BaO 对铁酸钙等温还原动力学的影响研究

赵贵清[1]，鱼灵通[1]，巨建涛[2]，唐琛妹[2]，马 轲[2]

(1. 酒泉钢铁(集团)有限责任公司，甘肃 嘉峪关 735100；2. 西安建筑科技大学 冶金工程学院，陕西 西安 710055)

摘要：为研究铁酸钙的还原性能和动力学特征，本文在 1 123～1 273 K 温度范围内，30% H_2 + 70% N_2(体积分数)气氛条件下，采用等温热重法进行 BaO 质量分数分别为 0%、2%、4%、8% 的还原试验；并借助 X 射线衍射仪及扫描电子显微镜对还原前、后样品的物相组成和微观形貌进行分析。结果表明：BaO 与铁酸钙在高温下发生固溶，形成铁酸钙和铁酸钡固溶相(简称“CFBF”)，其以颗粒状存在于铁酸钙内部；当 BaO 质量分数一定时，不同温度下铁酸钙的最大还原度差别不大，均处于 0.95 和 1；当温度不变时，随着 BaO 质量分数由 0% 增加至 8%，铁酸钙的还原度逐渐降低，表观活化能由 41.2 kJ/mol 增大至 77.9 kJ/mol；ln-ln 法和 Sharp 法分析表明，CF 的还原符合 F1 和 R2 模型，含 BaO 铁酸钙还原过程模型函数前期(还原度小于 0.5)、后期(还原度大于 0.5)为 F1 模型。

关键词：铁酸钙；氧化钡；等温还原；动力学

中图分类号：TF046.4；O643.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2022)04－0033－10

doi：10.13403/j.sjqt.2022.04.051

Research of effect of Bao on the isothermal reduction kinetics of calcium ferrite

ZHAO Guiqing[1], YU Lingtong[1], JU Jiantao[2], TANG Chenmei[2], MA Ke[2]

(1. *Jiuquan Iron and Steel(Group) Co.,Ltd.,Jiayuguan* 735100,*Gansu*,*China*; 2. *College of Metallurgical Engineering*,*Xi'an University of Architecture and Technology*,*Xi'an* 710055,*Shaanxi*,*China*)

Abstract: To study the reduction properties and kinetic characteristics of calcium ferrate, in the temperature range of 1 123～1 273 K, under the atmospheric conditions of 30% H_2 + 70% N_2(volume fraction), the reduction test of BaO mass fractions of 0%, 2%, 4% and 8%, respectively, is carried out by isothermal weight method. X-ray diffractometer and scanning electron microscopy are used to analyze the phase composition and microscopic morphology of samples before and after restoration. The results show that the solid solution of BaO and calcium ferrate occurred at high temperature forms calcium ferrate and barium ferrate solid solution phase("CFBF"), which exists in the interior of calcium ferrate in the form of particles. When the BaO mass fraction is fixed, the maximum reduction degree of calcium ferrite at different temperatures does not differ much, both at 0.95 and 1; when the temperature is unchanged, as the BaO mass fraction increases from 0% to 8%, the reduction degree of calcium ferrite gradually decreases, and the apparent activation energy increases from 41.2 kJ/mol to 77.9 kJ/mol. Ln-ln method and Sharp method analysis show that the reduction of CF conforms to the F1 and R2 models, and the model function of the BaO calcium ferritate reduction process function is F1 model in the early stage(the reduction degree is less than 0.5) and the later stage(the reduction degree is greater than 0.5).

Key words: calcium ferrite; barium oxide; isothermal reduction; kinetics

烧结矿作为高炉炼铁的主要原料之一，具有较好的强度和还原性[1]，可以降低高炉炼铁的燃料消耗，并为含铁原料提供合适的孔隙度，以促进高炉的平稳运行[2]。铁酸钙是熔剂性烧

收稿日期：2021－08－20；**修回日期**：2021－10－21

基金项目：中国博士后科学基金面上资助项目(2019M663932XB)

作者简介：赵贵清(1971—)，男，高级工程师，从事炼铁新技术及冶金固废循环利用研究。

通信作者：巨建涛(1973—)，男，教授级高级工程师，从事铁矿资源的应用与开发研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

结矿的主要黏结相，具有较高强度和良好还原性，对烧结矿质量有很大影响[3-5]。

因此，许多学者对铁酸钙还原性进行了大量研究。WANG 等[6]讨论了 MgO 对 CO 还原 $CaO·Fe_2O_3$(CF)的影响，发现添加 MgO 时 CF 的还原变得更加困难。在 C-F-M 钙铁氧体系中，颗粒尺寸越大，还原率越高。LIAO 等[7]系统地分析了铝质量分数对复合铁酸钙(SFCA)还原的影响。SFCA 中存在的铝元素导致 SFCA 的还原过程中 $Ca_2Fe_2O_5$ 减少，从而促进了 SFCA 的还原。YANG 等[8]探索了 SiO_2 对 $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$ 系还原的影响，并指出 CF 中的 SiO_2 有利于降低初始反应温度，表观还原活化能以及还原终止温度。杜诚波等[9]研究了 TiO_2 对复合铁酸钙生成与还原的影响，发现富钛铁酸钙中针状铁酸钙有所减少，同时 TiO_2 会阻碍复合铁酸钙的还原。前人研究多集中于 MgO、SiO_2、TiO_2 和 Al_2O_3 等常规组分对铁酸钙还原性的影响，并证明铁矿石中这些组分对铁酸钙的还原性有很大的影响。然而，在中国、埃及、南非、赞比亚等国家和地区发现大量含钡铁矿资源，该矿的特点是结构致密、还原性差、含 Ba 和 Mg 高，铁矿石中的 Ba 大多均匀分布在石英和氧化铁周围，对铁矿石的冶炼性能有很大影响。长期以来，铁矿石中的 Ba 主要是通过选矿方式脱除，获得高品位的铁精粉用于高炉冶炼[10]，随着资源开采量增大，矿石品质逐渐劣化，Ba、Mg 质量分数不断增加，进而影响铁前系统稳定性。而铁酸钙是烧结矿的主要黏结相，因此，探索 BaO 对铁酸钙还原性的影响具有重要意义。

