

碳、硅铁及碳化硅对白钨矿还原动力学的影响

郭培民 赵沛 李正邦

(钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室,北京 100081)

摘要 在实验室用 15 kW 碳管炉进行碳粉、硅铁粉(75% Si)、碳化硅粉对白钨矿粉(67.25% WO₃)还原动力学影响的研究。结果表明,碳还原白钨矿的反应级数为二级,反应表观活化能为 234.6 kJ/mol;碳在较低温度下,反应性能差,当温度达到 1 400 °C 时,反应剧烈;随温度升高,硅铁的还原性能比较平稳,反应产生 SiO₂,使渣量增加;碳化硅高温反应性能好(≥1 400 °C);碳和硅铁适合较低合金化率(3% W),碳化硅适宜用于较高的合金化率(≥5% W)。

关键词 白钨矿 碳 硅铁 碳化硅 还原动力学

Effect of Carbon, Ferrosilicon and Silicon Carbide on Scheelite Reduction Kinetics

Guo Peimin, Zhao Pei and Li Zhengbang

(The State Key Laboratory for Advanced Iron and Steel Process and Products, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The research of effect of carbon powder, ferrosilicon (75% Si) powder and silicon carbide powder on scheelite (67.25% WO₃) powder reduction kinetics has been carried out by 15 kW carbon tube furnace in laboratory. The results showed that scheelite reduced by carbon was second order reaction and the apparent activation energy was 234.6 kJ/mol; the reactivity of carbon was poor at low temperature but its reaction rate increased obviously at temperature up to 1 400 °C. The reactivity of ferrosilicon was steady with increasing temperature, and reaction product was SiO₂ to increase slag amount. The reactivity of silicon carbide was good at temperature ≥1 400 °C. Carbon and ferrosilicon are available for low alloying ratio (3% W) and silicon carbide is suitable for higher alloying ratio (≥5% W).

Material Index Scheelite, Carbon, Ferrosilicon, Silicon Carbide, Reduction Kinetics

利用白钨矿粉冶炼合金钢,可省去生产钨铁的工序,节约能源,减少污染,降低生产成本,提高了冶炼合金钢的经济效益。钢铁研究总院等单位研究了白钨矿直接合金化的工艺和相关理论,但很少涉及白钨矿还原内在的动力学规律^[1-5]。本实验将研究碳粉、硅铁和碳化硅还原白钨矿的动力学规律,为白钨矿直接冶金合金钢工艺提供更高层次的理论基础和技术参数。

1 研究方法

在实验室碳管炉(额定功率 15 kW)中进行动力学实验。使用的原料包括白钨矿粉(成分见表 1)、碳粉(分析纯)、硅铁粉(75% Si)和碳化硅粉(成分见表 2)。

为了研究碳粉与白钨矿的还原动力学,将 24 g

表 1 白钨矿主要成分/%

Table 1 Main ingredient of scheelite / %

WO ₃	CaO	SiO ₂	S	P	H ₂ O
67.25	30.47	1.26	0.106	0.002	0.11

表 2 碳化硅主要成分/%

Table 2 Main ingredient of silicon carbide / %

SiC	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	H ₂ O
66.06	28.48	1.83	0.97	0.046	0.020	0.50

白钨矿与 2.9 g 碳混匀,放入 MgO 坩锅中(坩锅内径 50 mm,高 110 mm),然后将 MgO 坩锅置入碳管炉恒温区,以 30 °C/min 速度从室温升到一定温度(1 000 ~ 1 500 °C)并恒温一段时间(10 ~ 40 min),断电后随炉冷却,根据失重法确定样品的还原率。

为了研究硅铁和碳化硅对白钨矿还原动力学的影 响,将 4 g 硅铁或 4.2 g 碳化硅与 24 g 白钨矿混匀后放入 MgO 坩锅中,以 30 °C/min 速度从室温升到一定温度(1 000 ~ 1 500 °C)后断电,随炉冷却,然后通过 X 射线衍射定量分析法和失重法确定样品的还原率。

2 实验结果与分析

2.1 碳还原白钨矿

碳还原白钨矿的实验结果如图 1 和表 3 所示。

可见,在一定温度下,随着恒温时间变长,白钨矿的还原率提高,但曲线趋于平缓。白钨矿与碳反应速率较小,1 200 °C 恒温 40 min,还原率才达到 35% 左右,随着反应温度升高,白钨矿的还原率迅速提高,这表明反应温度的升高加快了白钨矿的还原速率。当温度高于1 300 °C 后,反应速度明显加快,在1 370 °C 左右时,由于激烈反应产生大量 CO,使得白钨矿在坩埚中沸腾起来。可见,碳还原白钨矿,低温反应性能差,在高温下由于反应过于激烈容易使炉渣产生沸腾现象。

