

MgO-C-S(FeS)反应的热力学过程

刘坤 高鑫 邢飞 赵奇 刘宜州

(辽宁科技大学材料与冶金学院,鞍山114051)

摘要 采用 Setsys Evolution 同步热分析系统对(1)氧化镁+碳粉+单质硫,(2)氧化镁+碳粉+硫化亚铁,(3)氧化镁+碳粉+硫化亚铁+铝粉+赤铁矿(Fe₂O₃)3种试验方案以10~25℃/min的升温速度在1350℃氮气中试验研究了MgO-C-S(FeS)反应的热力学过程,得出差热-热重曲线。结果表明,MgO-C-FeS体系的反应温度要低于MgO-C-S体系的反应温度,在MgO-C-FeS体系中加入发热剂,会使体系的反应提前。

关键词 MgO-C-S(FeS)反应过程 氧化镁 脱硫 热分析

Thermodynamic Process of Reaction System of MgO-C-S (FeS)

Liu Kun, Gao Xin, Xing Fei, Zhao Qi and Liu Yizhou

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051)

Abstract With using Setsys Evolution synchronous thermal analysis system the thermodynamic process of reaction of MgO-C-S (FeS) on 3 kinds of scheme- (1) magnesium oxide + carbon powder + sulphur, (2) magnesium oxide + carbon powder + ferrous sulfide and (3) magnesium oxide + carbon powder + ferrous sulfide + aluminium powder + hematite (Fe₂O₃) with heating rate 10 ~ 25 °C/min nitrogen atmosphere at 1350 °C has been tested and researched to get differential thermal-thermo gravimetric curves. Results show that the reaction temperature of MgO-C-FeS system is lower than that of MgO-C-S system, and with adding thermite in MgO-C-FeS system the reaction of system shall be moved up.

Material Index MgO-C-S (FeS) Reaction Process, Magnesium Oxide, Desulfurization, Thermal Analysis

为了提高铁水炉外脱硫^[1-2]效率,采用菱镁矿基脱硫剂,直接加入铁水中,利用还原出来的金属镁蒸气^[3],直接对铁水进行脱硫,达到简化生产工艺、降低能耗和生产成本的目的。根据热力学过程分析^[4-6],设定3种试验方案,采用4种不同的升温速率,以MgO-C-S(FeS)反应体系作为研究对象,通过Setsys Evolution同步热分析系统收集反应数据,分析反应过程和反应因素^[7]。

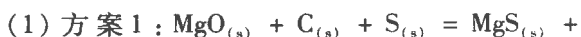
1 实验方法

Setsys Evolution同步热分析系统具有智能等温技术、能够自动气体切换以及流量自动控制,可同时测量样品的热流、转变温度和质量变化3种信息。

化学纯试剂为:碳粉(C)、氧化镁(MgO)、硫化亚铁(FeS)、升华硫(S)、铝粉(Al)和赤铁矿(Fe₂O₃)。采用4种升温速率:10、15、20、25℃/min。

采用Kissinger法^[8]进行差热分析,因此每个样品选取4个升温速率,差热分析方案如表1。

实验按3组方案,主要研究氧化镁和碳在铁水中与硫和硫化亚铁反应的热力学及动力学变化过程,以及加入发热剂后的热力学及动力学变化^[8]。实验步骤为:



方案	样品组成	含量(摩尔比)
1	氧化镁+碳粉+单质硫	1:1:1
2	氧化镁+碳粉+硫化亚铁	1:1:1
3	氧化镁+碳粉+硫化亚铁+铝粉+赤铁矿	1:1:1:0.46:0.23

注:气氛-氮气;气体流速30 mL/min;最高温度1350℃。

CO_(g),按摩尔比1:1:1进行配比;

(2) 方案2: $MgO_{(s)} + C_{(s)} + FeS_{(s)} = MgS_{(s)} + CO_{(g)} + Fe_{(s)}$,按摩尔比1:1:1进行配比;

(3) 方案3: $MgO_{(s)} + C_{(s)} + FeS_{(s)} = MgS_{(s)} + CO_{(g)} + Fe_{(s)}$,其中采用的发热剂的反应式为 $2Al_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} = Al_2O_{3(s)} + 2Fe_{(s)}$ 。