本文采用热重法研究在不同温度下 BaO 对铁酸钙还原性能及动力学特征的影响，借助 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜－能谱仪(SEM-EDS)分析还原前、后样品物相组成及微观形貌，以期可为含 Ba 铁矿石在烧结生产中的应用提供理论依据。

1 试验部分

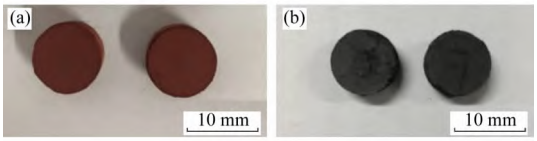
1.1 样品制备

试验样品铁酸钙由高纯 $\alpha-Fe_2O_3$(>99.99%)和 $CaCO_3$(>99.99%)按照摩尔比为 1∶1 均匀混合，BaO(>98.0%)采用分析纯试剂配加。试验原料配比如表 1 所示。使用压样机将样品压成直径为 10 mm、高度为 5 mm 的圆柱形样品；随后，将放入刚玉坩埚中的样品置于 $MoSi_2$ 加热炉中在 1 173 K 下焙烧 60 min，使 $CaCO_3$ 完全分解为 CaO，然后进一步升温至 1 473 K 并保温 10 h，整个过程在空气气氛中进行。焙烧前、后样品如图 1 所示。

表 1 试验原料配比(质量分数)

Table 1 Ratio of raw material %

试验编号	Fe_2O_3	CaO	BaO
S_1	74.01	25.99	0
S_2	72.53	25.47	2
S_3	71.05	24.95	4
S_4	68.09	23.91	8



(a) 焙烧前；(b) 焙烧后

图 1 焙烧前后样品

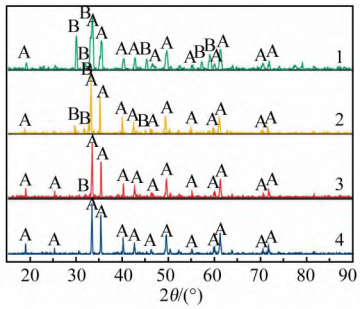
Fig. 1 The sample before and after roasting

1.2 样品表征

将试样冷却至室温后，从坩埚中取出，研磨破碎至粒度小于 50 μm，利用 D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪对结晶产物进行物相鉴定，以确定结晶物相组成。衍射仪采用 Cu-K α 作为衍射源(40 kV×150 mA)，附有石墨单色器。测试过程采用连续扫描方式采集数据，扫描速度为 10°/min，扫描角度为 10°~90°。试验结果如图 2 所示。由图 2 可知：S_1 和 S_2 样品中主要物相为 CF；当 BaO 添加量大于 2% 时，在 S_3 样品中可看到铁酸钙和铁酸钡的固溶相(CFBF)，此固溶相与铁酸钙物相共存，进一步添加 BaO 至 8%，CFBF 相质量分数显著增加，CF 相略有减少。

采用扫描电子显微镜(SEM，TESCAN VEGA3 LMH 型)对 4 组样品的显微结构进行检测，如图 3 所示。由图 3 可知，当 BaO 质量分数从 0% 增加至 8% 时，CF 质量分数逐渐降低。CFBF 以颗粒形式嵌在 CF 及孔洞周围，结合

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

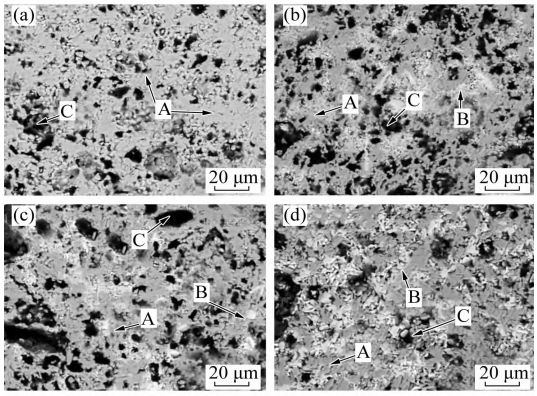


BaO 质量分数/%：1—8；2—4；3—2；4—0。

A—CF；B—CFBF。

图 2　样品 XRD 谱图

Fig. 2　XRD spectrum of sample



(a) S_1；(b) S_2；(c) S_3；(d) S_4

A—CF；B—CFBF；C—孔洞。

图 3　样品显微形貌

Fig. 3　Microscopic morphology of sample

XRD 和 SEM 试验结果，可以看出 BaO 固溶进 CF 中形成 CFBF。

1.3　热重实验

采用 Netzsch STA 449F3 型同步热分析仪进行热重实验，设备示意如图 4 所示。分别在 1 123、1 173、1 223 和 1 273 K 等 4 个温度下进行等温还原试验。试验方法：将样品放入刚玉坩埚中以 10 K/min 的升温速率加热至设定温度，升温过程通入 N_2 保护；达到设定温度后，通入 H_2 进行还原，气体(30% H_2 +70% N_2) 流量为 30 mL/min。