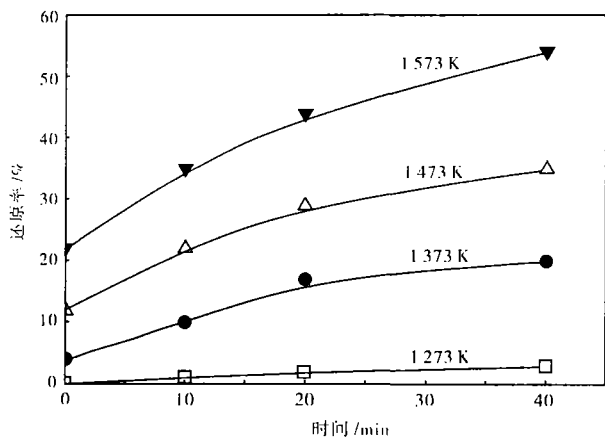


图 1 温度及时间对碳还原白钨矿还原率的影响

Fig. 1 Effect of temperature and time on yield of scheelite reduction by carbon

表 3 还原剂和还原温度对白钨矿还原率的影响 / %

Table 3 Effect of reductant and reduction temperature on yield of scheelite reduction / %

还原温度 / °C	碳粉	硅铁	碳化硅
1 100	4	27	1
1 200	12	34	4
1 300	22	44	26
1 400	47	48	46
1 500	75	60	52

2.1.1 反应级数及表观活化能

研究表明,碳还原白钨矿的反应级数为二级,通过图 2 可得反应速率常数 k 与温度 T 的关系:

$$\ln k = -\frac{234\,600}{RT} + 15.13 \quad (1)$$

因此,白钨矿与碳粉发生直接还原反应的反应速率公式为:

$$\dot{r} = \frac{d\Psi}{d\tau} = -\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \exp\left(-\frac{234\,600}{RT} + 15.13\right) \cdot \varepsilon^2 \quad (2)$$

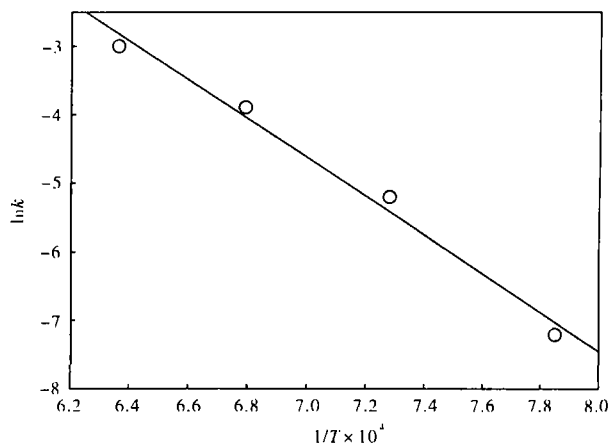


图 2 碳还原白钨矿时 $\ln k$ 与此 $1/T$ 的关系

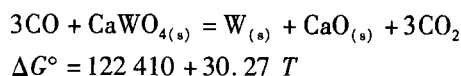
Fig. 2 Relation between $\ln k$ and $1/T$ for scheelite reduction by carbon

式中: Ψ - 反应物的转化率; ε - 未反应的量占初始量的比例; τ - 反应时间; R - 气体常数; \dot{r} - 反应速率。

反应的表现反应活化能 E 为 234.6 kJ/mol。

2.1.2 反应机理分析

根据盖斯定律和相关热力学数据^[6],得到 CO 与白钨矿的反应热力学数据:



结合碳的气化反应 ($\text{C}_{(s)} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, $\Delta G^\circ = 172\,130 - 177.46 T$), 可得到碳的气化反应与 CO 还原 CaWO_4 反应的平衡图, 见图 3。在标准条件下 (101.3 kPa), 碳的气化反应和 CO 还原 CaWO_4 反应曲线交于 A 点, 当温度低于 A 点, 碳的气化反应

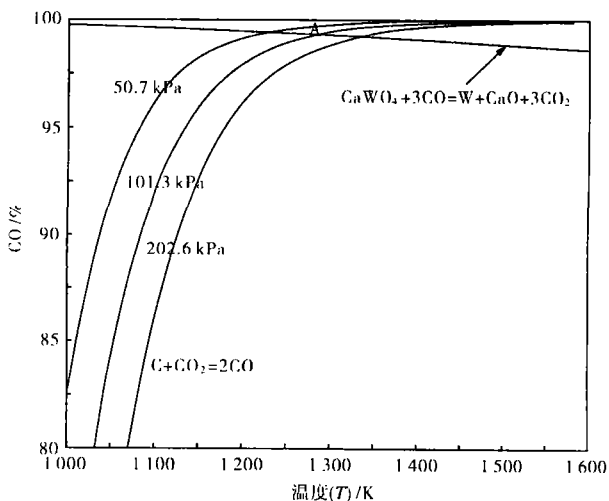
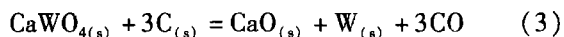


图 3 鲍氏气化反应与 CO 还原 CaWO_4 反应的 CO 平衡图

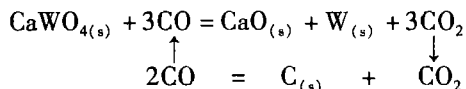
Fig. 3 CO equilibrium curves of Boudouard reaction and reaction between CaWO_4 and CO

