

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.01.009

高镁贫镍红土矿碳还原动力学

彭博^{1,2} 王宇鲲^{1,2} 魏永刚^{1,2}

(1. 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;
2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 首先由多重升温速率热重实验获得样品质量随温度的变化关系, 并计算出碳热还原反应转化率及反应速率, 随后采用热分析动力学微分法(Kissinger)和积分法(Flynn-Wall-Ozawa)分析还原过程动力学参数, 最终明确了高镁贫镍红土矿碳还原过程反应动力学特征。结果表明, 碳热反应过程分为两步: 第一步在 500~800 °C, 对应金属氧化物与固相还原剂的反应, 生成磁性铁、镍和 CO, 对应反应表观活化能为 260.4 kJ/mol; 第二步在 800 °C 至反应结束, 主要是 CO 与磁性铁反应生成 FeO, FeO、NiO 与 CO 反应生成镍铁合金, 以及 CO₂ 和 C 发生布多尔反应生成 CO, 对应活化能为 191.2 kJ/mol。由此证实了高镁贫镍红土矿碳热还原多步反应的动力学特征。

关键词: 热分析动力学; 还原; 红土镍矿; 活化能

中图分类号: TF815 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2021)01-0046-06

The kinetics of carbon reduction of high magnesium low nickel laterite ore

PENG Bo^{1,2} WANG Yu-kun^{1,2} WEI Yong-gang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: First, the relationship between sample mass and temperature was obtained by multiple heating rate thermogravimetric experiment, the conversion rate and reaction rate of carbothermal reduction reaction were calculated. Then the kinetic parameters of the reduction process were calculated by Kissinger method and Flynn-Wall-Ozawa(FWO)method, and the kinetics characteristics of carbon reduction process of high magnesium low nickel laterite ore were determined. The analysis shows that the reaction process is divided into two steps: the first step is the reaction of corresponding metal oxide with solid reducing agent in 500 ~ 800 °C to produce magnetic iron, nickel and Co, with the apparent activation energy of 260.4 kJ/mol, and the second step is the reaction CO of with magnetic iron from 800 °C to the end of the reaction to produce FeO, the reaction of FeO and NiO with CO to produce nickel iron alloy, and the budol reaction of CO₂ and C to produce CO, with the corresponding activation energy of 191.2 kJ/mol. The above results have confirmed dynamic characteristics of carbon thermal reduction multi-step reaction of high magnesium and low nickel laterite ore.

Key words: kinetics; reduction; laterite ore; activation energy

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1302274, 51304091)

第一作者:彭博, 硕士研究生, 研究方向为复杂有色金属资源综合利用。

通信作者:魏永刚, 博士, 教授; E-mail: weiygcp@aliyun.com

镍是一种重要的金属, 具有抗氧化、耐腐蚀、耐高温、延展性好、强度高优点, 被广泛用于生产不锈钢、金属电镀、燃料电池等^[1]。世界范围内可开采的镍资源大约有 70% 是红土镍矿^[2]。目前, 镍的冶炼近 70% 来源于硫化镍矿, 但是随着镍需

求的增加以及硫化镍矿的日渐枯竭，研究焦点正逐渐向红土镍矿转移。红土镍矿是由含镍的橄榄石岩在潮湿气候下通过化学风化沉积形成的^[3]。在风化过程中，镍逐渐向不同的次生矿物中聚集。红土镍矿矿床通常可分为褐铁矿层、过渡层和腐殖土层三个部分^[4]。褐铁矿层靠近地表，含大量针铁矿^[5]，矿床铁含量较高，镁含量较低。腐殖土层主要为硅镁型红土镍矿，含有利蛇纹石、石英和磁赤铁矿，具有高铁高镁的特点。

