

[文章编号] 1004- 0609(2000) 05- 0710- 05

MnO₂ 碳热还原动力学及添加剂的影响^①

唐惠庆¹, 郭兴敏¹, 张圣弼¹, 郭占成²

(1. 北京科技大学 物理化学系, 北京 100083; 2. 中国科学院 化工冶金研究所, 北京 100080)

[摘 要] 在测定 MnO₂ 碳热还原表观活化能的基础上, 确认 MnO₂ 碳热还原可以分为三个阶段: 1) 在 $f < 0.3$ 时, 其控制环节为气相扩散, 2) 当 $0.3 < f < 0.6$ 时, 其控制环节为碳气化反应, 3) 当 $f > 0.6$ 时, 其控制环节为固相扩散。稀土氧化物(La₂O₃, CeO₂ 和 Ce₂O₃) 对 MnO₂ 碳热还原有催化作用, 并以 La₂O₃ 效果最佳。催化的机理在于对碳气化反应的催化。

[关键词] MnO₂ 碳热还原; 稀土氧化物; 催化作用

[中图分类号] TF802.6

[文献标识码] A

锰矿用固体碳进行预还原的意义在于可以降低锰铁合金生产成本。Akdogen 等^[1], 用预还原后的锰矿生产锰铁合金, 电炉能耗可从 3 000 kWh/t 降到约 1 600 kWh/t, 因此, 锰矿的预还原具有重要应用价值。国内外已有研究者对其进行过研究^[2~6], 但这些研究还刚刚起步, 远远没有达到系统和完善, 因此有必要作进一步研究。

为了加速锰矿预还原速度, 提高预还原效果, 达到增产节能目的, 本文着重考察 MnO₂ 碳热还原的动力学过程及部分添加剂对加速动力学过程的效果。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用的药品及其规格如表 1 所示。药品经研磨粒度小于 0.090 mm。

表 1 实验用药品

Table 1 Reagents used in experiment

Reagent	MnO ₂	CaO	C	RE oxide	Organic binder
Chemical grade	Analytical grade (86.5%)	Analytical grade (98%)	99.99%	Δ	Made in Lab

Δ: Rare earth oxide La₂O₃ 99.99%, CeO₂ 99.99%, Ce₂O₃ 99%; The major impurities of reagent MnO₂ is combined water.

1.2 试样制备

配碳量按照 MnO₂ 还原至 Mn₅C₂ 计算, 在此基础上再过量 5% 为试样中的实际加入量。为了保证

各种化学药品充分混合, 每次取 MnO₂ 试样 10.0 g, 配入分析纯 CaO 1.0 g 及所需碳量, 按实验目的配入不同比例的稀土氧化物, 把所有药品在研钵中充分混合。2.5% 的有机粘结剂与去离子水(2 mL) 预先混匀, 然后加入研钵中再与试样充分混匀。再在制样机上用 30 kN 的压力压制 $d = 16$ mm, 厚约 4 mm, 质量约 1.5 g 的圆柱形试样。试样先在空气中自然干燥, 然后在 413 K 的干燥箱中干燥 5 h, 制备好的试样放在干燥器中待用。本实验中制备了 5 种试样, 干燥后的试样用化学分析方法分析其中的全锰的含量(T_{Mn}), 如表 2 所示。

1.3 实验装置

实验所用的还原装置如图 1 所示, 其中钼丝炉炉管内径为 25 mm。

1.4 实验步骤

实验在小钼丝炉中进行。为了更快地冷却还原后的试样, 减少实验误差, 在炉子上部采用水冷。实验时, 将炉温升至所需温度, 恒温 0.5 h, 通入镁屑脱氧后的 N₂, 流量为 200 mL/min。实验采用失重法, 试样放置在由钼片作成的吊篮中, 预先称量试样与钼片盒的总质量及试样的质量, 而后置于炉口预热 10 min 后, 放入还原炉恒温带, 从恒温带温度回升至设定温度开始计时, 温度控制精度范围为 ± 2 K。达到时间后, 将吊篮提起至炉口冷却 10 min, 将试样取出, 称量还原后的试样与钼片盒的总质量。预实验表明, 钼片盒的质量在实验前后没有变化。然后分析试样中的全锰含量(T_{Mn})。通过试