产生的CO浓度不能满足CO还原CaWO₄反应要求,因此碳还原白钨矿只能通过固-固反应进行。



低温下反应物的晶格移动很慢,导致低温下反应速度很慢。

当还原温度高于A点的温度,气化反应产生的CO浓度能够满足CO还原CaWO₄反应的要求,因此反应还能按照下述气-固反应进行。降低体系压力,A点向低温移动,有利于气-固反应的进行。



由于CO还原CaWO₄反应要求的CO浓度很高以及反应活化能很大,导致1573 K以下,反应速度过慢。提高反应温度,反应速率常数增大,并且还原所需的CO浓度降低,因此有利于反应的进行。

2.2 硅铁还原白钨矿

根据X射线衍射定量分析,可计算出硅铁还原白钨矿的还原率,见表3。当反应温度较低时,硅铁的还原性能优于碳粉,这是因为硅与CaWO₄的反应属于放热反应($3/2\text{Si}_{(s)} + \text{CaWO}_{4(s)} = \text{CaO}_{(s)} + 3/2\text{SiO}_{2(s)} + \text{W}_{(s)}$, $\Delta G^\circ = -375140 + 14.01T$),反应所需的活化能较低。随着反应的进行,反应形成的SiO₂和CaO包覆在白钨矿的表面,形成阻碍层;由于反应属于固-固反应,原子的扩散成为反应限制性环节,随着反应温度的提高($\geq 1400^\circ\text{C}$),硅铁熔化,反应从固-固反应转为液-固反应,动力学条件得到改善,反应速度加快。

2.3 碳化硅还原白钨矿

从表3可见,1100℃以下,碳化硅与白钨矿反应速度很慢,温度升至1200℃还原率也仅为4%,在此温度区域,比碳粉还原白钨矿时的还原率还要低。当温度达到1300℃以上时,碳化硅的活性才有所提高,反应速度因此加快。当温度达到1500℃,用碳化硅还原时,白钨矿的还原率超过50%。

2.4 还原剂的性能比较

从表3可见,碳在较低温度下,反应性能较差,但是当温度达到1400℃后,反应剧烈,由于反应产生大量的CO气体,能够搅拌钢液改善反应动力学条件。但如果合金化量较大(超过3%W时),剧烈搅拌钢液,容易引发大沸腾现象。

硅铁的还原性能比较平稳,是较适宜的还原剂;但是反应产生SiO₂,使渣量增加,不能搅拌钢液,适

宜较低的合金化率(3%W),当合金化量超过5%W时,如完全使用硅铁作为还原剂,由于渣量很大,使电弧炉操作困难,冶炼时间延长。

碳化硅在较低的温度下,还原效果差,当温度 $\geq 1400^\circ\text{C}$ 后,碳化硅的活性提高,还原性能提高(表3)。与硅铁相比,碳化硅与白钨矿的反应过程产生CO气体,起到搅拌钢液效果,并且产生的渣量也少于硅铁;与碳粉相比,产生的气体量仅为碳粉与白钨矿反应产生气体量的1/3,不易引发大沸腾现象。因此碳化硅适宜用于较高的合金化率($\geq 5\%W$)。

3 结论

(1)碳还原白钨矿的反应级数为二级,反应速率公式为:

$$r = \frac{d\Psi}{d\tau} = -\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \exp\left(-\frac{234600}{RT} + 15.13\right) \cdot \varepsilon^2$$

(2)当反应温度低于碳的气化反应曲线和CO还原CaWO₄反应曲线交点温度时,反应为固-固反应,当温度高于交点温度时,还可发生气-固反应。

(3)碳在较低温度下,反应性能较差,但是当温度达到1400℃后,反应剧烈,适用于低合金化率(3%W)。

(4)硅铁的还原性能比较平稳,反应产生SiO₂,使渣量增加,适用于较低的合金化率(3%W)。

(5)碳化硅高温反应性能好,适用于较高的合金化率($\geq 5\%W$)。

国家自然科学基金资助项目(编号:50474006)

参考文献

- 1 陈宗祥,李金荣.用白钨精矿代替钨铁炼钢的研究.钢铁,1992,(11):15
- 2 李金荣,毛杰.电炉炼钢钨、钼混合氧化物直接还原合金化.特殊钢,1997,18(1):40
- 3 李正邦,郭培民,张和生.用白钨矿、氧化钨和钒渣冶炼合金钢的热力学分析.钢铁研究学报,1999,11(3):14
- 4 郭培民,李正邦,林功文.用白钨矿冶炼合金的动力学分析.钢铁研究学报,2000,12(4):15
- 5 李正邦,郭培民,冯仲渝,等.白钨矿和氧化钨直接合金化的理论分析及工业试验.钢铁,1999,34(10):20
- 6 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册.沈阳:东北大学出版社,1994

郭培民(1975-),男,博士,高级工程师,从事低温冶金、直接合金化及钒钛磁铁矿等资源综合利用研究。

收稿日期:2006-08-31