把铝粉和赤铁矿(Fe₂O₃)作为发热剂,采用铝热还原反应产生的大量的热量向MgO+C+FeS进行供热,体系中铝热还原反应放出大量的热量ΔH_{放热},使整个反应体系温度上升,其热量的分配可以从以下3个方面得到:

①使MgO+C还原反应升温到反应的最佳温度所需的热量吸收ΔH_{吸热1}。

②在发热剂的反应过程中,使铝热反应自身的产物Al₂O₃和Fe也上升到第①步温度的热量吸收ΔH_{吸热2}。

③在第①步温度下,使得还原反应得以进行的热量吸收 $\Delta H_{\text{吸热}3}$ 。

由于 $\Delta H_{\text{吸热总}} = \Delta H_{\text{吸热}1} + \Delta H_{\text{吸热}2} + \Delta H_{\text{吸热}3} = -\Delta H_{\text{放热}}$, 通过热力学计算^[2-3], 得到反应物之间的摩尔配比为 C: MgO: FeS: Al: Fe₂O₃ = 1: 1: 1: 0. 46: 0. 23。

2 差热-热重测试结果分析

2.1 方案 1 (Mg-C-S 体系)

方案 1 采用了 4 种不同升温速率, 由图 1 热流曲线的变化趋势可以看出, 在加热的初始阶段, 样品不断吸收热量, 由于样品反应物存在一定的水分和结晶水, 在加热的初始阶段热流曲线上会产生几个小的吸热峰。而硫的沸点为 445 °C, 随着温度的增加, S 开始升华或者蒸发, 在 400 °C 左右时热流曲线上产生一个吸热峰, 从失重曲线上可以看出, 反应物的质量有一定的减少。500 °C 时 S 的升华基本结束, 反应物中只剩下 MgO 和 C。随着温度的继续升高, 当温度 (T) 升到 710 °C 左右时, 反应物中的 MgO 与 C 发生剧烈的反应并吸收大量的热量, 生成 CO 气体。在热流曲线上出现一个明显的吸热峰, 同时失重曲线相对应有一个明显的失重变化。主反应完成后, 失重曲线基本保持平稳不变。

2.2 方案 2 (Mg-C-FeS 体系)

方案 2 采用了 4 种不同升温速率 (图 2), 反应物中固体的 FeS 有 3 种晶变, 而晶变的过程中固体的 FeS 会吸收热量而质量不发生变化, 如图 2 (a) 中, 较慢的升温速率更加清晰的体现出 FeS 的晶体转变吸热。该方案的反应物中也存在一定的水分和结晶水, 随着温度的升高, 会蒸发出去, 所以在主反应未进行前, 热流曲线上会产生几个小的吸热峰, 从失重曲线上可

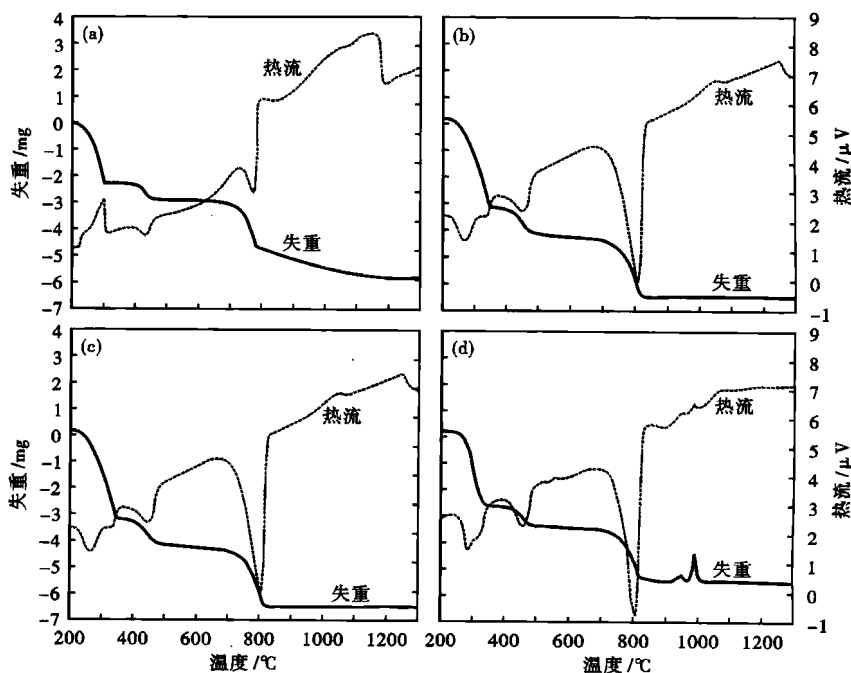


图 1 方案 1 (氧化镁 + 碳粉 + 单质硫) 在升温速率 / (°C · min⁻¹) 10 (a)、15 (b)、20 (c) 和 25 (d) 时的差热-热重曲线