国内外学者对红土镍矿动力学进行了大量的研究，如 PICKLES^[1]对褐铁型红土镍矿的干燥动力学进行了研究，确定了红土镍矿脱水过程的控制步骤。JANKOVI 等^[6]报道了氢气还原氧化镍的动力学研究，得到了氧化镍和氢气反应过程的相关动力学参数，以及反应符合的动力学模型。李博等^[7]对红土镍矿固相动力学进行了研究，给出了红土镍矿一定温度范围内的分解机理以及动力学参数，并借此分析了红土镍矿还原机理。LI 等^[8]还研究了以一氧化碳为还原剂的不同氧化铁-氧化镍复合物的非等温还原动力学和机理。目前对红土镍矿的动力学分析大多是红土镍矿脱水、分解以及纯物质 Fe₂O₃、NiO 还原等方面的研究，但对红土镍矿碳还原动力学的研究却鲜有报道。基于此，本文主要研究还原过程高镁贫镍红土矿碳还原动力学特征，采用非等温动力学研究方法，在多重升温速率条件下对样品进行热重实验，获得样品质量随温度升高的变化曲线，并利用热分析动力学的微分法 (Kissinger) 与积分法 (Flynn-Wall-Ozawa, FWO) 对碳热还原反应过程进行动力学分析。两个计算方法可避免因反应机理函数的选择可能带来的误差。首先根据热重曲线变化规律分阶段研究了反应过程最大反应速率与温度的对应关系，采用 Kissinger 微分法计算反应活化能，随后由 FWO 积分法计算整个碳热还原反应过程表观活化能，以此验证高镁贫镍红土矿碳热还原的多步反应特点，获得的研究结果为进一步揭示还原焙烧过程红土镍矿碳还原机理以及红土镍矿的火法处理提供理论借鉴。

1 实验

1.1 原料

实验用试样为云南某地区红土镍矿，其主要化学组成见表 1，XRD 分析结果如图 1 所示。可知，矿中 Ni 含量低，MgO 含量高，属于高镁贫镍红土

矿。可见该红土镍矿的主要物相为利蛇纹石、石英及磁赤铁矿。将实验所用红土镍矿在 650 °C 下预焙烧脱除自由水，且物相发生由利蛇纹石相转为橄榄石相的相变，预焙烧后的红土镍矿 XRD 图谱见图 1。实验用还原剂碳为分析纯试剂。

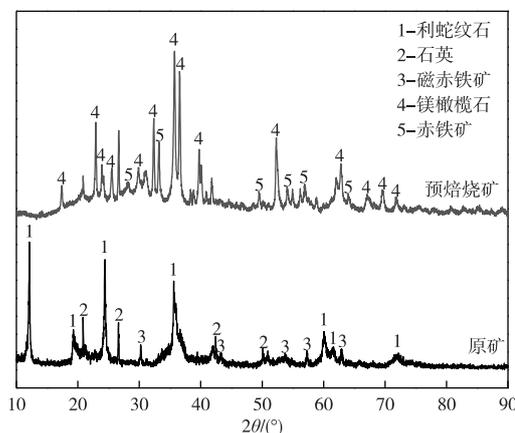


图 1 红土镍矿和预焙烧红土镍矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of laterite ore and pre-roasting laterite ore

表 1 红土镍矿化学成分

Table 1 Chemical analysis of the laterite ore /%						
成分	TFe	Ni	Co	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
含量	9.67	0.82	0.03	31.49	37.37	1.89

1.2 实验方法

称取 5 g 预焙烧矿，添加 6% 的分析纯碳，并充分混匀。用电子天平称 300 mg 样品放入坩埚中，再将坩埚置于热重仪器称量托盘上，向热重仪器内部通入一定流速的氮气以排出空气，并在仪器匀速升温至 1 300 °C 的过程中持续通入 30 mL/min 的氮气，实验结束后冷却至室温将样品取出。所有热重实验均使用 HTG-1 型热重设备在氮气气氛 (30 mL/min) 下进行。采用三个线性升温速率 (5、10、20 K/min) 的数据对粉末状样品进行动力学研究。

1.3 动力学方法

气-固反应的动力学分析数据可以在不同的条件下得到，这里分析的数据是在非等温条件下获得的，随着时间的推移温度呈线性上升 ($\beta = dT/dt$, β 是升温速率, T 是温度, t 是时间)。在这样的条件下，反应速率可以用一般式表示：

$$d\alpha/dt = A f(\alpha) \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

