

微波场中锰矿粉碳热还原反应研究*

刘建¹, 刘建华^{1†}, 吴博威¹, 沈少波², 袁国华³, 彭灵芝³

(1.北京科技大学 工程技术研究院,北京 100083; 2.北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083;
3.五矿(湖南)铁合金有限责任公司,湖南 湘乡 411400)

摘要:采用微波加热和常规加热对锰矿粉的碳热还原反应进行了研究.利用热重分析仪研究温度、粒度和碳氧原子摩尔数比等因素对微波场中锰矿粉碳热还原反应速率的影响,并通过拟合得到碳热还原反应过程动力学方程,进而得到微波加热相对于常规加热碳热还原的速率增加因子 Q .实验结果表明:在微波加热时,随着碳氧原子摩尔数比的升高,物料升温速率随之提高;同时,反应前期升温速率较大,随着反应的进行,升温速率逐渐降低.提高碳氧原子摩尔数比和温度,微波加热碳热还原反应速率加快.减小粒度可以提高反应速率,但当粒度减小到150目时,进一步减小粒度后,反应速率不会有明显的提高.相同的温度和保温时间下,微波加热失重率远大于常规加热,微波加热的促进作用在低温和低温反应后期更为显著.

关键词:微波加热;常规加热;失重率;碳热还原;速率增加因子

中图分类号:TF641

文献标志码:A

Study on Carbothermal Reduction Process of Manganese Ore in Microwave Field

LIU Jian¹, LIU Jianhua^{1†}, WU Bowei¹, SHEN Shaobo², YUAN Guohua³, PENG Lingzhi³

(1. Institute of Engineering Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. Minmetals(Hunan)Ferro-alloys Co Ltd, Xiangxiang 411400, China)

Abstract: Carbon thermal reduction reactions of manganese ore powder by microwave heating and conventional heating were investigated. The effects of temperature, particle size and carbon-oxygen ratio on the reduction rates by microwave heating were studied by thermogravimetric analyzer. Afterwards, the dynamic equation of the carbothermal reduction process was obtained by fitting regression, and the rate-increasing factor Q which characterized the rate increase of microwave heating with respect to conventional heating was obtained. The results showed that the material heating rate augmented with the increase of carbon-oxygen ratio, and the heating rate was performed rapidly at the initial stage and then gradually decreased by microwave heating. The increase of both temperature and carbon-oxygen ratio could accelerate the reaction rate. The reaction rate was also significantly increased with the reduction of ore particle diameter till 150 mesh. Moreover, the weight loss of reduction reaction by microwave heating was much larger than that by conventional heating under the same temperature and heat preservation time. It indicated that microwave heating performed evident effect on speeding up the reaction rate at

* 收稿日期:2017-04-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51574022,51374023), National Natural Science Foundation of China(51574022,51374023)

作者简介:刘建(1987—),男,江苏徐州人,北京科技大学博士研究生

† 通讯联系人, E-mail: liujianhua@metall.ustb.edu.cn

the low temperature and late stage.

Key words: microwave heating; conventional heating; weight loss rate; carbothermal reduction; rate-increase factor

在钢铁工业中,锰对于提高钢的强度、韧性、硬度、淬火性能和抗磨能力起着重要的作用.锰系合金主要采用高炉法、电炉法、矿热炉、炉外法和感应炉等生产工艺,这些方法共同特征是在高温熔融态下发生锰氧化物的碳热还原反应^[1-3].但该工艺存在流程长、物料及能量消耗较大、生产周期长和环境污染等问题.

氧化锰矿和焦炭是制备锰系合金的重要原料.目前,有关常规加热氧化锰矿的碳热还原反应研究报道较多^[4-9].但传统加热锰矿石的碳热还原过程中,热量由外及里,不能及时有效地传递到反应物颗粒内部以补充反应所消耗的热量,因此颗粒中心区域温度比外部低,形成冷中心,致使还原速率减慢,金属化率降低.

微波加热是体加热,被加热物料自身可以形成热源,使物料内外温度保持一致,避免冷中心现象的产生.焦炭和锰矿粉在微波场中均具有良好的吸波性能^[10],可在短时间内实现快速升温.关于微波碳热还原方面的研究国内外学者做了一定的研究,Standish 等^[11-12]对铁矿球团微波加热和传统加热还原进行了对比试验研究.结果表明:微波加热克服了“冷中心”问题,还原过程中物相的改变可以提高微波加热速率,还原反应活化能有所降低,还原反应动力学条件更加优越,微波加热还原效果明显优于传统加热; Mourao 等^[13-14]对微波碳热还原铁矿石的试验进行了研究,结果表明:与常规加热相比较,微波可避免对流、传导等引起的热损耗,显著提高能量利用率;陈津等^[15-16]对含碳铁矿粉进行了微波加热还原试验研究,在大气条件下,微波加热与常规加热碳热还原相比,微波加热缩短还原反应时间,同时金属化率提高 35.2%;王海川等^[17]研究了微波辅助加热下两种还原剂对 MnO_2 还原动力学的影响,认为微波加热可以提高 MnO_2 金属化率的速度.