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59774022)

[收稿日期] 1999- 11- 05; [修订日期] 2000- 03- 01

[作者简介] 唐惠庆(1970-), 男, 博士研究生。

表 2 实验所用各种试样成分

Table 2 Chemical compositions of samples

Sample No.	$m(\text{MnO}_2)/\text{g}$	$m(\text{CaO})/\text{g}$	$m(\text{C})/\text{g}$	$m(\text{RE})/\text{g}$	$m(\text{binder})/\text{g}$	Distilled water/mL	$T_{\text{Mn}}/\%$
1	10	1	0	0	0.4	2	38.8
2	10	1	3	0	0.4	2	38.5
3	10	1	3	0.3(I)	0.4	2	40.9
4	10	1	3	0.3(III)	0.4	2	38.2
5	10	1	3	0.3(II)	0.4	2	40.0

(I), (II) and (III) represent La₂O₃, Ce₂O₃ and CeO₂ respectively

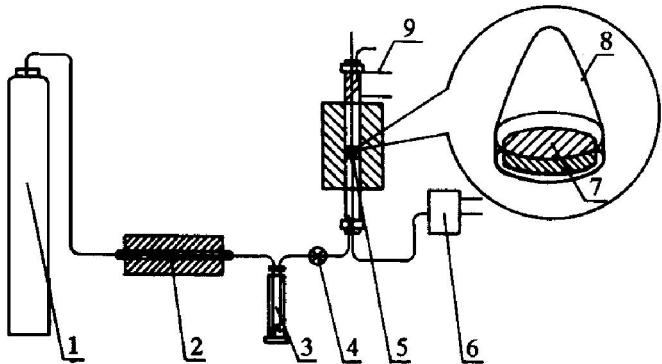


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

- 1 —N₂; 2 —Deoxidation furnace;
3 —Desiccation bottle; 4 —Flow meter;
5 —High temperature resistance furnace;
6 —Programmable temperature controller;
7 —Sample; 8 —Sample holder;
9 —Water-cooled pipe

样还原前后锰平衡的计算来保证失重法的可靠性。根据实验目的, 变换实验因素大小, 测定不同实验因素对球团还原的影响。重复同样实验, 对还原后的部分试样进行 SEM 观察。

1.5 反应分数计算方法

在本实验中, 采用反应分数表示试样还原程度, 计算方法如下: 假定试样中的残存结晶水和可挥发成分在预热阶段可以全部挥发, 则有

$$f = \frac{t \text{ 时刻的失重}}{\text{试样最大的可能失重}}$$
$$= \frac{\text{试样的失氧量} + \text{试样的失碳量}}{\text{试样中的全部氧量} + \text{试样中的全部碳量}}$$

(1)

由于 MnO₂ 与 CaO 都是容易吸水的物质, 并且在试样制备过程中加入了少量的水和有机粘结剂, 虽然经过干燥, 但是不能保证试样中的水分全部挥发, 尤其是结晶水部分。因而采用以下方法计算干燥后试样中的可挥发成分: 将试样干燥后的锰含量 T_{Mn} , 换算成 MnO₂ 的含量 T_{MnO_2} 。由锰的平衡计算试样中的水分含量(以试样 2 为例)。

试样干燥后的 $T_{\text{Mn}} = 38.5\%$, 即 $T_{\text{MnO}_2} = 60.92\%$, 由此确定 $T_0 = 22.42\%$; 计算干燥后试样中水份的含量(设为 x): $10 \times 0.865 = (8.65 + 3 + 1 + 0.4 + x) \times 0.6092$, 可得 $x = 1.1\text{ g}$ 。假定试样中的有机粘结剂在高温下全部烧损, 则试样中的可挥发成分含量为 $1.5 / 14.20 = 10.5\%$, 计算试样中 C 含量为 $3 / 14.20 = 21\%$ 。