式中， α —转化率，%； A —指前因子； E_a —活化能，J； $f(\alpha)$ —转化率和反应过程的关系； R —摩尔气体常数。式 1 用 E_a 、 A 、 $f(\alpha)$ 来表示反应过程

中的物理或化学变化。

1.3.1 Kissinger 法

Kissinger 法通过线性升温实验中反应速率极大值点的升温速率对数和温度的倒数作图来确定固态反应的表现活化能^[9]，见式 2。

$$\ln\beta/(T_{\max}^2) = \ln AR/E_a + \ln[n(1-\alpha_{\max})^{n-1}] - E_a/(RT_{\max}) \quad (2)$$

式中， β —升温速率，K/min； T_{\max} —质量损失率极大值点处的温度，K； α_{\max} —质量损失率极大值点处的转化率，%； n —反应级数。 n 为 1 时， $n(1-\alpha_{\max})^{n-1} \approx 1$ ，由 Kissinger 得出式 3。

$$\ln\beta/(T_{\max}^2) = \ln AR/E_a - E_a/(RT_{\max}) \quad (3)$$

可将(3)式中 $\ln\beta/(T_{\max}^2)$ 和 $1/T_{\max}$ 进行线性拟合，由截距可得 A ，由斜率可得 E_a 。

1.3.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法通过线性升温实验中中等转化率点的升温速率对数和温度的倒数建立方程^[10]，基本形式见式 4。

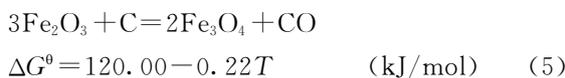
$$\ln\beta = \ln(AE_a)/(Rg(\alpha)) - 5.331 - 1.052E_a/RT \quad (4)$$

式中， $g(\alpha)$ —反应模型积分形式的代数表达式，当 α 相同时，可将 $\ln\beta$ 与 $1/T$ 进行线性拟合，并通过斜率得到表现活化能。

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

硅镁型红土镍矿中金属氧化物的还原主要分为以下两步：固定炭直接与矿石中的金属矿物发生固-固直接还原反应；炭直接还原金属氧化物产生的 CO 以及布多尔反应产生的 CO 与矿石中的金属矿物发生气-固还原反应^[7]。炭直接还原金属氧化物的主要反应为式 5、6，对应的标准吉布斯自由能与温度的关系如图 2 所示。可以看出 Fe_2O_3 在 270 °C 开始就可以被还原成 Fe_3O_4 。NiO 的直接还原也很容易发生，在 430 °C 就可以开始反应。



在上述固-固反应过程中，产生的 CO 可作为气体还原剂参与矿石中金属氧化物的还原，反应方程式如式 7~9 所示。还原产生的 CO_2 可与 C 发生布多尔反应生成 CO，反应方程式为式 10。CO 还

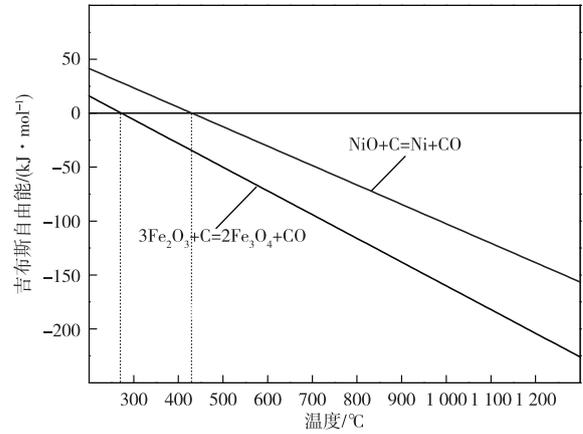


图 2 反应(5)和(6)的标准吉布斯自由能

Fig. 2 Standard gibbs free energy of reactions 5 and 6

原矿石中金属氧化物的标准吉布斯自由能如图 3 所示。由图 3 可知，在实验温度范围内，NiO 与 CO 的反应吉布斯自由能小于零，表明 NiO 容易被 CO 还原。当温度在 611 °C 以上时， Fe_3O_4 能够被 CO 还原成 FeO，FeO 也较易被 CO 还原。