目前研究的微波碳热还原反应,仅限于纯物质或少量矿物质,有关实际冶金物料,尤其是大质量的工业锰铁合金原料在微波场中的碳热还原反应目前尚未报道.本文利用微波热重仪研究了微波场中锰矿粉碳热还原反应规律,研究了温度、粒度和碳氧原子摩尔数比等对碳热还原反应速率的影响,

并与常规加热碳热还原反应速率进行对比,得到微波加热相对于常规加热碳热还原的速率增加因子 Q .由 Q 值探索微波加热对锰矿粉碳热还原反应促进程度和机制.

1 锰矿粉碳热还原反应热力学分析

锰的常见氧化物按照化合价态从高到低分别为 MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 和 MnO ,其中 MnO_2 受热逐级分解为低价氧化物最终分解为 MnO ,它们之间分解反应及理论分解温度见图 1^[18-19].

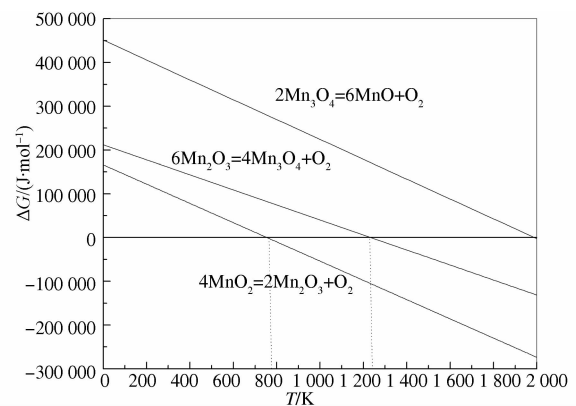
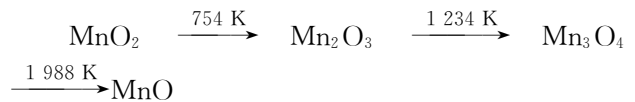


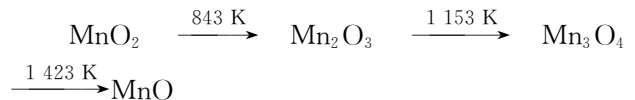
图 1 锰氧化物热分解状态图

Fig.1 State diagram of Mn oxide by thermal decomposition

由图 1 可知标准态下锰氧化物理论分解温度为:

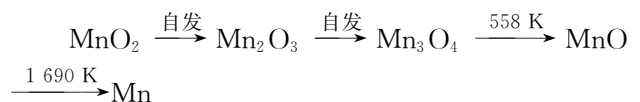


由于实际使用的锰矿受所含成分影响,不同锰矿分解的热力学数据会有所差异,有关文献测得高价锰氧化物分解温度为^[20]:



含碳锰矿粉的还原需要一定热力学条件,其还原过程热力学理论计算结果见图 2.

由图 2 可知,在标准状态下碳还原锰氧化物理论转化温度为:



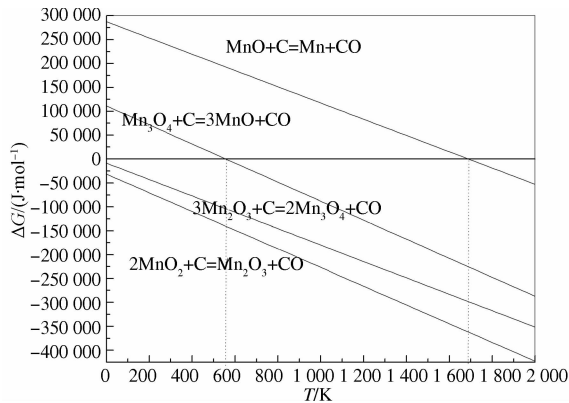
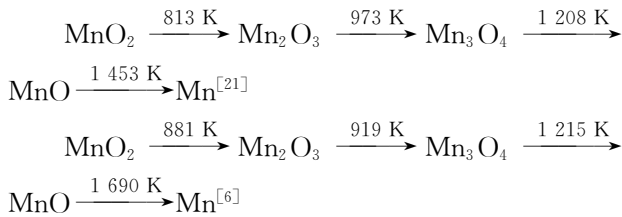


图 2 锰氧化物碳直接还原热力学状态图
Fig.2 State diagram of direct reduction thermodynamics of Mn oxide by carbon

实际锰矿中不同研究者测得碳还原锰氧化物转化温度为:



2 实验原料及方法

该实验所用原料为南非锰矿粉和焦炭,相关原料均为国内某铁合金厂所用.用球磨机将块状锰矿原料制成粒度分别为 0.15 mm,0.106 mm 和 0.075 mm 的粉状物料,焦炭粒度小于 0.18 mm.锰矿粉和焦炭粉在 100 °C 温度下干燥 24 h,原料化学成分见表 1,原料物相分析结果见表 2.

