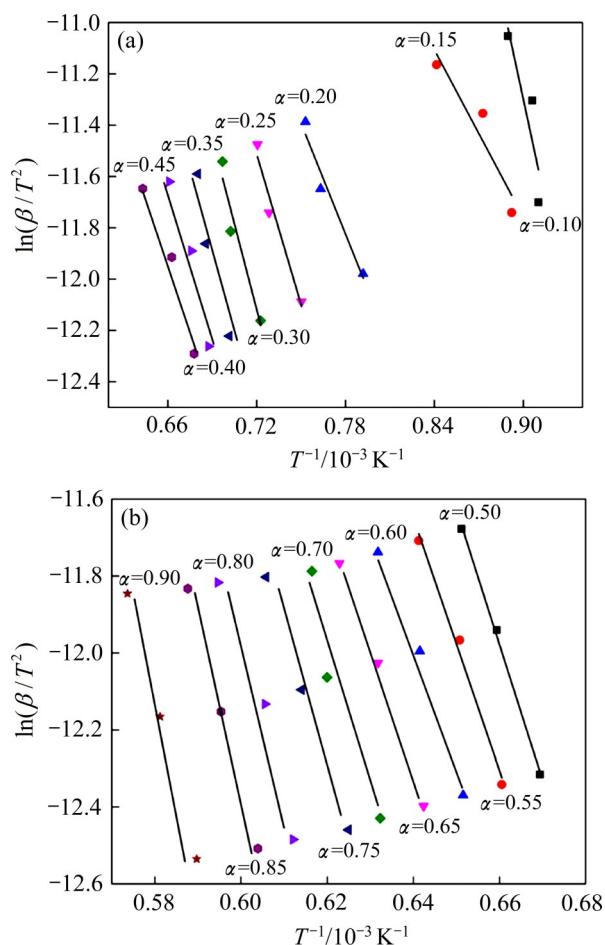


图6 基于KAS方法计算的等转化率拟合直线

Fig. 6 Calculated iso-conversional plots based on KAS method: (a)  $\alpha=0.10\sim 0.45$ ; (b)  $\alpha=0.50\sim 0.90$

图7所示为根据KAS法计算获得的碳热还原反应活化能与转化率的关系。从图7中可以看出, 活化能的变化也分为三个阶段: 第一阶段( $\alpha=0\sim 0.15$ ), 随着还原反应的进行, 活化能快速下降, 由223 kJ/mol降低到76 kJ/mol。第二阶段( $\alpha=0.15\sim 0.60$ ), 随着还原反应的进行, 活化能快速增加, 由76 kJ/mol增加到184 kJ/mol; 反应进行到 $\alpha=0.30$ 后, 活化能开始逐渐下降。第三阶段( $\alpha=0.60\sim 1.0$ ), 随着还原反应的进行, 活化能先继续缓慢下降, 由

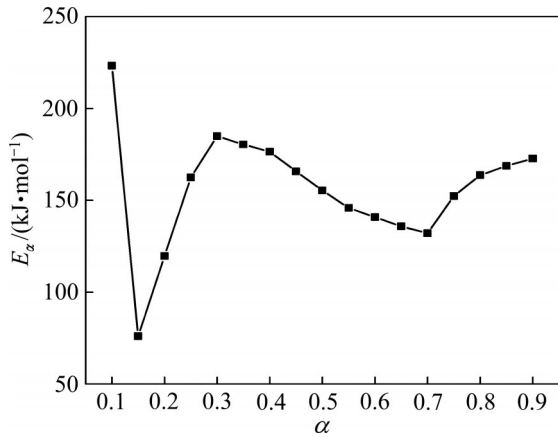


图 7 根据 KAS 法计算获得的红土镍矿碳热还原反应活化能与转化率的关系

Fig. 7 Activation energies ( $E$ ) of carbothermic reduction of nickel laterite ore obtained by KAS method as function of conversion degree ( $\alpha$ )