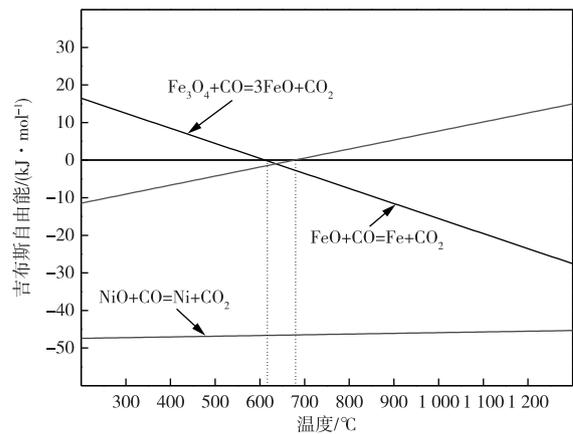
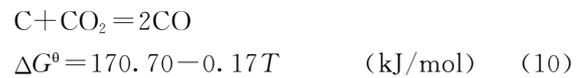
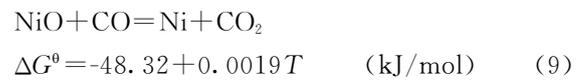
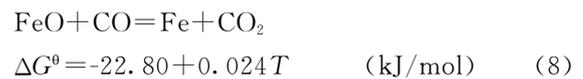
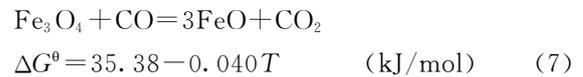


图 3 反应 7、8 和 9 的标准吉布斯自由能

Fig. 3 Standard gibbs free energy of reactions 7, 8 and 9

2.2 红土镍矿碳还原动力学

图 4 为样品在三种升温速率(5、10、20 K/min)条件下的质量损失率与温度关系曲线。显然三条曲线的质量损失率均随着温度的升高而增加，最终约

为 10.1%。并且升温速率对曲线也有一定影响，相同温度处的质量损失率随着升温速率的增加有降低的趋势，这一现象在 600~1 000 °C 尤其明显。

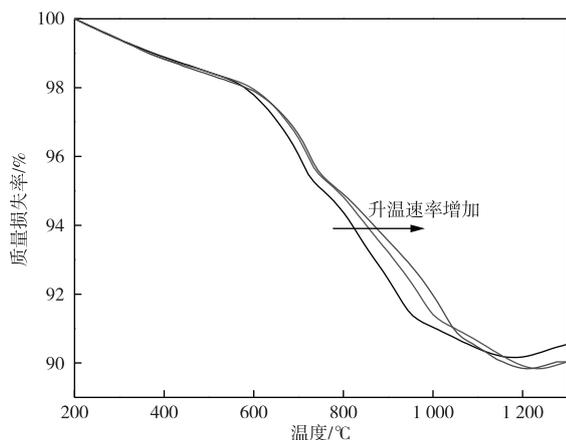


图 4 红土镍矿碳还原 TG 曲线(5、10 和 20 K/min, N₂ 气氛)

Fig. 4 TG curves for carbon reduction of laterite(5, 10 and 20 K/min, N₂ atmosphere)

图 5 为样品转化速率—温度关系曲线。显然，在 700 °C 左右时 $d\alpha/dt$ 出现第一次峰值，此后开始减小，并在 1 000 °C 左右再次增加。结合图 4 分析，反应在 1 200 °C 基本结束。综合所进行的热力学分析，可将样品反应过程分为两步，第 1 步主要在 500~800 °C，发生样品中金属氧化物与固相还原剂的反应，主要由 Fe₂O₃ 与 C 反应生成 Fe₃O₄ 固体和 CO 气体；第 2 步为 800 °C 至升温结束，失重反应包括 7~9，升温至 800 °C 以后，布多尔反应产生的气体还原剂 CO，样品中的金属氧化物发生气-固反应^[11-12]。