表 1 原料化学成分(质量分数)

样品	Mn	Fe	P	SiO ₂	S	CaO	C	灰分
南非锰矿粉	38.8	4.68	0.022	6.13	0.027	—	—	—
焦炭	—	—	0.024	—	1.43	—	82.95	15.6

表 2 原料物相分析结果

样品	主要成分	次要成分	晶体类型
南非锰矿粉	MnO ₂	MnO	Cubic Crystal

图 3 为该实验所用的微波炉示意图.微波炉最大功率 4 kW,工作电压 220 V,频率 2.45 GHz,一共 4 个微波磁控管.坩埚采用石英材质,坩埚尺寸为 φ200 mm×100 mm,坩埚放置于保温桶中,保温桶外面用保温棉包裹,以防止坩埚内热量的散失.实验中采用微波专用热电偶进行测温,坩埚底部为热重

仪装置,用于测量反应过程中原料质量变化,实验中每 1 s 自动采集记录温度和质量数据.实验时将称取的 1 kg 原料混合均匀,自然松散放入到坩埚内,在大气条件下进行微波加热.微波加热的失重从施加微波能起就开始测定,而传统加热分解的失重则在恒温条件下测定.

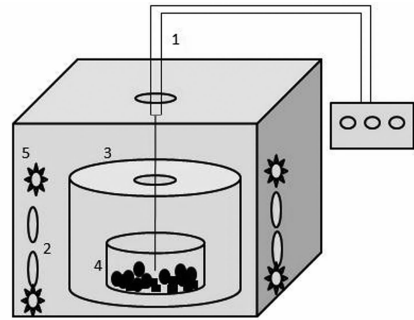


图 3 实验装置图

Fig.3 Experimental device diagram

- 1:微波专用测温仪和测温表; 2:磁控管; 3:保温桶和桶盖;
4:坩埚及原料; 5:风冷装置;

为了显示微波加热对反应速率的影响,在 700 ~1 100 °C 温度范围内研究微波加热碳热还原反应的动力学,实验结果用失重百分数(ΔW)表示:

$$\Delta W = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

3 实验结果讨论分析

3.1 原料在微波场中升温特性

为研究混合物料在微波场中升温特性,本实验选用碳氧原子摩尔数比分别为 1 : 1.5,1 : 1.3 和 1 : 1.1 等 3 种物料进行微波加热,其升温曲线如图 4 所示.由图 4 看出,在同一碳氧原子摩尔数比条件下,反应前期升温速率较大,随着反应进行,升温速率逐渐降低;同时,随着碳氧原子摩尔数比升高,物料的升温速率随之提高.碳氧原子摩尔数比分别为 1 : 1.5,1 : 1.3 和 1 : 1.1 升温至 1 400 °C 对应的平均升温速率为 2.483 °C/s,3.016 °C/s 和 3.338 °C/s.

含碳锰矿粉在微波场中升温变化与其升温过程中的相变有关,物相改变会引起矿物介电损耗因子发生改变,进而影响物料的升温速率.对于有多种物质组成的混合样品,其介电损耗因子可表示为:

$$\epsilon'' = \sum_i V_i \epsilon''_i \quad (2)$$

式中:V_i 为混合物中组元 i 的体积分数;ε''_i 为混合物中组元 i 的介电损耗因子;i 表示焦炭, MnO₂, Mn₃O₄, Fe₂O₃, Al₂O₃ 和 SiO₂.

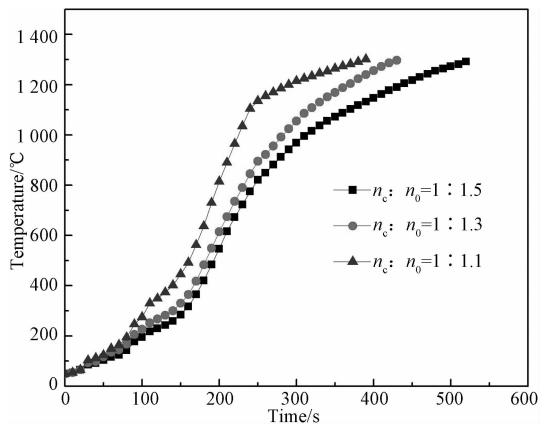


图4 不同碳氧原子摩尔数比的升温曲线

Fig.4 Temperature rising curves of different mole ratio of carbon and oxygen

根据文献[10]知,焦炭和 MnO_2 均具有极好的吸波特性,即具有较大的 ϵ'' ,而其他组分吸收微波能力较差,对微波几乎是透明体,即具有较小的 ϵ'' 。所以,混合物料的介电损耗因子主要决定于焦炭和 MnO_2 ,

$$\epsilon'' \approx V_{\text{MnO}_2} \epsilon''_{\text{MnO}_2} + V_{\text{焦炭}} \epsilon''_{\text{焦炭}} \quad (3)$$

当提高碳氧原子摩尔数比时,混合料中焦炭含量比较高, ϵ''_i 数值也较大,因此提高了样品的微波吸收能力;而对同一碳氧原子摩尔数比的物料,在微波加热的初期,混合物料中焦炭和 MnO_2 含量比较高, ϵ''_i 数值也较大,样品具有极好的微波吸收能力,因而物料升温速度极快;随着碳热还原反应的进行,焦炭和 MnO_2 含量逐渐降低,导致 ϵ''_i 数值逐渐变小,物料升温速率也随之减慢。