由此可以确定实验试样中的可挥发成分及试样中氧及碳的含量。

2 结果与讨论

2.1 CaO 对 MnO₂ 还原的影响

首先考察了试样 1 的还原。在试样 1 中, 由于没有配碳, 失重应该由于试样中挥发成分的挥发及 MnO₂ 的热分解引起的。图 2 表示了在 1473 K 及 N₂ 气氛下的还原, 可见, 在不配碳的情况下, MnO₂ 的反应分数(f)只有 20% 左右, 此时反应分数与还原度等价。这与夏正初^[2]的报道有差异, 究其原因, 可能是由于试样压得比较致密, 还原时间不够长造成的。但是加热后的试样具有较好的强度, 这主要是由于 CaO 起粘结作用。

2.2 二氧化锰碳热还原机理

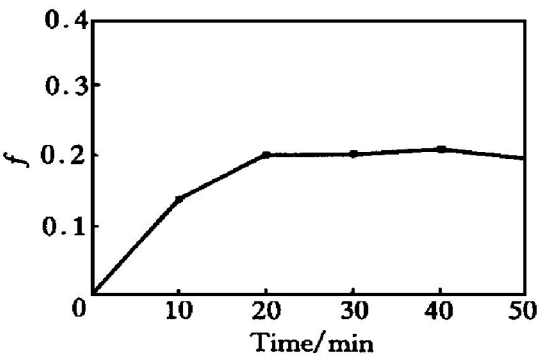


图 2 1473 K 及 N₂ 气氛下

试样 1 的反应分数 f 与时间 t 的关系

Fig. 2 Plot of reduction fraction (f) vs time (t) at 1473 K and under N₂ atmosphere

对于含碳二氧化锰试样的还原机理存在不同解释, Akdogan 等^[3]认为还原过程分为两个阶段, 即气相扩散控制阶段和碳的气化反应控制阶段; Rankin 等^[4]则认为还原过程分为三个阶段, 即气相扩散控制阶段、碳的气化反应控制阶段和固相阶段。还原的控制步骤与实验条件有很大关系, 因此有必要在此用实验确定 MnO_2 碳热还原不同阶段的控制环节。在此通过计算表观活化能来判断反应的控速步骤。

图3表示不同温度下 MnO_2 的还原分数随时间变化的实验结果。计算表观活化能的方法有许多种, 在此选用积分法^[5]。由于 MnO_2 的碳热还原涉

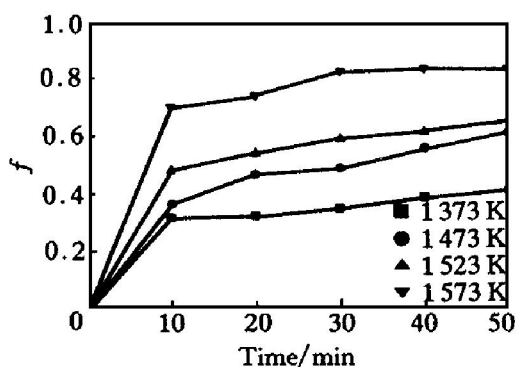


图3 不同温度下试样2反应分数(f)随时间(t)的变化

Fig. 3 Plot of reduction fraction (f) vs time (t) under N_2 atmosphere, showing effect of temperature

及到不同阶段反应机理的变化, 采用积分法的优点是可以不考虑具体反应机理。

反应分数随时间的变化可以表示为如下形式:

$$\frac{df}{dt} = kF(f) \quad (2)$$

式中 $F(f)$ — f 的函数; k — 反应速率常数。

速度常数与反应温度的关系可用 Arrhenius 公式表达:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (3)$$

式中 A — 指前常数; R — 摩尔气体常数; E — 反应表观活化能。

因此, 式(2)可以改写为

$$\int_0^f \frac{df}{F(f)} = \frac{1}{A \cdot \exp(-E/RT)} \int_0^t \frac{dt}{t} \quad (4)$$

对于某一确定 f 而言, 可以得到

$$t_f = \frac{C \cdot \exp(E/RT)}{A} \quad (5)$$

式中 t_f 为达到某一反应分数值所需的时间; C 为常数。

由式(5)两边取自然对数可得

$$\ln t_f = \frac{E}{RT} + b \quad (6)$$

因此, 利用图3的实验数据, 以 $\ln t_f$ 对 $1/T$ 作图就可以求得各个反应分数值下的反应表观活化能, 结果见图4。由图4可以探讨 MnO_2 碳热还原不同阶段的反应机理。