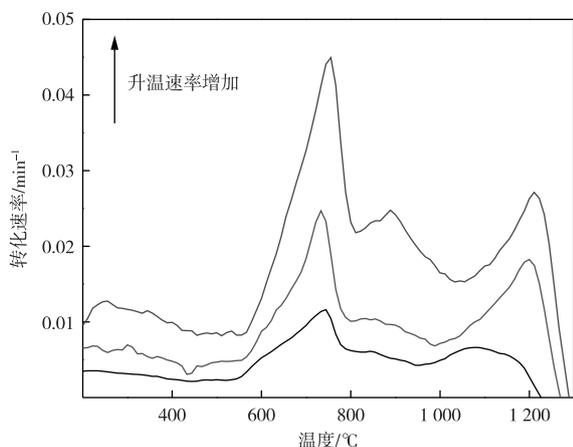


图 5 红土镍矿碳还原的反应速率曲线 (5、10 和 20 K/min, N₂ 气氛)

Fig. 5 Reaction rates curves for carbon reduction of laterite(5, 10 and 20 K/min, N₂ atmosphere)

由图 5 可得表 2 为升温速率对红土镍矿碳还原特征温度的影响，不同升温速率下达到反应速率极大值时的特征温度 T_{p1} 和 T_{p2} 见表 2。由表 2 可得，反应速率曲线随着升温速率的增加有向高温处偏移的现象， T_{p2} 之间的差值比 T_{p1} 之间的差值更大。

表 2 升温速率对红土镍矿碳还原特征温度的影响

Table 2 Effects of heating rate on the characteristic temperatures of carbon reduction of laterite

升温速率/(C · min ⁻¹)	T_{p1}/C	T_{p2}/C
5	712	1 122
10	731	1 177
20	754	1 210

由式 3 可知，通过多个线性升温速率实验可得到求解反应活化能的线性方程，且对反应模型没有限制。图 6 为基于 Kissinger 方法得到的线性拟合直线，由斜率和截距可求得 E_a 与 A 。计算得到第一步活化能为 260.4 kJ/mol, $\ln A=29.91/\text{min}$ 。第二步活化能为 191.2 kJ/mol, 指前因子 $\ln A=17.8 1/\text{min}$ 。第 2 步主要是气-固反应，由于气体扩散较快，与金属氧化物接触面积较大，反应较容易进行，因此第 2 步的活化能比第 1 步的低。

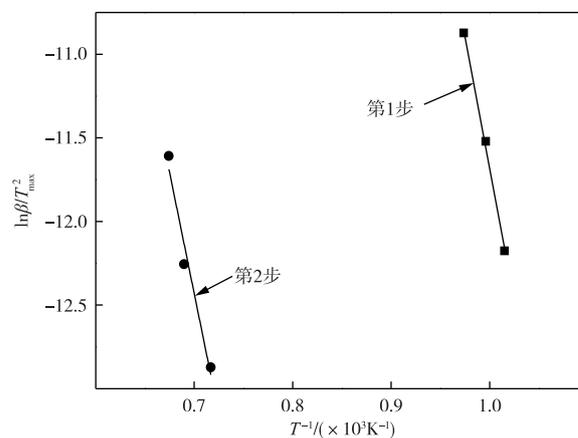


图 6 不同升温速率的 T 与 $\ln\beta/T_{\max}^2$ 关系

Fig. 6 Different rates of heating $\ln\beta/T_{\max}^2$ versus T

图 7 显示了样品的转化率—温度关系曲线。反应第 1 步的最大速率出现在 750 °C 左右，对应的转化率 α 约为 0.5，第 2 步的最大速率出现在 1 100 °C 左右，对应的转化率 α 约为 0.8。可根据 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法求得转化率 $\alpha=0.2\sim 0.9$ 的活化能值。