3.2 微波场中锰矿粉碳热还原规律

3.2.1 温度对失重率的影响

微波加热温度分别为 700°C , 900°C 和 1100°C ,并保温一段时间,从微波发射到微波结束共计 20 min。在微波加热条件下,锰矿粉的碳热还原失重率与温度的关系如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着温度升高和时间延长,样品失重率均逐渐升高。 700°C 加热 20 min 时失重率为 25%, 900°C 加热 20 min 时失重率为 30%, 1100°C 加热 20 min 时失重率为 37%。

含碳锰矿粉加热过程中,样品的温度是逐渐升高的。

常规加热条件下,热量从外表逐渐向中心传递,由前面热力学分析可知,碳还原 MnO_2 向 Mn_2O_3 转化温度为 813 K,而反应初期样品的温度很低,还不足以引发化学反应。但从图 5 看出,在微波发射初

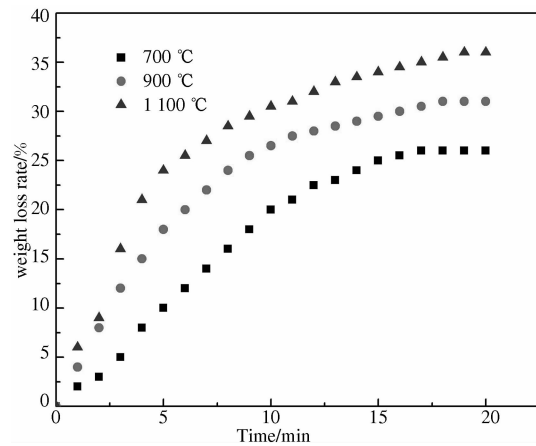


图5 温度对失重率的影响

Fig.5 The influence of temperature on the weight loss rate

始阶段,碳热还原反应就已进行,表明在微波加热条件下,锰矿粉碳热还原反应即使在较低温度下就已经开始。

根据文献[22],在固体的某些缺陷点或者表面化学键弱的微小区域,一部分微波能会发生局域耦合共振,产生热点。这些热点的温度比其他区域温度高很多,因此会首先发生化学反应。此外,原子或分子在反应中心还会发生激烈的振动,能更好满足热力学定律,这也会降低引发化学反应的温度。这对于降低锰矿粉碳热反应过程能耗具有重要实际意义。

3.2.2 粒度对失重率的影响

选择温度 900°C ,锰矿粉粒度分别为 0.15 mm, 0.106 mm 和 0.075 mm,焦炭粒度不变原料进行微波加热失重实验,锰矿粉粒度对微波碳热还原失重率的影响见图 6。

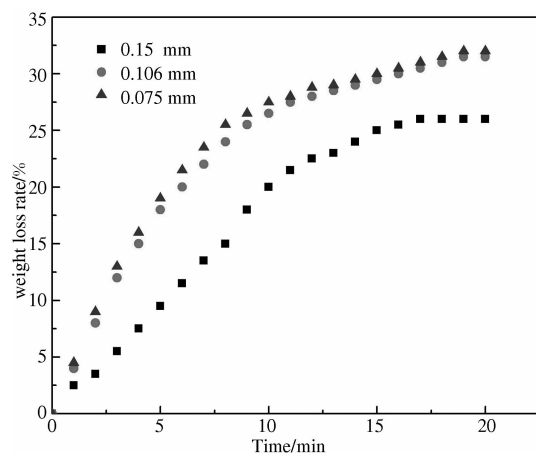
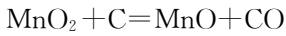


图6 粒度对失重率的影响

Fig.6 The influence of particle size on the weight loss rate

由图 6 可以看出,微波加热锰矿粉碳热还原速率很快,从反应开始到结束只需 20 min 左右.减小粒度可以提高反应速率,但是当粒度减小到 0.106 mm 时,进一步减小粒度后,反应速率不会有明显的提高.锰矿粉的碳热还原反应为:



反应由下面 2 个反应组成:



这 2 个过程都可能影响到总的还原反应速率.当锰矿粉粒度较大时候,总反应的速率限制于式(4),减小粒度的话会增加反应的有效面积,因而提高总反应速率;但当锰矿粉粒度减小到一定程度之后,过程限制性环节可能会从式(4)变成式(5).而焦炭粒度不变,因此式(5)速率不会有明显变化,所以进一步减小锰矿粉粒度将不会对总的速率产生明显影响.

3.2.3 碳氧原子摩尔数比对失重率的影响

不同碳氧原子摩尔数比的锰矿粉碳热还原反应失重率变化如图 7 所示.由图 7 可以看出在反应初期,随着反应时间增加,失重率迅速增加;同时随着焦炭含量增加,失重率逐渐增大,但增加速率逐渐减小,最大失重率在 35% 附近.在反应初期,随着原料温度提高,锰矿粉还原反应速率很快,反应产生的 CO 或 CO₂ 较多.但随着碳热还原反应进行,锰矿粉含氧量和焦炭粉含量的减小,反应速率下降,气体产物量减小,失重率减小.焦炭比锰矿粉具有更好的吸波能力,碳氧比的增加会提高物料升温速率,从而更快达到反应所需温度.