结合热重分析数据，由式(1)计算反应还原度(α)[11]：

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \tag{1}$$

式中：α 表示还原度；m_t 表示在时间 t 处的样品质量，mg；m_0 和 m_f 分别表示实验开始和结束时的样品质量，mg。

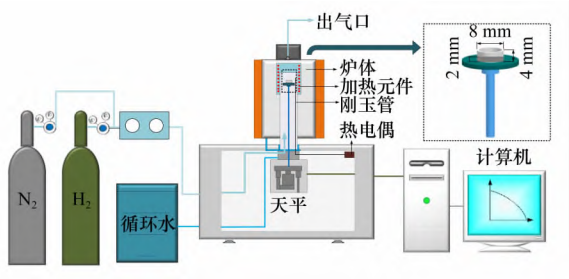


图 4　热重分析仪

Fig. 4　Thermogravimetric Analyzer

2　试验结果及讨论

2.1　还原度及还原速率

在 1 123 ~ 1 273 K 温度下，样品的还原度如图 5 所示。由图 5 可见，当 BaO 质量分数一定时，不同温度下铁酸钙的最大还原度差别不大，均处于 0.95 和 1。前期还原速率较高，随着还原过程的进行，还原速率逐渐减小，当还原过程进行至 40 ~ 50 min 时，还原度曲线开始趋于平缓，说明还原过程基本结束。在相同温度下，随着 BaO 质量分数的增加，还原度呈现降低趋势。这可能是由于铁酸钡固溶进铁酸钙中，还原性好的铁酸钙质量分数降低，导致还原性能变差。

在 1 123 ~ 1 273 K 温度条件下还原速率($d\alpha/dt$)与 BaO 质量分数的关系如图 6 所示。根据还原速率曲线可将还原过程看作两步反应。第一阶段，当还原度为 0% ~ 14% 时，CF 转化为 CW_3F($CaO \cdot 3FeO \cdot Fe_2O_3$)，随着 BaO 的加入，还原速率增加；而在第二阶段，CW_3F 进一步还原为 Fe，还原速率逐渐减小，当 BaO 的质量分数一定时，还原速率随温度的升高而增大。

2.2　活化能和速率控制

根据动力学理论[12]，反应的动力学方程：

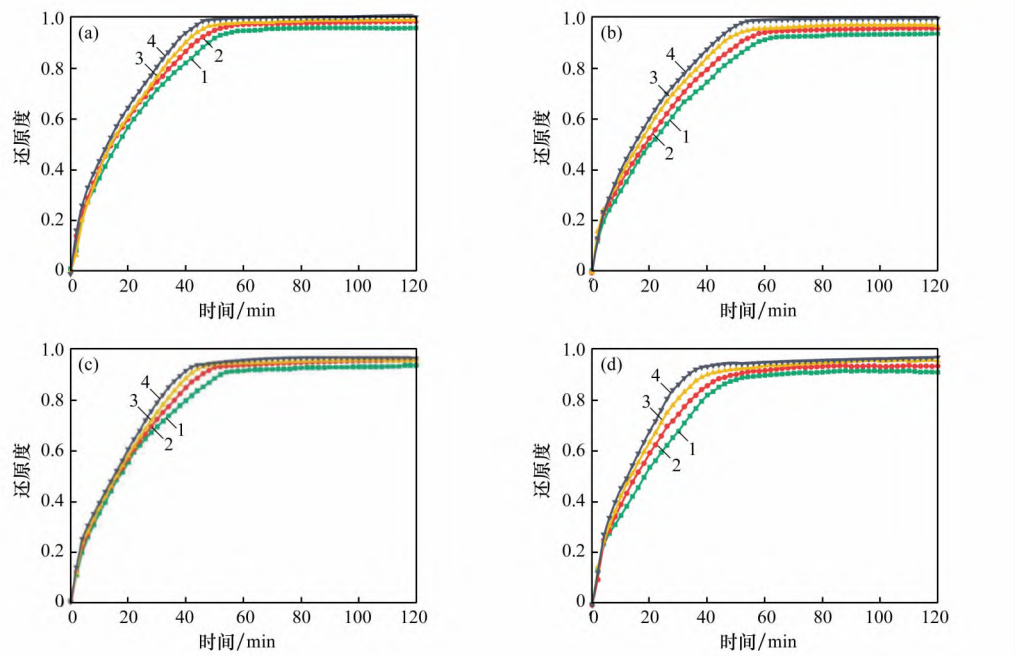
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \tag{2}$$

式中：$d\alpha/dt$ 为还原速率；$k(T)$ 为还原反应的速率常数；$f(\alpha)$ 为还原反应的模型函数。

对式(2)求导，得到式(3)：

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha = \left[\frac{\partial k(T)}{\alpha T^{-1}}\right]_\alpha + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\alpha T^{-1}}\right]_\alpha \tag{3}$$