将三个升温速率下相同转化率 α 时的温度 T 与 β 根据式 4 进行线性拟合，将 α 在 0.2~0.9 内

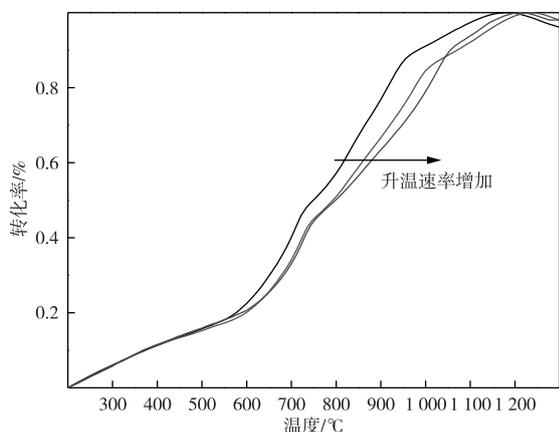


图 7 红土镍矿碳还原转化率 α 随温度的变化
(5、10、20 K/min, N_2 气氛)

Fig. 7 The conversion rate α of carbon reduction of laterite was changed with temperature
(5, 10 and 20 K/min, N_2 atmosphere)

每隔 0.1 取一点进行线性拟合见图 8, 可得到拟合度较好的 8 条直线。

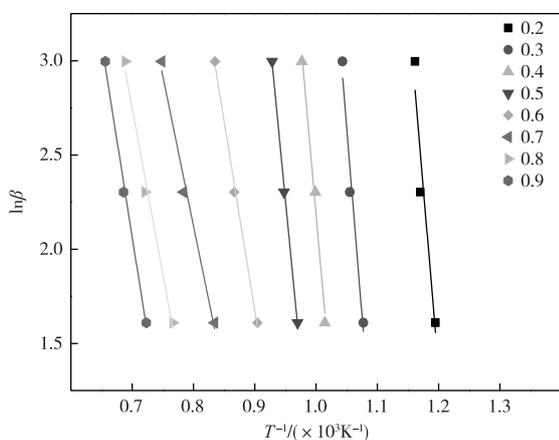


图 8 $\ln\beta$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 8 The relationship of $\ln\beta$ and $1/T$

表 3 为根据图 8 和式 4 计算的 E_a 值和相关系数 R , 由 R 值可知拟合程度较高, 能够求出较为可靠的 E_a 值, 反应第 2 步的 E_a 值比第 1 步的更小。

表 3 FWO 法计算得到的活化能

Table 3 Activation energy obtained by FWO method

转化率 α	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	相关系数 R
0.2	318.34	0.964 56
0.3	330.73	0.985 65
0.4	305.54	0.994 36
0.5	278.69	0.999 34
0.6	166.57	0.998 69
0.7	131.88	0.994 67
0.8	146.24	0.995 10
0.9	171.48	0.998 08

图 9 为表 3 所得 E_a 值与 α 的折线图。由图 9 可知, 活化能在转化率 α 为 0.2~0.4 时较高, 结合热力学分析, 此时对应的反应为固-固反应, α 从 0.5 增加到 0.6 的过程中, 活化能突然降低, 原因在此温度下发生布多尔反应, 反应由固-固反应转变为气-固反应。由于金属氧化物较易被 CO 还原, 因此活化能较低。 $\alpha > 0.6$ 后活化能基本趋于稳定, 再次证明红土镍矿碳还原过程可分为两个步骤。第一步是碳和金属氧化物固-固直接还原, 第二步是 CO 与金属氧化物气-固还原。

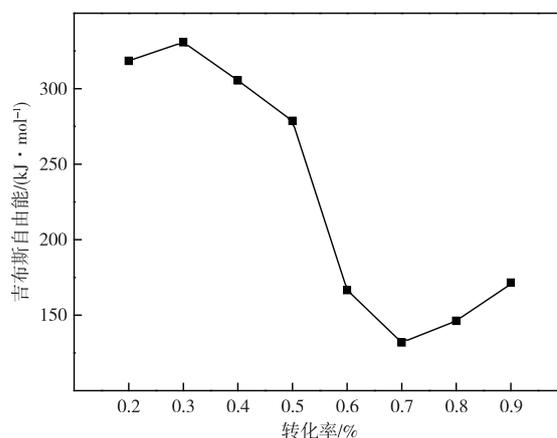


图 9 基于 FWO 方法的转化率与反应活化能关系

Fig. 9 The conversion rate and reaction activation energy relationship based on FWO method