184 kJ/mol 减小到 132 kJ/mol; 反应继续进行到  $\alpha=0.70$  时, 活化能又开始缓慢增加, 由 132 kJ/mol 增加到 173 kJ/mol。本研究获得的活化能高于传统研究获得的的活化能, 这主要是由于原料在 1000 °C 下进行了 2 h 的预处理以去除结晶水。添加 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 后, 化学反应的活化能值相比添加 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时更低。就促进红土镍矿还原方面, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的催化作用强于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

### 2.4 动力学机理模型

利用 Coats 和 Redfern 提出的模型拟合方法得到可能的机理模型<sup>[23-25]</sup>, 由式(6)可知  $\ln(G(\alpha)/T^2)$  对  $1/T$  作图, 用最小二乘法进行线性回归, 便可得到一条直线。根据拟合度( $R^2$ ), 推断出最可能的机理函数如图 8 所示。

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

添加 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的非等温还原过程包括三个阶段: 初始阶段 ( $\alpha=0\sim0.15$ ), 中期阶段 ( $\alpha=0.15\sim0.60$ ), 衰变阶段 ( $\alpha=0.60\sim1.0$ )。对于初始阶段 ( $\alpha=0\sim0.15$ ), 反应机制为二维扩散, 积分形式为  $G(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$ , 利用 Coats-Redfern 法可以表示为:

$$\ln\left\{\frac{[1-(1-\alpha)^{1/2}]G}{T^2}\right\} = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

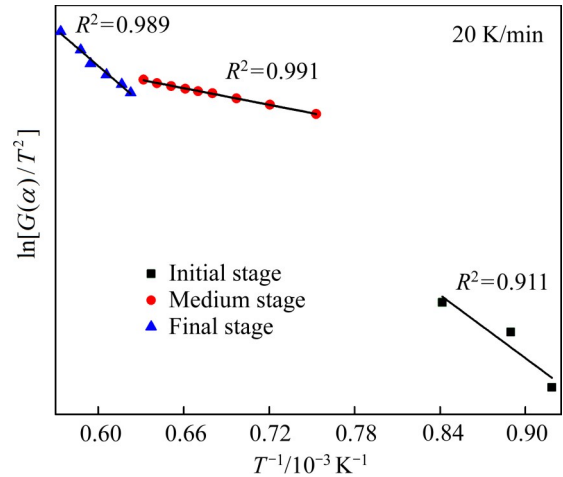


图 8 碳热还原反应过程的模型拟合曲线

Fig. 8 Model-fitting plots of carbothermic reduction process

反应中期阶段 ( $\alpha=0.15\sim0.60$ ), 反应机制为化学反应, 机理函数的积分表达式为  $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-1/2}$ , 利用 Coats-Redfern 法可以表示为:

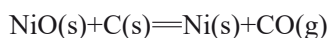
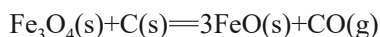
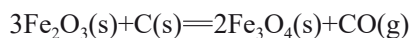
$$\ln\left[\frac{(1-\alpha)^{-1/2}}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

衰变阶段 ( $\alpha=0.60\sim1.0$ ), 机理函数的积分表达式为  $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-1}-1$ , 反应机制为化学反应, 利用 Coats-Redfern 法可以表示为:

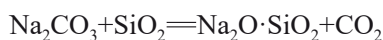
$$\ln\left[\frac{(1-\alpha)^{-1}-1}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

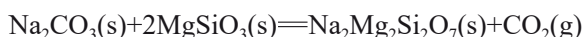
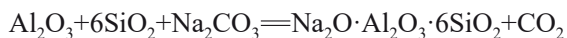
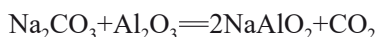
## 3 还原机理分析

针对添加 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的红土镍矿碳热还原反应的三个阶段, 结合 XRD 分析, 研究了三个阶段产物的物相组成, 结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 反应第一阶段结束即  $\alpha=0.15$  时, 矿物组成为 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 没有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这表明在第一阶段 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基本被还原为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。第一阶段发生的主要化学反应如下:



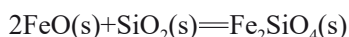
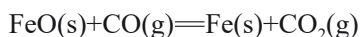
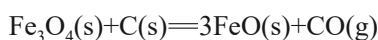
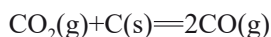
同时还可能发生如下反应:





碳热还原反应初期, 主要发生  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  被还原为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的反应, 以及  $\text{NiO}$  被还原为  $\text{Ni}$  的反应; 此时主要为固固反应, 因此反应速率慢。由图3可知, 在还原反应初期, 尾气中  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的含量很低, 从侧面证明了化学反应速率缓慢。随着反应的进行,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与顽火辉石相  $\text{MgSiO}_3$  反应生成复杂硅酸盐、铝硅酸盐物相 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) 和气体  $\text{CO}_2$  等。钠盐能破坏  $\text{MgSiO}_3$  和  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  等的结构, 有利于赋存于其中的镍和铁氧化物的还原。

碳热还原反应第二阶段结束时(即  $\alpha=0.60$ ), 有大量的金属镍铁( $\text{FeNi}$ )生成, 同时  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射峰全部消失, 但还有少量  $\text{FeO}$  的衍射峰存在, 这表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  大部分被还原为金属单质  $\text{Fe}$ , 还有少量被还原为  $\text{FeO}$ , 此时的矿物组成为  $\text{FeNi}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。第二阶段发生的主要化学反应为:



第二阶段初期( $\alpha=0.15\sim 0.30$ ), 由图3看出, 温度在  $900\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  之间时,  $\text{CO}_2$  的含量高于  $\text{CO}$ , 因此碳的气化反应还未显著发生, 此时铁氧化物主要为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 当温度升至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  后, 还原尾气中  $\text{CO}$  生成速率大于  $\text{CO}_2$  生成速率, 这表明碳的气化反应迅速发生。

碱金属阳离子可进入  $\text{FeO}$  晶格并导致晶格畸变, 从而促进  $\text{FeO}$  被还原为金属铁; 同时, 还原生成的金属铁对碳的气化反应可起到催化作用, 因此, 随着温度的升高, 气化反应加速进行<sup>[21]</sup>。添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后, 气化反应开始温度与添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  时相比降低了  $100\text{ }^\circ\text{C}$  左右。这表明碳酸盐对碳的气化反应的催化作用更加明显。相比固体还原剂石墨粉, 气体还原剂  $\text{CO}$  更容易从反应层扩散到未反应层, 促进了碳热还原反应过程。因此, 红土镍矿碳热还原反应活化能在  $\alpha=0.30$  后始降低。但是随着反应

的进行, 剩余的  $\text{FeO}$  与  $\text{SiO}_2$  反应生成  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , 这导致被还原的金属氧化物减少, 气体还原产物  $\text{CO}_2$  生成量减少, 因此碳的气化反应受阻,  $\text{CO}$  与  $\text{CO}_2$  的离子流强度相应降低, 反应速率减慢。

碳热还原反应结束, 即  $\alpha=1.0$  时, 金属镍铁( $\text{FeNi}$ )的衍射峰加强, 这表明有更多的金属镍铁生成。另外,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{FeO}$  衍射峰在这一阶段消失, 这表明  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{FeO}$  被还原, 并且由于加入的石墨粉过量, 因此当红土镍矿碳热还原反应结束后仍然有碳剩余。此时的矿物组成为  $\text{FeNi}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。因此, 碳热还原反应第三阶段发生的主要化学反应如下:

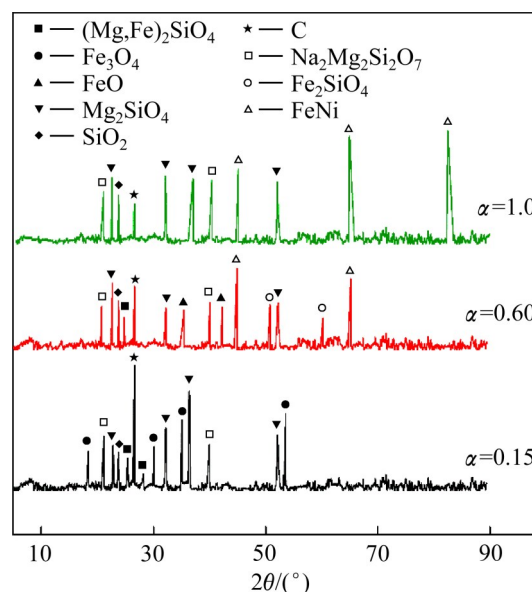
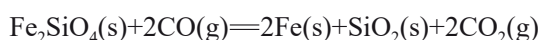
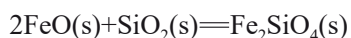
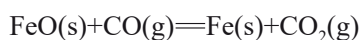


图9 添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后不同阶段红土镍矿碳热还原产物 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of reduction products of nickel laterite ore at different stages of carbothermic reduction with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition

还原过程第三阶段( $\alpha=0.60\sim 1.0$ ), 主要发生  $\text{FeO}$  及  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  被还原为  $\text{Fe}$  的反应, 但是由于  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  更难被还原, 因此活化能略微升高。但是由于碱金属阳离子可以提高碳的反应活性, 同时处于化学吸附的还原气体得到活化, 因此  $\text{FeO}$  及  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  的还原反应得以促进, 气体还原产物  $\text{CO}$  增

加。由图3可知, CO的离子流强度在1400℃时陡然上升, 这证明了上述推论。随着剩余Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>减少, CO<sub>2</sub>生成量减少, CO的生成量也随之减少, 因此反应速率达到一个峰值后又有所下降。

## 4 结论

1) 添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>后, 红土镍矿碳热还原开始温度与无添加剂时相比降低了350℃左右, 与添加Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>时相比降低了250℃左右; 碳的气化反应开始温度与无添加剂及添加Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>时相比分别降低了100℃和200℃。

2) 用Coats-Redfern法确定了不同阶段的机理函数, 对于初始阶段( $\alpha=0\sim 0.15$ ), 反应机制为二维扩散, 积分形式为 $G(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$ ; 中期阶段( $\alpha=0.15\sim 0.60$ ), 反应机制为化学反应, 机理函数的积分表达式为 $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-1/2}$ ; 衰变阶段( $\alpha=0.60\sim 1.0$ ), 机理函数的积分表达式为 $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-1}-1$ , 反应机制为化学反应。

3) 还原反应第一阶段( $\alpha=0\sim 0.15$ ), 活化能随着还原反应的进行由223 kJ/mol快速下降到76 kJ/mol; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与顽火辉石MgSiO<sub>3</sub>反应生成Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 破坏顽火辉石结构, 有利于赋存于其中的镍和铁氧化物的还原。第二阶段( $\alpha=0.15\sim 0.60$ ), 活化能由76 kJ/mol快速增加到184 kJ/mol, 随后开始逐渐下降, 此时碳的气化反应不显著, 反应活化能较大; 此后由于以间接还原反应为主, 活化能明显下降。第三阶段( $\alpha=0.60\sim 1.0$ ), 主要发生的反应为FeO及Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>的还原反应; 活化能由184 kJ/mol缓慢减小到132 kJ/mol; 当还原反应继续进行到 $\alpha=0.70$ 时, 活化能又开始缓慢增加, 由132 kJ/mol增加到173 kJ/mol。