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

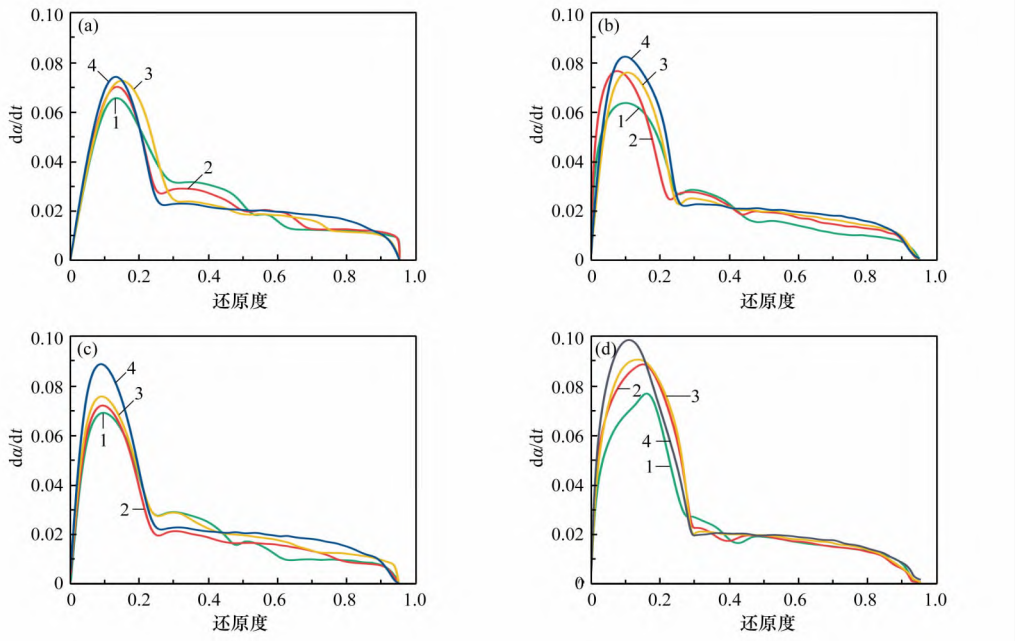


试验编号：(a) S_1；(b) S_2；(c) S_3；(d) S_4

温度/K：1—1 123；2—1 173；3—1 223；4—1 273。

图 5 1 123～1 273 K 下不同 BaO 质量分数样品的还原度

Fig. 5 Reduction degree of samples with different BaO content at 1 123～1 273 K



试验编号：(a) S_1；(b) S_2；(c) S_3；(d) S_4

温度/K：1—1 123；2—1 173；3—1 223；4—1 273。

图 6 1 123～1 273 K 下不同 BaO 质量分数样品的还原速率

Fig. 6 Reduction rate of samples with different BaO content at 1 123～1 273 K

对于不同 TG 曲线上相同的 α，$f(\alpha)$ 也是固定的，式(3)右侧第二项为 0。根据 Arrhenius 公式可得：

$$\left[\frac{\partial \ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{E_a}{R} \tag{4}$$

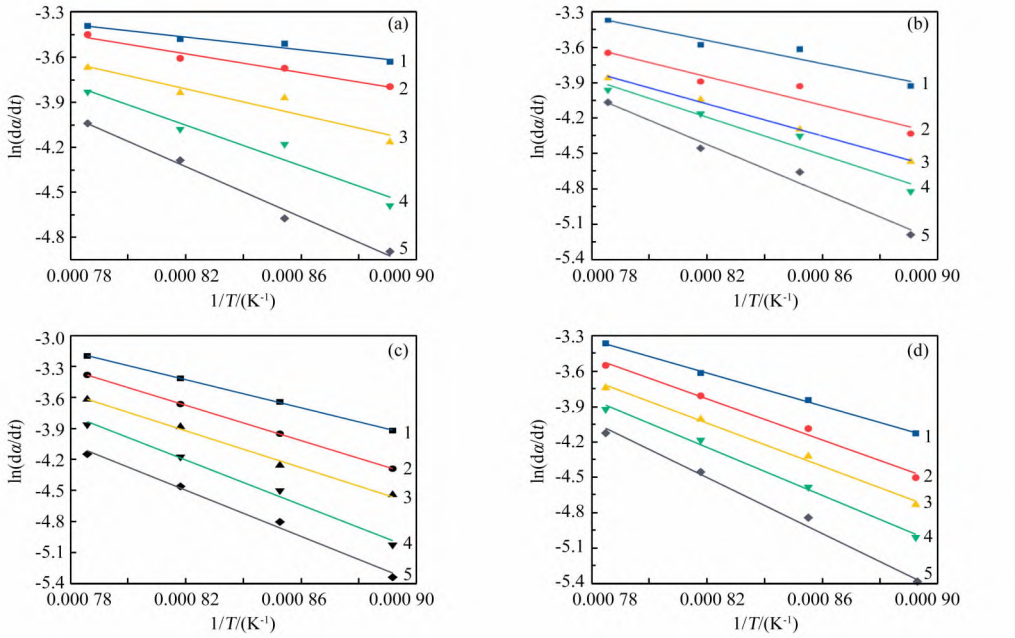
式中：R 为摩尔气体常数，8.314 J/(mol·K^{-1})；

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

T 为温度，K；E_a 为表观活化能，kJ/mol。

在不同温度条件下，对于相同的 α 用式(4)可以得到相应的活化能，由此可以得到 E_a 与 α 的关系。

活化能可以被认为克服反应过程所需的能量[13]，化学反应倾向于沿着较低活化能的途径进行。图 7 为 $\ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)$ 对 1/T 的拟合曲线，根据斜率可获得还原反应的表观活化能，计算值如表 2 所示。添加 0%、2%、4% 和 8% 的 BaO 时，表观活化能值分别为 41.2、59.9、77.1 和 77.9 kJ/mol。添加 BaO 的样品还原反应的活化能远大于 CF 还原反应的活化能，这表明增加 BaO 会抑制 C-F-B 系统的还原过程。活化能与速率控制步骤之间的关系如表 3 所示[14]。4 组样品的表观活化能范围分别为 17.7 ~ 69.9、41.0 ~ 59.9、57.1 ~ 77.1 和 58.1 ~ 77.9 kJ/mol。该结果表明，CF 还原过程由开始的气体内扩散和界面化学反应共同控制转为界面化学反应控制。而在 CF 中加入 BaO 后，3 组样品还原过程首先受界面化学反应控制，随后转为固相扩散控制。总的来看，4 组样品受气体内扩散控制的阶段较为短暂，这主要是由于还原样品呈粉末状，孔隙率较大，气体扩散容易进行。



试验编号：(a) S_1；(b) S_2；(c) S_3；(d) S_4

还原度：1—0.3；2—0.4；3—0.5；4—0.6；5—0.7。

图 7　$\ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)-1/T$ 曲线

Fig. 7　$\ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)-1/T$ curve

表 2　样品还原反应的表观活化能

Table 2　Apparent activation energy of sample reduction reaction

项目编号	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.5$	$\alpha=0.6$	$\alpha=0.7$	平均值
S_1	17.7	26.1	36.2	56.3	69.9	41.2
S_2	41.0	50.3	56.5	66.5	85.2	59.9
S_3	57.1	71.8	74.0	89.8	92.7	77.1
S_4	58.1	72.4	75.9	84.5	98.6	77.9