3 结论

1) 不同升温速率下的质量损失率均随着温度的升高而增加, 而转化速率曲线呈现出两个峰值且在 700 °C 有最大值。升温速率对红土镍矿碳还原也有一定影响, 相同温度处的质量损失率随着升温速率的增加有降低的趋势, 这种趋势在 600~1 000 °C 内尤其明显。可以将反应分为 500~800 °C 和 800~1 300 °C 两个步骤。

2) 使用 Kissinger 法计算得到两个步骤的反应活化能分别为 260.4 kJ/mol 和 191.2 kJ/mol, 指前因子分别为 $\ln A_1 = 29.9 \text{ min}^{-1}$ 和 $\ln A_2 = 17.8 \text{ min}^{-1}$ 。FWO 法计算得到的 E_a 值随着 α 值的变化较大, 表明还原过程由多个反应组成。

3) 高镁贫镍红土矿碳还原过程的第 1 步主要是金属氧化物与固相还原剂的反应, 生成磁性铁、镍和 CO; 第 2 步主要是 CO 与磁性铁反应生成 FeO, FeO、NiO 与 CO 反应生成镍铁合金, 以及 CO_2 和 C 的布多尔反应生成 CO。

参考文献

- [1] PICKLES C A. Drying kinetics of nickeliferous limonitic laterite ores [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(12): 1327-1338.
- [2] 刘云峰, 陈滨. 红土镍矿资源现状及其冶炼工艺的研究进展[J]. *矿冶*, 2014, 23(4): 70-75.
LIU Y F, CHEN B. The current status of laterite nickel ore resources and advance in its processing technology [J]. *Mining and Metallurgy*, 2014, 23(4): 70-75.
- [3] SOLER J M, CAMA J, GALI S, et al. Composition and dissolution kinetics of garnierite from the Loma de Hierro Ni-laterite deposit, Venezuela[J]. *Chemical Geology*, 2008, 249(1/2): 191-202.
- [4] 彭彝, 岳清瑞, 李建军, 等. 红土镍矿利用与研究的现状与发展[J]. *有色金属工程*, 2011, 1(4): 15-22.
PENG B, YUE Q R, LI J J, et al. The present situation and development of nickel ore utilization and research[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2011, 1(4): 15-22.
- [5] 及亚娜, 孙体昌, 蒋曼. 红土镍矿提镍工艺进展[J]. *矿产保护与利用*, 2011, 31(2): 43-49.
JI Y N, SUN T C, JIANG M. Advance in extraction of nickel from laterite nickel ore [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2011, 31(2): 43-49.
- [6] JANKOVI B, ADNAEVI 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.
- [7] 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 B, WEI Y G, WANG H. Solid state deoxidization kinetics of nickel laterite ore[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(5): 767-771.
- [8] LI B, WEI Y G, WANG H. Non-isothermal reduction kinetics of Fe₂O₃-NiO composites for formation of Fe-Ni alloy using carbon monoxide[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(11): 3710-3715.
- [9] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [10] FLYNN J H, WALL L A. General treatment of the thermogravimetry of polymers [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-a Physics and Chemistry*, 1966, 70A(6): 487-523.
- [11] ABDEL-HALIM K S, KHEDR M H, NASR M I, et al. Carbothermic reduction kinetics of nanocrystallite Fe₂O₃/NiO composites for the production of Fe/Ni alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 463(1): 585-590.
- [12] OKAMOTO K, UEDA Y, NOGUCHI F. On the Mechanism of nickel segregation from garnierite ore[J]. *Memoirs of the Kyushu Institute of Technology. Engineering*, 1971, 87(995): 103-108.