## REFERENCES

- [1] 曲涛, 谷旭鹏, 施磊, 等. 高镁硅红土镍矿开发利用研究现状[J]. 材料导报, 2020, 34(S1): 261-267.  
QU Tao, GU Xu-peng, SHI Lei, et al. Research status of development and utilization of garnierite[J]. Materials Reports, 2020, 34(S1): 261-267.
- [2] 李金辉, 徐志峰, 高岩, 等. 氯化铵选择性浸出红土镍矿有价金属[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(5): 1049-1057.  
LI Jin-hui, XU Zhi-feng, GAO Yan, et al. Selectively leaching valuable metals from laterite nickel ore by ammonium chloride[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(5): 1049-1057.
- [3] 武兵强, 齐渊洪, 周和敏, 等. 红土镍矿火法冶炼工艺现状及进展[J]. 矿产综合利用, 2020(3): 78-83, 93.  
WU Bing-qiang, QI Yuan-hong, ZHOU He-min, et al. Status and progress in pyrometallurgy processes of a laterite nickel ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 78-83, 93.
- [4] 刘志国, 孙体昌, 王晓平. 铁质和镁质红土镍矿直接还原-磁选工艺对比[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(3): 594-604.  
LIU Zhi-guo, SUN Ti-chang, WANG Xiao-ping. Comparison of direct reduction-magnetic separation process on ferruginous and magnesian laterite ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(3): 594-604.
- [5] 李光辉, 饶明军, 姜涛, 等. 红土镍矿还原焙烧-磁选制取镍铁合金原料的新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3137-3142.  
LI Guang-hui, RAO Ming-jun, JIANG Tao, et al. Innovative process for preparing ferronickel materials from laterite ore by reduction roasting-magnetic separation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3137-3142.
- [6] YUAN Shuai, ZHOU Wen-tao, LI Yan-jun, et al. Efficient enrichment of nickel and iron in laterite nickel ore by deep reduction and magnetic separation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(3): 812-822.
- [7] 丁志广, 李博, 魏永刚. 氢气作用下硅镁型红土镍矿的低温还原特性[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1669-1675.  
DING Zhi-guang, LI Bo, WEI Yong-gang. Reduction characteristic of garnieritic laterite ore using hydrogen at low temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8): 1669-1675.
- [8] ZHOU Shi-wei, DONG Jing-cheng, LU Chao, et al. Effect of sodium carbonate on phase transformation of high-magnesium laterite ore[J]. Materials Transactions, 2017, 58(5): 790-794.
- [9] LÜ Xue-ming, LÜ Wei, LIU Mei, et al. Effect of sodium sulfate on preparation of ferronickel from nickel laterite by carbothermal reduction[J]. ISIJ International, 2018, 58(5): 799-807.
- [10] 王晓平, 孙体昌, 刘志国, 等. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>在高铁低镍型红土镍矿选择性还原焙烧中的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(10): 2197-2204.