2.3　模型函数

式(5)为 Arrhenius 方程：

$$k(T)=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5}$$

式中：A 为指数前因子，min^{-1}；E 为活化能，

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

kJ/mol。

式(5)可以进一步表示为

表3 活化能与速率控制步骤之间的关系

Table 3 The relationship between activation energy and rate control steps

活化能/(kJ·mol^{-1})	速率控制环节
8~16	气体扩散控制
29~42	气体内扩散与界面化学反应共同控制
60~67	界面化学反应控制
>90	固相扩散控制

$$\frac{d\alpha}{dt}=A\exp(-\frac{E}{RT})f(\alpha) \tag{6}$$

其中，$f(\alpha)$通常不容易获得，而$G(\alpha)$是$f(\alpha)$的积分函数，可以进一步改写为

$$G(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{dt}=\int_0^{t}A\exp(-\frac{E}{RT})\,d(t)=k(T)\,t \tag{7}$$

根据式(7)，可得到以下反应常数$k(T)$:

$$k(T)=\frac{dG(\alpha)}{dt} \tag{8}$$

描述反应程度随时间变化的模型函数和阐明反应机理的模型函数主要用两种分析方法求解，它们分别是Sharp法[15]和“ln-ln”法[16]。

Sharp法提出了一个无量纲参数$y(\alpha)$来确定的模型函数。$y(\alpha)$表示如下。

$$y(\alpha)=\frac{G(\alpha)}{G(0.5)}=\frac{kt}{kt_{0.5}}=\frac{t}{t_{0.5}} \tag{9}$$

式中：$t_{0.5}$是$\alpha=0.5$时对应的时间。

试验数据$[\alpha_i,t_i/t_{0.5}(i=1,2,\cdots,l)]$可以从TG数据中获得。当其相应的曲线与实验数据相吻合时，可以用该机理来描述还原过程。

根据Avrami-Erofeev方程，还原度α可以表示为时间t与速率常数k的关系:

$$1-\alpha=\exp(-kt^n) \tag{10}$$

式中：k是反应常数，单位为min^{-1}；n是Avrami指数。计算方法如下。

$$n=\frac{d\{\ln[-\ln(1-\alpha)]\}}{d\ln t} \tag{11}$$

式中：n的值与$G(\alpha)$直接相关，这表示$G(\alpha)$可以首先通过n的值来确定。表4给出了$G(\alpha)$与n的关系[17]。

表4 固态反应动力学机理函数

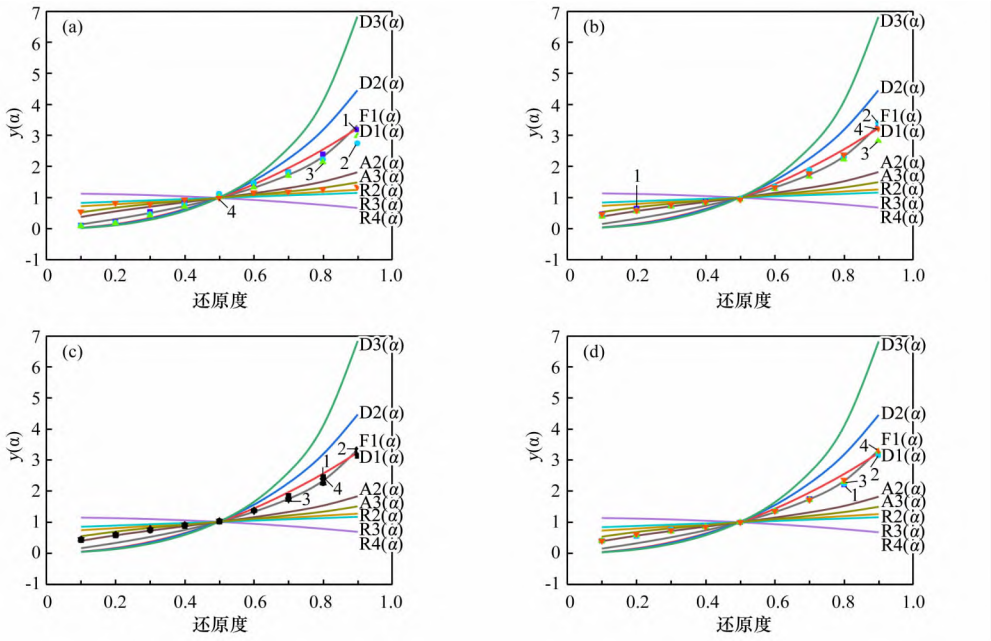
Table 4 Mechanism function of solid state reaction kinetics

模型	机理	代码	$G(\alpha)$	n
反应级数	瞬时成核和一维生长	F1	$-\ln(1-\alpha)$	1.00
	一维扩散	D1	α^2	0.62
	二维扩散(二维颗粒形状)	D2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	0.57
扩散模型	三维扩散(三维颗粒形状) Jander方程	D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0.54
	三维扩散(三位颗粒形状) Ginstling-Brounshtein方程	D4	$(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$	0.57
几何收缩	相边界控制反应(收缩面积,即二维形状)	R2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	1.11
	相边界控制反应(收缩体积,即三维形状)	R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	1.07
成核模型	随机瞬时成核与二维生长(Avrami-Erofeev方程)	A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	2.00
	随机瞬时成核和三维生长(Avrami-Erofeev方程)	A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	3.00

不同温度下样品的$y(\alpha)$与(α)的相关性如图8所示。由图8可知：当温度在1 123和1 223 K之间时，CF还原的$y(\alpha)$值位于函数F1的曲线上。而当温度为1 273 K时，它位于函数R^2的曲线上。随着温度从1 123 K升高到1 273 K，当还原度小于0.5时，添加2%、4%和8% BaO样品还原的$y(\alpha)$值最初在对应于函数A2的标准曲线处，随后位于由函数F1确定的标准曲线。