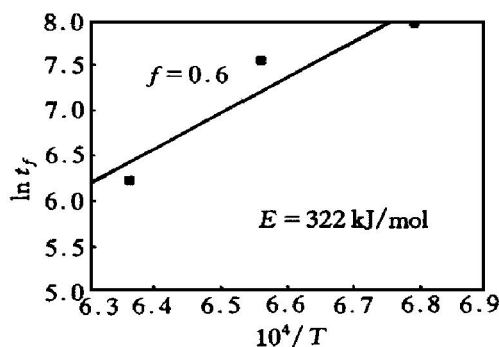
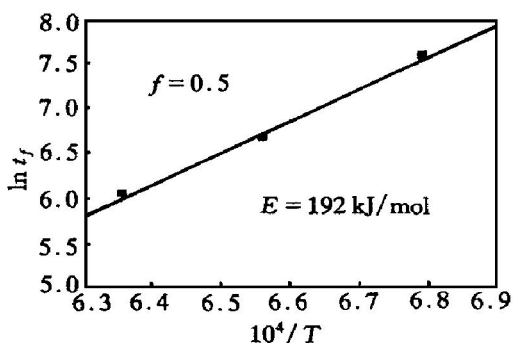
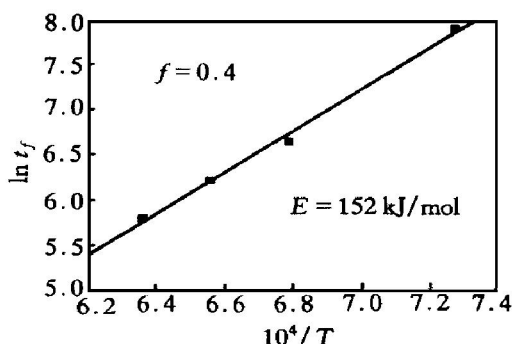
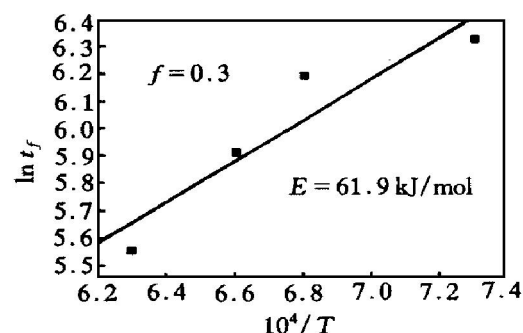
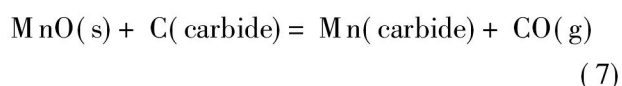


图4 不同反应分数下 MnO_2 碳热还原的活化能

Fig. 4 Values of activation energy (E) of MnO_2 carbothermic reduction at different reduction fractions

由图 4 可以看出, 对应不同的还原分数, 二氧化锰碳热还原的表观活化能相差很大。这说明在不同还原阶段, 二氧化锰的还原机理及其控制环节不同。在 $f \leq 0.3$ 时, 其反应的表观活化能 $E = 61 \text{ kJ/mol}$, 说明在反应的开始阶段, 还原是由二氧化锰与固体碳相互接触还原生成 CO 和 CO_2 气体及 MnO_2 的热分解反应。在此阶段的反应可以认为以 CO_2 和 O_2 为主。从反应的表观活化能可以认为此阶段反应的控制环节为气相扩散。到反应的第二个阶段, 还原通过 CO 进行, 反应可以表示为, 生成的 CO_2 又通过 Boudouard 反应生成 CO 以保证反应条件。在此阶段, 反应的表观活化能为 $152 \sim 192 \text{ kJ/mol}$ 。从其反应活化能的值来判断, 在此阶段, 反应的控制环节应该为固体碳的气化。这一个阶段包括 MnO 还原生成碳化物 Mn_5C_2 。反应的第三阶段出现在反应分数 $f = 0.6$ 以后, 这一阶段是还原反应最慢的阶段。在此阶段的反应是剩余的锰氧化物被固溶在碳化物相中的碳还原, 而且还原温度应该在 1473 K 以上。反应式可以表示为