- WANG Xiao-ping, SUN Ti-chang, LIU Zhi-guo, et al. Mechanism of sodium sulphate on selective reduction roasting of high iron and low nickel content laterite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(10): 2197–2204.
- [11] PETRUS H T B M, PUTERA A D P, SUGIARTO E, et al. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut charcoal and anthracite reductants[J]. Minerals Engineering, 2019, 132: 126–133
- [12] LI Bo, WANG Hua, WEI Yong-gang. Kinetic analysis for non-isothermal solid state reduction of nickel laterite ore by carbon monoxide[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2012, 121(3): 178–184.
- [13] ADNAĐEVIĆ B, JANKOVIĆ B. Dispersive kinetic model for the non-isothermal reduction of nickel oxide by hydrogen[J]. Physica B-Condensed Matter, 2008, 403(21/22): 4132–4138.
- [14] VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 1998, 17(3): 407–433.
- [15] 李博, 魏永刚, 王华. 红土镍矿的固相还原动力学[J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 767–771.
- LI Bo, WEI Yong-gang, WANG Hua. Solid state deoxidization kinetics of nickel laterite ore[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 767–771.
- [16] JANKOVIĆ B, ADNAĐEVIĆ B, MENTUS S. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(3): 567–575.
- [17] LI Bo, DING Zhi-guang, WEI Yong-gang, et al. Kinetics of reduction of low-grade nickel laterite ore using carbon monoxide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6): 3067–3073.
- [18] 李光辉, 饶明军, 姜涛, 等. 红土镍矿钠盐还原焙烧-磁选的机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 274–280.
- LI Guang-hui, RAO Ming-jun, JIANG Tao, et al. Reduction roasting-magnetic separation mechanisms of nickelferous laterite ore in presence of sodium salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 274–280.
- [19] RAO Ming-jun, LI Guang-hui, ZHANG Xin, et al. Reductive roasting of nickel laterite ore with sodium sulfate for Fe-Ni production. Part I: Reduction/sulfidation characteristics[J]. Separation Science and Technology, 2016, 51(8): 1408–1420.
- [20] RAO Ming-jun, LI Guang-hui, ZHANG Xin, et al. Reductive roasting of nickel laterite ore with sodium sulphate for Fe-Ni production. Part II: Phase transformation and grain growth[J]. Separation Science and Technology, 2016, 51(10): 1727–1735.
- [21] LIU Yong-jie, LÜ Xue-ming, YOU Zhi-xiong, et al. Kinetics study on non-isothermal carbothermic reduction of nickel laterite ore in presence of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ [J]. Powder Technology, 2020, 362: 486–492.
- [22] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [23] OZAWA T. Estimation of activation energy by isoconversion methods[J]. Thermochimica Acta, 1992, 203: 159–165.
- [24] FLYNN J H. Thermal analysis kinetics—Past, present and future[J]. Thermochimica Acta, 1992, 203: 519–526.
- [25] FRIEDMAN H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964, 6(1): 183–195.
- [26] LÜ Xue-ming, LÜ Wei, YOU Zhi-xiong, et al. Non-isothermal kinetics study on carbothermic reduction of nickel laterite ore[J]. Powder Technology, 2018, 340: 495–501.
- [27] 吕学明. 红土镍矿半熔融态冶炼镍铁的理论基础及工艺研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019: 47–60.
- LÜ Xue-ming. Research on the fundamentals and process for ferronickel production from laterite based on semi-molten smelting[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019: 47–60.

## Kinetics study of non-isothermal carbothermic reduction of nickel laterite ore in presence of $\text{Na}_2\text{CO}_3$

ZHAO Jian-bo<sup>1</sup>, MA Dong-lai<sup>1</sup>, LÜ Xue-ming<sup>1</sup>, YOU Zhi-xiong<sup>1</sup>, ZHENG Yong-xing<sup>2</sup>, LÜ Xue-wei<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Kinetics study of non-isothermal carbothermic reduction of nickel laterite ore was carried out in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Based on the thermogravimetry and kinetic analysis methods, relevant kinetic parameters were determined and the phase transformation during reduction was revealed. The results indicate that the starting temperature of carbothermic reduction is reduced and the gasification of carbon is intensified after adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . The reduction process can be divided into three stages: the initial stage ( $\alpha=0-0.15$ ), the middle stage ( $\alpha=0.15-0.60$ ) and the decaying stage ( $\alpha=0.60-1.0$ ). The activation energy of initial stage decreases from 223 kJ/mol to 76 kJ/mol in which the two-dimensional diffusion is identified as the mechanism function. For the middle stage, the activation energy firstly increases and then decreases. The chemical reaction mechanism is found to be the best fit. The decaying stage also belongs to chemical reaction mechanism, while the activation energy of this stage decreases from 184 kJ/mol to 132 kJ/mol and then increases to 173 kJ/mol. The reductions of Fe and  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  are the main reactions in this stage. Compared to the reduction in the absence additive, the reduction process is enhanced and the corresponding activation energy can be reduced after adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Key words:** nickel laterite ore; kinetics; non-isothermal; carbothermic reduction;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**Foundation item:** Project(51904047) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (CNMRCUKF2004) supported by the Foundation of State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, China

**Received date:** 2021-03-18; **Accepted date:** 2021-08-06

**Corresponding author:** YOU Zhi-xiong; Tel: +86-23-65112631; E-mail: youzx@cqu.edu.cn

(编辑 何学锋)