“ln-ln”法是确认Sharp法结果的另一种方法，图9显示了样品的$\ln[-\ln(1-\alpha)]$和$\ln t$之间的关系，Avrami指数n可以作为图9所示的$\ln[-\ln(1-\alpha)]$对$\ln t$的斜率。从图9可以看出，“ln-ln”与Sharp的分析法结果一致。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

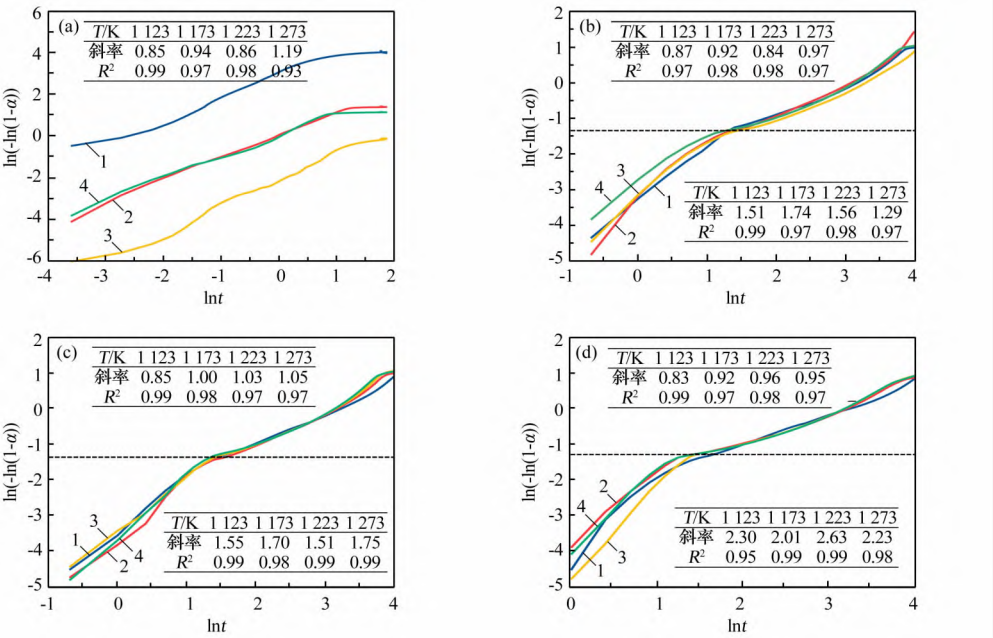


(a) S_1; (b) S_2; (c) S_3; (d) S_4

温度/K: 1—1 123; 2—1 173; 3—1 223; 4—1 273。

图 8　不同 BaO 质量分数样品 $y(\alpha)$ 与 α 在 1 123、1 173、1 223 和 1 273 K 时的关系

Fig. 8　The relationship between $y(\alpha)$ and α of samples with different BaO content at 1 123, 1 173, 1 223 and 1 273 K



(a) S_1; (b) S_2; (c) S_3; (d) S_4

温度/K: 1—1 123; 2—1 173; 3—1 223; 4—1 273。

图 9　不同 BaO 质量分数样品 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 与 $\ln t$ 在 1 123、1 173、1 223 和 1 273 K 时的关系

Fig. 9　The relationship between $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ and $\ln t$ of samples with different BaO content at 1 123, 1 173, 1 223 and 1 273 K

2.4　还原模型分析

未反应收缩核模型适用于球团样品还原的动力学表达式[18-19]。本文采用的粉末还原样品通过瞬时成核和一维生长、相界控制反应、晶

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

核随机瞬时成核和二维生长(A-E 方程) 来说明。在 CF 的还原过程中，H_2 气体迅速扩散到粉末颗粒的反应界面上。当温度在 1 123 ~ 1 223 K 内，还原反应随机发生，生成 CW_3F 并成核，然后在 H_2-C_2F 相界面上随机成核并聚集长大。如图 10 所示，当温度升高到 1 273 K 时，反应模型转变为二维体积收缩，即 H_2 气体扩散到颗粒表面，再通过产物层扩散到反应界面。在反应界面处，H_2 气体与 CF 发生反应，该过程包括 H_2 的吸附和 H_2O 的解吸附作用。随着还原过程的进行，反应界面不断向内移动，颗粒体积逐渐缩小。

CF 加入 BaO 的还原反应模型如图 11 所示。

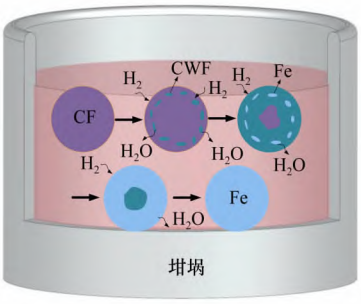


图 10 适用于 CF 的核生长模型和几何收缩模型的示意

Fig. 10 Schematic diagram of nuclear growth model and geometric shrinkage

该还原反应发生在薄样品层，可分为未反应层、反应层和完成层，当还原度小于 0. 5 时，可用 A2 函数描述该二维平面。在三组样品还原的初始阶段，CF-CWF 和 CF-CW_3F 过程发生在粉末样品表层，还原过程发生在二维平面。后期阶段，CF→CWF、CWF→CW_3F、CW_3F→C_2F 和 C_2F→F 的还原过程在样品深层和浅层均有进展，因此，当还原度小于 0. 5 时，添加 BaO 的 3 组样品还原速率比 CF 快。