3.3 微波加热与常规加热对比

将等质量、等碳氧摩尔比和等粒度的混合原料,分别在微波加热和常规加热条件下进行碳热还原反应,微波加热在微波炉中进行,温度达到 1 100 °C 并保温 15 min.常规加热在马弗炉中进行,在 1 100 °C 中保温 50 min.均使用热重法测定碳热还原过程的失重与时间的关系,实验结果如图 8 所示.

在常规加热条件下,1 100 °C 保温 10 min,失重率约为 10%,1 100 °C 保温 50 min 失重率在 35% 左右.而微波加热条件下,升温至 1 100 °C 时,失重率即达到 23% 左右;保温 15 min,失重率即可达到

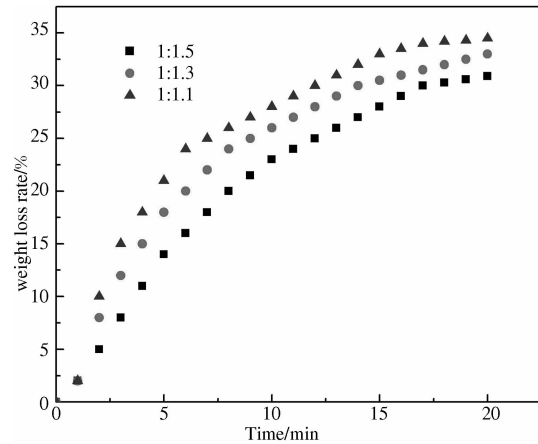


图 7 碳氧原子摩尔数比对失重率的影响

Fig.7 The influence of mole ratio of carbon and oxygen on the weight loss rate

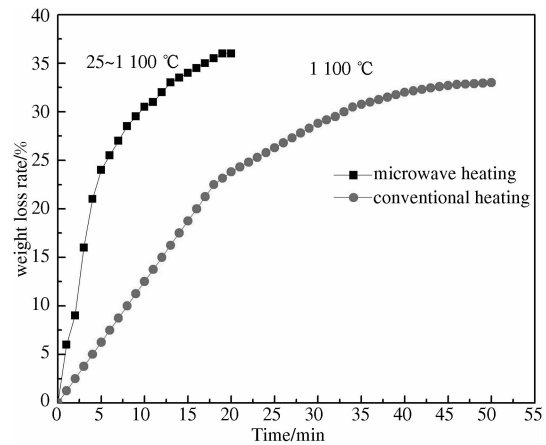


图 8 微波加热还原与常规加热还原比较图

Fig.8 Comparison of microwave heating reduction and conventional heating reduction

38% 左右.说明在相同温度和保温时间下,微波加热还原反应失重率远大于常规加热,即微波加热还原反应程度大于常规加热.从两者失重率与时间的关系图上可以看出,微波加热失重率曲线斜率远大于常规加热曲线斜率,说明微波加热还原反应速率大于常规加热还原反应速率.

为了更直观地显示微波加热对反应速率的影响,在相同失重率条件下,将微波加热和常规加热的反应速率进行对比.根据图 5 和图 9 中曲线分别拟合出微波加热和常规加热时失重率与时间的关系式 $\Delta W = f(t)$,见表 3 和表 5.当失重率和温度一定时,由表 3 和表 5 计算出对应的反应时间,然后对该式求导求出反应速率与时间 t 的关系表达式, $[d\Delta W/dt] = f'(t)$,见表 4 和表 6.把 2 种加热条件

下的还原速率进行对比,即可得到微波加热相对于常规加热碳热还原的速率增加因子 Q:

$$Q = \frac{[d\Delta W/dt]_m}{[d\Delta W/dt]_c} \quad (6)$$

表 3 微波加热下失重与时间的关系

Tab. 3 The relationship between weightlessness and time by microwave heating

温度 / °C	$\Delta W = f(t)$
700	$\Delta W = 3.206 \times 10^{-4} t^4 - 0.015 61 t^3 + 0.178 34 t^2 + 1.417 58 t + 0.01$
900	$\Delta W = -1.274 69 \times 10^{-5} t^4 + 0.005 7 t^3 - 0.271 5 t^2 + 4.829 61 t - 0.304$
1 000	$\Delta W = -4.856 07 \times 10^{-4} t^4 + 0.029 38 t^3 - 0.671 92 t^2 + 7.425 13 t - 0.85$

表 4 微波加热下 $[d\Delta W/dt]_m$ 与 t 的关系

Tab. 4 The relationship between $[d\Delta W/dt]_m$ and t by microwave heating

温度 / °C	$[d\Delta W/dt]_m = f'(t)$
700	$[d\Delta W/dt]_m = 1.282 4 \times 10^{-3} t^3 - 0.046 83 t^2 + 0.356 68 t + 1.417 58$
900	$[d\Delta W/dt]_m = -5.098 76 \times 10^{-5} t^3 + 0.017 1 t^2 - 0.543 t + 4.829 6$
1 000	$[d\Delta W/dt]_m = -1.942 428 \times 10^{-3} t^3 + 0.088 14 t^2 - 1.343 84 t + 7.425 1$