从此阶段的反应表观活化能 ($E = 322 \text{ kJ/mol}$) 可以看出, 反应进行得最慢。认为是固相扩散控制阶段。因此整个还原过程可以分为以下几个步骤: 反应为气相扩散控制; 反应为碳的气化反应控制; 反应为碳和氧的固相扩散控制。

2.3 稀土氧化物的催化还原作用

MnO_2 的还原可分两个阶段, 即 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$ 和 $\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$, 由 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$ 比较容易进行, 而由 $\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$ 却很困难。为了简化, 还原温度应该选择在 MnO_2 的碳热还原机理不发生变化的还原温度处, 由图 3 可以看出, 催化实验的温度选 1473 K 是比较合适的, 温度过高, 就可能造成稀土氧化物的催化效果不容易显示出来。并且, 金属锰的气化温度只有 1523 K 。

2.3.1 不同稀土氧化物的催化效果

图 5 表示在还原温度为 1473 K 时, 添加量为 MnO_2 的 3% 的不同稀土氧化物 La_2O_3 , Ce_2O_3 或 CeO_2 对含碳 MnO_2 试样的催化还原作用。由图 5 可见, 三种不同的稀土氧化物对含碳 MnO_2 试样的还原都有不同程度的催化, 其中以 Ce_2O_3 效果最不明显, 几乎没有催化作用, 以 La_2O_3 效果最好。而 CeO_2 的效果介于在两者之间。对照图 3, 添加 3% 的 La_2O_3 的催化还原效果相当于还原温度提高 50

K , 即 1523 K 时的还原曲线。由图 5 还可见, La_2O_3 和 CeO_2 的催化作用主要表现在对锰碳热还原的第一阶段和第二阶段的催化。

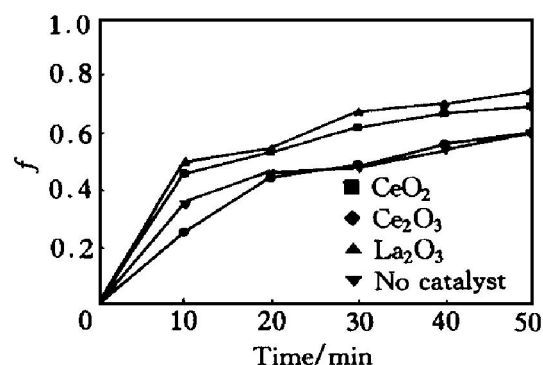


图 5 不同添加量稀土氧化物对 MnO_2 的催化效果

Fig. 5 Plots of f vs t , showing effect of RE oxide additives on reduction

2.3.2 显微结构分析

对还原 50 min 后的未添加稀土氧化物的试样和添加 La_2O_3 的试样的显微结构进行了比较, 结果见图 6。由于 La 的原子序数远大于试样中的其它

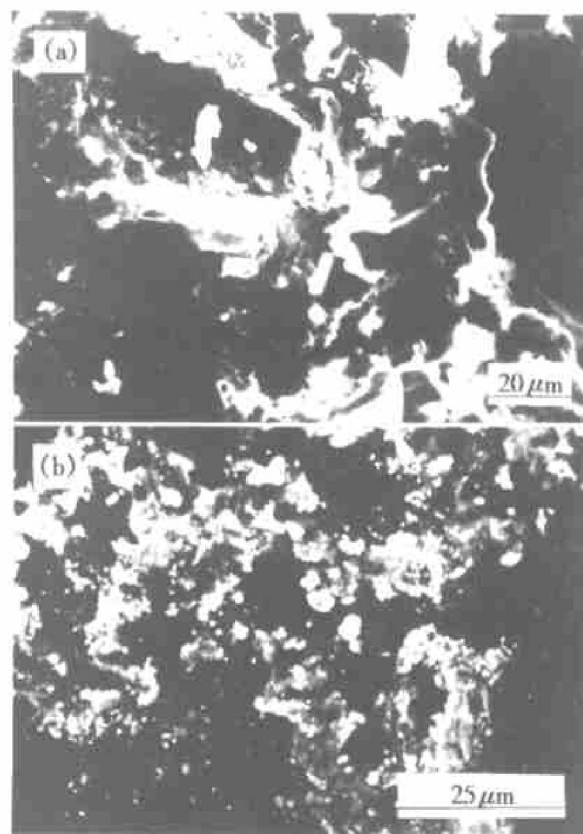


图 6 试样添加 3% 稀土氧化物 La_2O_3 前后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of different samples