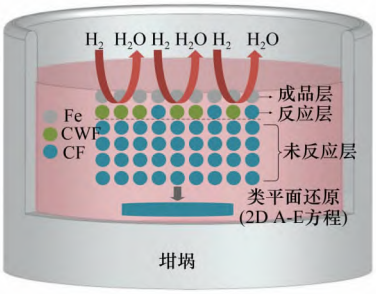
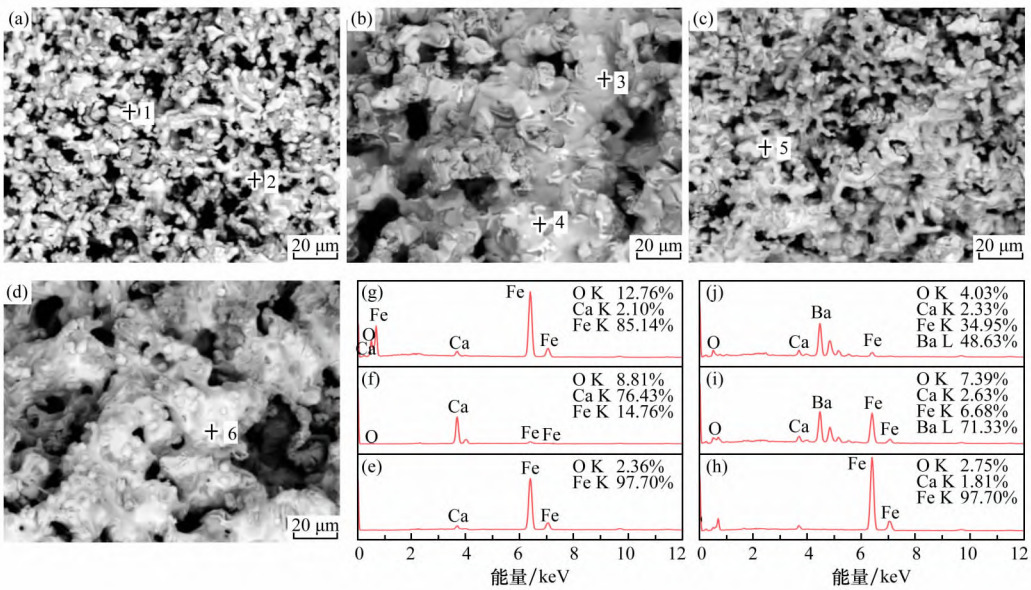


图 11 含 BaO 粉状样品的还原模型

Fig. 11 Reduction model of powdered samples containing BaO

2. 5 还原样品微观结构

为了进一步探讨 BaO 对 CF 还原过程的影响机理，对 900 ℃ 条件下还原后样品进行 SEM-EDS 分析，结果如图 12 所示。由图 12 可



(a) S_1; (b) S_2; (c) S_3; (d) S_4; (e) 、(f) S_1 试样 1、2 点处的 EDS 能谱; (g) 、(h) S_2 试样 3、4 点处的 EDS 能谱; (i) S_3 试样 5 点处的 EDS 能谱; (j) S_4 试样 6 点处的 EDS 能谱

图 12 还原样品微观结构

Fig. 12 The microstructure of the reduced sample

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

看出，未添加 BaO 时，CF 还原生成的 Fe 均匀分布在颗粒表面。由图 12(a) 、(b) 可看出，添加 BaO 之后，样品内部结构变得更加致密，H_2 气体在样品颗粒内的扩散受到限制，因此，可明显看到还原产物 Fe 变少。加入 BaO 后 CF 还原程度减小的原因主要有两方面: 一方面，由前述焙烧样品的微观形貌分析可知，焙烧后氧化钡固溶于铁酸钙中形成铁酸钡固溶体，导致还原性好的铁酸钙相减少; 另一方面: BaO 的加入使 CF-B 体系的熔点降低，导致在焙烧过程中形成液相量增大，导致还原样品形成了致密的结构，从而在很大程度上抑制了还原过程。

3　结　论

(1) 当还原温度为 1 123 ~ 1 273 K 时，铁酸钙具有较高的还原度和较低的表观活化能。在铁酸钙中配加 BaO 后，还原度逐渐降低，活化能增大，还原过程受到抑制。

(2) 在 CF 中添加 BaO 后，样品还原过程均按 CF→CW_3F→Fe 的顺序分两步发生。在初始阶段，随 BaO 质量分数增加还原速率有所增大，而在第二阶段逐渐降低。

(3) CF 的还原是通过瞬时成核和一维生长及相边界控制反应来描述的，添加 BaO 后样品的还原首先由 Avrami-Erofeev 方程表示，随后符合瞬时成核和一维生长模型。

参考文献:

[1] JEON J W, JUNG S M, SASAKI Y. Formation of calcium ferrites under controlled oxygen potentials at 1 273 K[J]. ISIJ International, 2010, 50(8) : 1064 - 1070.

[2] DING C Y, LÜ X W, XUAN S W, et al. Isothermal reduction kinetics of powdered hematite and calcium ferrite with CO-N_2 gas mixtures[J]. ISIJ International, 2016, 56(12) : 2118.

[3] 孙敬焘，郭兴敏. 含氟铁矿石烧结过程中枪晶石的生成及其与铁酸钙的作用[J]. 过程工程学报，2017，17(3) : 565 - 570.
SUN Jingtao, GUO Xingmin. The formation of lanceolite during sintering of fluorine-containing iron ore and its interaction with calcium ferrite[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(3) : 565 - 570.

[4] 孟凡俭，孙长余，李廷乐，等. 烧结矿中复合铁酸钙形成影响因素[J]. 钢铁，2018，53(7) : 16 - 23.
MENG Fanjian, SUN Changyu, LI Tingle, et al. Factors affecting the formation of complex calcium ferrite in sinter[J]. Iron and Steel, 2018, 53(7) : 16 - 23.

[5] XING X D, PANG Z G, MO C, et al. Effect of MgO and BaO on viscosity and structure of blast furnace slag[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 47(2) : 168 - 172.

[6] WANG T X, DING C Y, LÜ X W, et al. Reduction kinetics of MgO-doped calcium ferrites under CO-N_2 atmosphere[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2019, 26(12) : 1265 - 1272.

[7] LIAO F, GUO X M. Effect of aluminum content on reduction of silico-ferrite of calcium and aluminum(SFCA) [J]. Materials Research Express, 2019, 6(10) : 106501.