表 5 常规加热下失重与时间的关系

Tab. 5 The relationship between weightlessness and time by conventional heating

温度 / °C	$\Delta W = f(t)$
700	$\Delta W = 4.035 17 \times 10^{-6} t^4 - 4.898 15 \times 10^{-4} t^3 + 0.013 21 t^2 + 0.398 49 t + 0.124 76$
900	$\Delta W = 1.170 07 \times 10^{-6} t^4 - 8.466 49 \times 10^{-4} t^3 + 0.023 52 t^2 + 0.576 43 t + 0.367 64$
1100	$\Delta W = 7.466 67 \times 10^{-6} t^4 - 6.336 5 \times 10^{-4} t^3 - 0.001 42 t^2 + 1.395 95 t - 0.363 53$

表 6 常规加热下 $[d\Delta W/dt]_c$ 与 t 的关系

Tab. 6 The relationship between $[d\Delta W/dt]_c$ and t by conventional heating

温度 / °C	$[d\Delta W/dt]_c = f'(t)$
700	$[d\Delta W/dt]_c = 1.614 068 \times 10^{-5} t^3 - 1.469 445 \times 10^{-3} t^2 + 0.026 42 t + 0.398 49$
900	$[d\Delta W/dt]_c = 4.680 28 \times 10^{-6} t^3 - 2.539 947 \times 10^{-3} t^2 + 0.047 04 t + 0.576 43$
1100	$[d\Delta W/dt]_c = 2.986 68 \times 10^{-5} t^3 - 1.900 95 \times 10^{-3} t^2 - 0.002 84 t + 1.395 95$

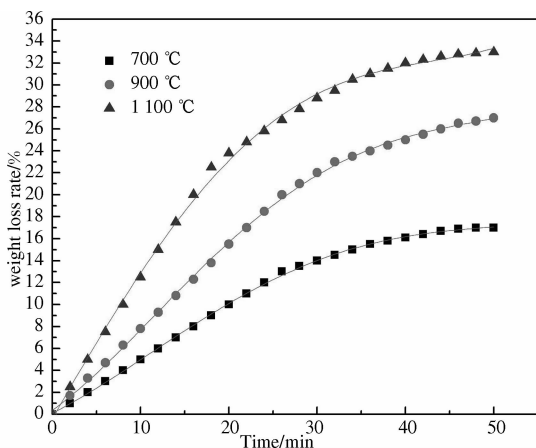


图 9 常规加热时温度对碳热还原速率的影响

Fig.9 The influence of temperature on carbothermal reduction rate by conventional heating

微波加热相对于常规加热碳热还原的速率增加因子 Q 与失重率之间的关系见图 10.由图 10 看出,在 700~1 100 °C 温度区间,Q 值均大于 1,表明微波加热碳热还原速率比常规加热的快,同时也说明了微波加热对碳热还原化学反应有一定促进作

用.另外,由图 10 可以看到,在失重率为 5% 时,700 °C 对应的 Q 值为 3,900 °C 对应的 Q 值为 2,1 100 °C 对应的 Q 值为 1.8;当失重率增加到 17% 时,700 °C 对应的 Q 值为 45,900 °C 对应的 Q 值为 13,而 1 100 °C 对应的 Q 值仅为 2.说明低温时 Q 值比较大,表明微波加热的促进作用在低温阶段更为显著.

当温度为 700 °C 失重率增加到 10% 时,Q 值为 6.5,此后 Q 值急剧增大.失重率 17% 时,Q 值升高到 45.当温度 900 °C 失重率 15% 时,Q 值为 6,此后 Q 值快速增加,当失重率为 28% 时,Q 值增加到 38.但温度升到 1 100 °C,从反应开始到结束,Q 值介于 2 到 4 之间,变化幅度不大.说明在低温时,随着失重率增加即反应的进行,Q 值不断增加;高温时随着反应进行,Q 值变化不大,体现出微波加热在低温时反应后期比前期更具有促进作用.由上面分析表明微波加热的促进作用在低温阶段和低温时反应后期更为显著.

由前面热力学分析可知,常规加热 700~900 °C 时含碳锰矿粉可能发生的化学反应是 $MnO_2 \rightarrow$

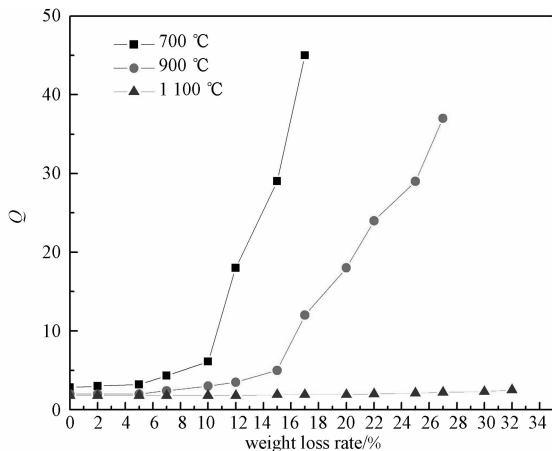


图 10 微波碳热还原反应速率增加因子与失重率关系

Fig.10 The relationship between the rate increase factor of microwave carbothermal reduction reaction and the weight loss rate

$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$.由 3.3 部分可知,微波加热能降低化学反应的温度,使相同温度下反应速率加快,同时微波加热条件下可以继续发生 Mn_3O_4 转化为 MnO 的反应,甚至可以发生 MnO 转化成 Mn 的反应,从而促进锰矿粉碳热还原反应继续进行,因此增大反应程度;而常规加热 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时就可以发生化学反应 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$,此时微波加热在高温时促进碳热还原反应作用相对不太明显.