Fig. 1 Differential thermal-thermo gravimetric curves for scheme 1 (magnesium oxide + carbon powder + sulphur) with heating rate / (°C · min⁻¹) 10 (a); 15 (b); 20 (c) and 25 (d)

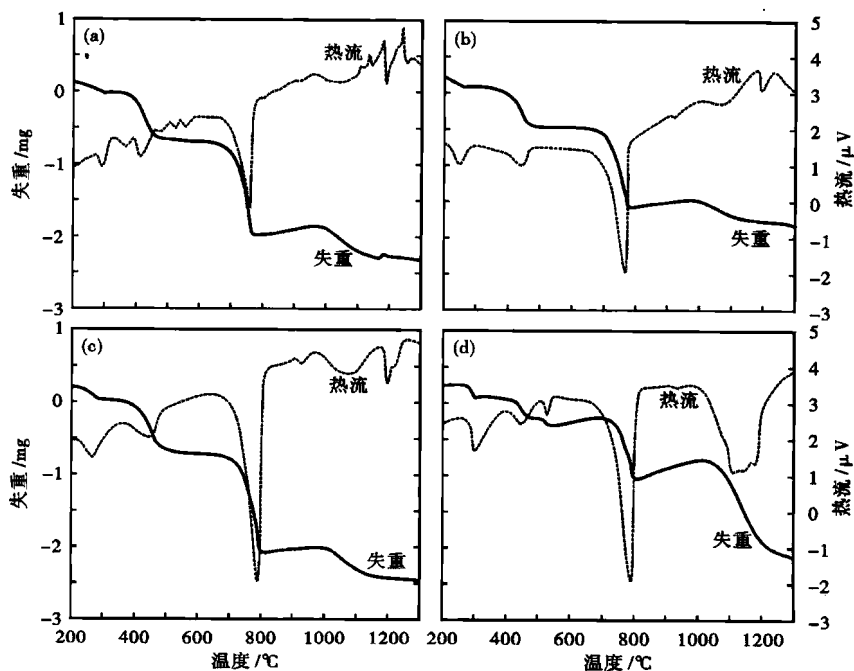


图 2 方案 2 (氧化镁 + 碳粉 + 硫化亚铁) 在升温速率 / (°C · min⁻¹) 10 (a)、15 (b)、20 (c) 和 25 (d) 时的差热-热重曲线

Fig. 2 Differential thermal-thermo gravimetric curves for scheme 2 (magnesium oxide + carbon powder + ferrous sulfide) with heating rate / (°C · min⁻¹) 10 (a); 15 (b); 20 (c) and 25 (d)

以看出,反应物有一个失重。达到700℃左右时,C首先和MgO发生反应,并吸收大量的热,生成镁和CO气体。镁在700℃以液态的形式存在,失重曲线上存在一个明显的失重变化,这主要由CO气体逸出造成的,同时在热流曲线上出现一个明显的吸热峰。

镁的沸点是1090℃,达到1000℃左右时,镁逐渐由液态转变成气态,吸收热量,这时镁蒸气一部分从反应仪器中逸出,在失重曲线上可以看到一个失重。而另一部分的镁蒸气和反应物中的FeS反应,生产MgS和Fe并吸收大量的热量,在热流曲线上出现一个明显的吸热峰。

2.3 方案3(Mg-C-FeS体系+发热剂)

方案3(图3)与方案2的主要反应物相同,所不同的是加入了由Al粉和Al₂O₃组成的铝热发热剂。达到660℃左右,系统出现第1个明显的吸收峰,失重曲线上没有明显的失重,这是铝自身吸热的熔化反应,而熔化的Al粉和Fe₂O₃发生铝热反应发出大量的热,被反应物吸收。在690℃左右时,以铝热反应作为发热剂的条件下,反应物中的C首先和MgO发生反应,吸收大量的热,生成镁和CO气体。镁在690℃以液态的形式存在,失重曲线上存在一个明显的失重变化,主要由CO气体逸出造成的,同时在热流曲线上形成第2个明显的吸热峰。1000℃以上曲线变化趋势与方案2相同。