(a) —Sample containing 3% La_2O_3 subjected to reduction for 50 min at 1473 K under N_2 ;

(b) —Sample containing no La_2O_3 subjected to reduction for 50 min at 1473 K under N_2

元素,因而可以用 SEM 成分像观察 La 的存在形式(图 6(b)中的细小亮点)。可以观察到大多数 La_2O_3 周围都存在孔隙,而不是如图 6(a)形成较大的块状。这也说明稀土氧化物对二氧化锰碳热还原的催化机理是碳的气化反应的催化。

3 结论

1) 通过测定各个还原阶段表观活化能,证实二氧化锰的碳热还原的控制步骤在不同的还原阶段分别由气相扩散、碳的气化反应和固相扩散所控制。

2) 通过对三种稀土氧化物添加剂(La_2O_3 , CeO_2 和 Ce_2O_3) 的实验,证明轻稀土氧化物对二氧化锰的碳热还原有催化作用,其中以添加 La_2O_3 的催化效果最为明显。

3) SEM 观察结果显示,添加稀土氧化物后,还原后试样的气孔率增大,表明稀土氧化物对 MnO_2 碳热还原的催化作用主要是促进了还原控速步骤碳的气化反应的催化。

[REFERENCES]

[1] Akdogan G and Eric R H. Kinetics of the solid-state car-

bothemic reduction of Wessel manganese ores [J]. Metallurgical and Materials Transactions (B), 1995, 26B (2): 13- 20.

[2] XIA Zheng-chu(夏正初). 含碳预还原锰球团工艺研究 [J]. Sinter and Pellet(烧结球团), 1985, 5: 8- 14.

[3] Koral A V. Improvement of the technology for producing manganese sinter [J]. Steel in Translation, 1996, 26 (2): 1- 8.

[4] Ostrovski O I and Webb T J M. Reduction of siliceous manganese ore by graphite [J]. ISIJ International, 1995, 35(11): 1331- 1339.

[5] PENG Luo-rong(彭萝珑), ZHANG Sen(张 森), XU Kuang-di(徐匡迪), et al. 含碳锰矿团块的添加剂 [A]. 第五届冶金过程动力学和反应工程学学术会议论文集(济南) [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989. 86- 90.

[6] JIANG Guo-chang(蒋国昌). 锰矿团块过程的基础研究 [J]. Ferrous Alloy(铁合金), 1989, 6: 31- 33.

[7] Rankin W J and Wynnyckyj J R. Kinetics of reduction of MnO in powder mixture with carbon [J]. Metallurgical and Materials Transactions (B), 1997, 28B: 308- 316.

[8] Dey S K, Jana B and Basumallick A. Kinetics and reduction characteristics of hematite-noncoking coal mixed pellets under nitrogen gas atmosphere [J]. ISIJ International, 1993, 7: 735- 739.

Kinetics of carbothermic reduction of MnO_2 and effect of additives

TANG Hui-qing¹, GUO Xing-min¹, ZHANG Sheng-bi¹, GUO Zhan-cheng²

(1. Department of Physico-Chemistry,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China;

2. Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

[Abstract] Based on reduction experiment, it is concluded that the carbonthermic reduction of MnO_2 is distinctly divided into three stages: gas diffusion controlling stage, carbon gasification controlling stage and solid diffusion controlling stage. The effect of rare earth oxide (La_2O_3 , CeO_2 and Ce_2O_3) on carbothermic reduction of MnO_2 was then investigated and it was found that the rare earth oxides have catalytic effect on reduction and La_2O_3 is the most affective. SEM analysis discloses that the catalytic mechanism is that rare earth oxide catalyzes the carbon gasification reaction.

[Key words] MnO_2 carbothermic reduction; rare earth oxide; catalysis

(编辑 彭超群)