锰矿中氧化物的碳热还原反应是按照 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 进行的,当温度为 $700 \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应前期主要是 MnO_2 的还原.由于 MnO_2 还原相对容易,微波促进作用不是十分明显;反应进行到后期时,常规加热条件下, $700 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 反应后期主要是 Mn_2O_3 转化为 Mn_3O_4 ,微波加热时可以继续发生 Mn_3O_4 转化为 MnO 的反应,甚至可以发生 MnO 转化成 Mn 的反应,因此在低温时反应后期微波加热的促进作用比较显著.而 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时无论采用微波加热或常规加热,反应后期均能发生 Mn_3O_4 转化为 MnO 的反应,因此在高温时反应后期微波促进作用不明显.

有关微波加热对化学反应的促进机理目前尚未有明确定论,可能与微波加热的热效应和非热效应有关^[23-24].微波的选择性加热使焦炭和锰矿粉产生局部高温,从而使碳的气化反应和锰矿还原反应加快;微波非热效应使原子、离子和分子等微观微粒得到活化,使晶界扩散和晶格扩散加快,扩散活化能大大降低,物质迁移加快,反应活化能也因此降低,从而加大反应速率^[25-27].从上面可以看出,微

波加热能显著提高锰矿粉碳热还原反应速率,缩短反应时间,降低过程能耗,具有极大潜在的工业应用前景.

4 结 论

1)微波加热时,随着碳氧原子摩尔数比的升高,物料的升温速率随之提高;同时,反应前期升温速率较大,随着反应的进行,升温速率逐渐降低.原料升温特性与其介电损耗因子有关,混合物料的介电损耗因子主要是决定于焦炭和 MnO_2 .

2)提高碳氧原子摩尔数比和温度,微波加热碳热还原反应速率加快.微波加热条件下,锰矿粉碳热还原反应可以在较低温度下进行;减小锰矿粉粒度可以提高反应速率,但当粒度减小到 0.106 mm 时,进一步减小粒度后,反应速率不会有明显的提高.

3)相同温度和保温时间下,微波加热碳热还原反应程度大于常规加热,同时微波加热还原反应速率大于常规加热还原反应速率.在 $700 \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间, Q 值均大于 1,微波加热对碳热还原化学反应均有一定促进作用;在低温和低温反应后期时微波加热的促进作用更为显著.

参考文献

- [1] 林万明.铁合金冶炼[M].北京:化学工业出版社,2014:1-5.
LIN Wangming. Ferroalloy smelting[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 1-5. (In Chinese)
- [2] 李小明.铁合金生产概论[M].北京:冶金工业出版社,2014:1-6.
LI Xiaoming. Overview of ferroalloy production[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014: 1-6. (In Chinese)
- [3] 戴维,舒莉.铁合金工程技术[M].北京:冶金工业出版社,2015:1-8.
DAI Wei, SHU Li. Process technology of ferroalloy production [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 1-8. (In Chinese)
- [4] 华一新,姚刚,徐养良,等.用差热-差重联合法研究软锰矿的碳热还原[J].昆明理工大学学报,1998,23(3):85-87.
HUA Yixin, YAO Gang, XU Yangliang, et al. Study on thermal decomposition of pyrolusite by DTA-TG[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 1998, 23(3): 85-87. (In Chinese)
- [5] 蒋国昌,徐匡迪,徐建伦,等.含碳锰矿团块固态还原的反应机理[J].钢铁研究学报,1991,3(3):1-8.
JIANG Guochang, XU Kuangdi, XU Jianlun. Mechanism of reduction of carbon bearing Mn-ore lump in solid state[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 1991, 3(3): 1-8. (In Chinese)
- [6] 蒋国昌,徐匡迪,徐建伦,等.含碳锰矿团块固态还原的阶段反应特征[J].上海工业大学学报,1990,11(3):261-267.
JIANG Guochang, XU Kuangdi, XU Jianlun, et al. Stage response characteristics of reduction of carbon bearing Mn-ore