3 结论

方案1(Mg-C-S体系)中,硫首先升华或者蒸发,当温度(*T*)升到710℃左右时,反应物中的MgO与C发生剧烈的反应并吸收大量的热量,生成CO气体。方案2(MgO-C-FeS体系)中,当温度达到700℃左右,反应物中的C首先和MgO发生反应。当温度(*T*)达到1000℃左右时,镁逐渐由液态转变成气态,一部分从反应仪器中逸出。而另一部分的镁蒸气和反应物中的FeS反应。方案3(MgO-C-FeS体系+发热剂)中,在发热剂的作用下,比较于方案2,

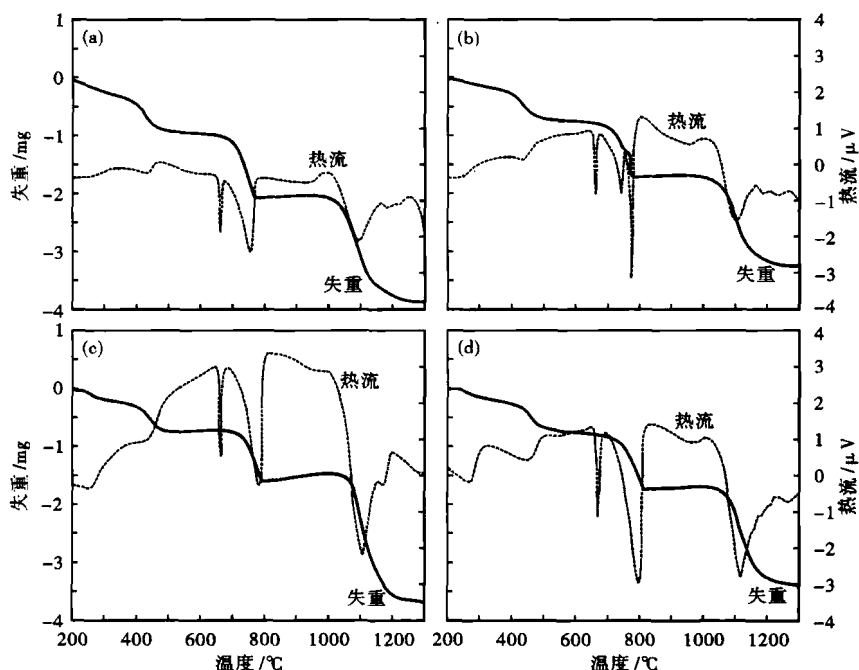


图3 方案3(氧化镁+碳粉+硫化亚铁+铝粉+赤铁矿)在升温速率/(℃·min⁻¹)10(a)、15(b)、20(c)和25(d)时的差热-热重曲线

Fig.3 Differential thermal-thermo gravimetric curves for scheme 3 (magnesium oxide + carbon powder + ferrous sulfide + aluminium powder + hematite) with heating rate / (℃·min⁻¹) 10 (a); 15 (b); 20 (c) and 25 (d)

整个反应体系的反应温度提前。

辽宁省镁资源办资助项目(2011801);辽宁省“大学生创新创业训练计划”项目(201210146004);高等学校博士点专项科研基金资助项目(20102120120001)

参考文献

- [1] 欧阳守忠. 铁水脱硫预处理及其有关技术的新发展[J]. 炼钢, 1995, 11(6): 58-61.
- [2] 李博知, 王钦, 武铁. 镁基脱硫剂在炉外脱硫中的技术分析[J]. 钢铁技术, 2003(4): 8-10.
- [3] 李志华. 氧化镁真空碳热还原反应实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
- [4] 李余曾. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987: 129-219.
- [5] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 79-80.
- [6] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 36-38.
- [7] 朱文涛. 物理化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995: 32-35.
- [8] 沈玉芳, 陈栋华, 胡小安. 热分析动力学处理方法现状及进展[J]. 中国民族大学学报(自然科学版), 2002, 21(4): 11-15.

作者简介见第4页

收稿日期: 2013-01-14