[8] YANG D W, WANG W, XU R S, et al. Effect of SiO_2 on the mechanical property and reduction of calcium ferrite[J]. Metals, 2019, 9(2) : 152.

[9] 杜诚波，刘征建，张建良，等. TiO_2 对富钛复合铁酸钙生成与还原影响的研究[J]. 烧结球团，2018，43(4) : 1 - 5.
DU Chengbo, LIU Zhengjian, ZHANG Jianliang, et al. The effect of TiO_2 on the formation and reduction of titanium-rich composite calcium ferrite[J]. Sintering and Pelletizing, 2018, 43(4) : 1 - 5.

[10] 马浩，陈铁军，刘伟，等. 酒钢 - 1 mm 镜铁矿粉矿微波磁化焙烧—弱磁选试验[J]. 金属矿山，2014，43(12) : 66 - 69.
MA Hao, CHEN Tiejun, LIU Wei, et al. Microwave magnetic roasting-weak magnetic separation test of - 1 mm specularite fines from Jiuquan Iron and Steel Co., Ltd. [J]. Metal Mine, 2014, 43(12) : 66 - 69.

[11] MONAZAM E R, BREAULT R W, SIRIWARDANE R. Reduction of hematite (Fe_2O_3) to wüstite (FeO) by carbon monoxide (CO) for chemical looping combustion[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 204 - 210.

[12] WANG Y D, WANG X Y, HUA X N, et al. The reduction mechanism and kinetics of Fe_2O_3 by hydrogen for chemical-looping hydrogen generation[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 129(3) : 1831 - 1838.

[13] DING C, Lü X W, Li G, et al. Reduction of CaO-Fe_2O_3 series compounds by CO[J]. ISIJ International, 2017, 57(7) : 1181 - 1190.

[14] NASR M I, OMAR A A, KHEDR M H, et al. Effect of nickel oxide doping on the kinetics and mechanism of iron oxide reduction[J]. ISIJ International, 1995, 35(9) : 1043 - 1049.

[15] SHARP J H, BRINDLEY G W, ACHAR B N N. Numerical data for some commonly used solid state reaction equations[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1966, 49(7) : 379 -

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

382.

[16] HANCOCK J D, SHARP J H. Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite, and $BaCO_3$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(2): 74 – 77.

[17] MONAZAM E R, BREAULT R W, SIRIWARDANE R. Kinetics of magnetite (Fe_3O_4) oxidation to hematite (Fe_2O_3) in air for chemical looping combustion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(34): 13320 – 13328.

[18] DING C, LÜ X, LI G, et al. Isothermal reduction of powdery $2CaO \cdot Fe_2O_3$ and $CaO \cdot Fe_2O_3$ under H_2 atmosphere [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(1): 24 – 36.

[19] DUDA J L, VRENTAS J S. Analysis of free diffusion experiments in binary systems [J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1965, 4(3): 301 – 308.

(上接第24页)

[6] JAIN S, KUMAR M P, VIKAS T V. Design and analysis of dual frequency microwave moisture sensor based on rectangular microstrip antenna [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 47(18): 6441 – 6448.

[7] SAMIR T, MICAH A L, STUART O N. Density-independent calibration functions for nondestructive moisture sensing in flowing grain [J]. Journal of Microwave Powe r and Electromagnetic Energy, 2019, 53(2): 69 – 80.

[8] BONA M T, ANDRéS J M. Coal analysis by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy: Hierarchical cluster and linear discriminant analysis [J]. Talanta, 2007, 72(4): 1423 – 1431.

[9] CLAUDIA C C, BU Dongsheng, DOUGLAS B. Comparison of near infrared and microwave resonance sensors for at-line moisture determination in powders and tablets [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 696(1): 84 – 93.

[10] STEFANSSON P, THIIS T, GOBAKKEN L R, et al. Hyperspectral NIR time series imaging used as a new method for estimating the moisture content dynamics of thermally modified scots pine [J]. Wood Material Science & Engineering, 2021, 16(1): 49 – 57.

[11] OLESYA D, TOM S. Monitoring of the residual moisture content in finished textiles during converting by NIR hyperspectral imaging [J]. Talanta, 2021, 221: 121567.

[12] 邬鹏程. 烧结混合料水分检测与控制的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
WU Pengcheng. Research on the measurement and control of moisture in sinter mixture [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.

[13] 白路军. 近红外水分检测仪研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
BAI Lujun. Research on the near infrared moisture measurement instrument [D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.

[14] 王福斌, 刘贺飞, 何江红, 等. 烧结运行工艺参数分析及烧结行为模型构建 [J]. 烧结球团, 2020, 45(6): 29 – 34; 68.
WANG Fubin, LIU Hefei, HE Jianghong, et al. Analysis on operation process parameters of sintering and construction of sintering behavior model [J]. Sintering and Pelletizing, 2020, 45(6): 29 – 34; 68.

[15] WEI Chen, BAO Xiangwang, YING Chen, et al. Using BP neural network to predict the sinter comprehensive performance: FeO and sinter yield [J]. Advanced Materials Research, 2013, 2593(771 – 771): 209 – 212.

[16] 丁园, 王斌, 鄢进冲, 等. 基于二维区间自回归模型的烧结终点预测 [J]. 烧结球团, 2017, 42(3): 1 – 6; 15.
DING Yuan, WANG Bin, YAN Jinchong, et al. Prediction of burning through point based on two-dimensional interval autoregressive model [J]. Sintering and Pelletizing, 2017, 42(3): 1 – 6; 15.

[17] 尹学, 李绍铭, 闫成忍. 基于 GA-PSO-BP 神经网络的烧结终点预测模型 [J]. 烧结球团, 2020, 45(6): 35 – 39; 46.
YIN Xue, LI Shaoming, YAN Chengren. Prediction model of BTP based on GA-PSO-BP neural network [J]. Sintering and Pelletizing, 2020, 45(6): 35 – 39; 46.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net