- lump in solid state[J]. Journal of Shanghai University of Technology, 1990, 11(3): 261-267. (In Chinese)
- [7] 朱钰如, 丁伟中, 许珞萍, 等. 含碳锰矿团块预还原过程中的矿相变化及产物析出[J]. 上海工业大学学报, 1989, 10(6): 531-537.
- ZHU Yuru, DING Weizhong, XU Geping, *et al.* Phase change and precipitation of prereduction of carbon bearing Mn-ore lump in solid state[J]. Journal of Shanghai University of Technology, 1989, 10(6): 531-537. (In Chinese)
- [8] MENDELOVICI E. Mechanochemical transformation of pyrolusite via manganese reduction[J]. Journal of Materials Science Letters, 1993, 12(5): 314-317.
- [9] BERG K L, OLSEN S E. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(3): 477-490.
- [10] 刘建, 刘建华, 袁国华, 等. 锰铁生产用原料微波加热特性研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(3): 91-95.
- LIU Jian, LIU Jianhua, YUAN Guohua, *et al.* The study of microwave heating characteristics of raw materials for the producing ferromanganese[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(3): 91-95. (In Chinese)
- [11] STANDISH N, WORNER H. Microwave application in the reduction of metal oxides with carbon[J]. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1990, 25(3): 177-180.
- [12] STANDISH N, HUANG W. Microwave application in carbothermic of iron ores[J]. ISIJ International, 1991, 31(3): 241-245.
- [13] CASTRO E R D, MOURAO M B, JERMOLOVICIUS L A, *et al.* Carbothermal reduction of iron ore applying microwave energy[J]. Steel Research International, 2012, 83(2): 131-138.
- [14] MOURAO M, PARREIRAS de Carvalho I, TAKANO C. Carbothermic reduction by microwave heating[J]. ISIJ International, 2001, 41(s): 27-30.
- [15] 陈津, 李宁, 王社斌, 等. 含碳铬铁矿粉在微波场中的升温特性研究[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(9): 880-883.
- CHEN Jin, LI Ning, WANG Shebin, *et al.* Temperature-rising characteristic of chromite ore fines containing coal in a microwave field[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(9): 880-883. (In Chinese)
- [16] 陈津, 刘浏, 曾加庆, 等. 微波加热还原含碳铁矿粉试验研究[J]. 钢铁, 2004, 39(6): 1-5.
- CHEN Jin, LIU Liu, ZENG Jiaqing, *et al.* Experimental research of microwave heating on iron ore concentrates containing coal and lime[J]. Iron and Steel, 2004, 39(6): 1-5. (In Chinese)
- [17] 王海川, 周云, 吴宝国, 等. 微波辅助加热氧化锰的还原动力学研究[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(s1): 212-215.
- WANG Haichuan, ZHOU Yun, WU Baoguo, *et al.* Study on kinetics of reduction of manganese oxide with microwave assistant heating [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(s1): 212-215. (In Chinese)
- [18] 陈家祥. 炼钢常用数据图表手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 217-218.
- CHEN Jiayang. Steelmaking common data charts manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 217-218. (In Chinese)
- [19] 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 10-25.
- LIN Chuanxian, BAI Zhenghua, ZHANG Zheru. Handbook of thermodynamics data for minerals and related compounds [M]. Beijing: Science Press, 1985: 10-25. (In Chinese)
- [20] 华一新, 姚刚, 徐养良, 等. 差热一差重联合法研究软锰矿的热分解[J]. 昆明理工大学学报, 1998, 23(3): 88-90.
- HUA Yixin, YAO Gang, XU Yangliang, *et al.* Study on thermal decomposition of pyrolusite by DTA-TG[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 1998, 23(3): 88-90. (In Chinese)
- [21] 蒋国昌, 徐建伦, 徐匡迪. 锰矿团块还原过程的基础研究[J]. 铁合金, 1989, 20(6): 31-34.
- JIANG Guochang, XU Jianlun, XU Kuangdi. Basic research on reducing process of manganese ore agglomerate[J]. Ferroalloys, 1989, 20(6): 31-34. (In Chinese)
- [22] HAYASHI M, TAKEDA K, KASHIMURA K, *et al.* Carbothermic reduction of hematite powders by microwave heating[J]. ISIJ International, 2013, 53(7): 1125-1130.
- [23] 李晓光, 陈津, 郝赳赳, 等. 微波加热与常规加热时高碳铬铁粉固相脱碳动力学对比研究[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2181-2187.
- LI Xiaoguang, CHEN Jin, HAO Jiujiu, *et al.* Comparative research on solid state decarburization kinetics of high-carbon ferrochrome powder by microwave heating and conventional heating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(8): 2181-2187. (In Chinese)
- [24] PAVLE S, JELENA J, BORIOVJ A. Unique effects of microwave heating on polymerization kinetics of poly(methyl methacrylate) composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 141(2/3): 882-890.
- [25] GUO L N, CHEN J, SHI W L, *et al.* Solid-phase decarburization kinetics of high-carbon ferromanganese powders by microwave heating[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2015, 22(4): 311-316.
- [26] 高令飞, 蒋尊芳, 周继承, 等. 微波催化剂 $MgFe_2O_4-Fe_2O_3$ 微波催化氧化降解结晶紫废水[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2015, 42(12): 74-79.
- GAO Lingfei, JIANG Zunfang, ZHOU Jicheng, *et al.* Degradation of crystal violet from wastewater through microwave-enhanced $MgFe_2O_4-Fe_2O_3$ catalytic oxidation [J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2015, 42(12): 74-79. (In Chinese)
- [27] 李立清, 梁鑫, 姚小龙, 等. 微波改性对活性炭及其甲醇吸附的影响[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2014, 41(7): 78-83.
- LI Liqing, LIANG Xin, YAO Xiaolong, *et al.* Effect of microwave modification on activated carbon and its adsorption of methanol[J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2014, 41(7): 78-83. (In Chinese)