

铬铁矿固态碳热还原过程的影响因素

赵青, 刘承军, 姜茂发, 亓捷, 张庆松

东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110819

摘要 铬铁矿是一种重要的国家战略资源,它是冶金、耐材和化工领域的重要原料,但在其开采过程中产生的大量矿粉一直难以高效利用。为了能够解决这一难题,科研工作者提出了铬铁矿的固态碳热还原工艺,即将矿石粉末与固体碳的混料在高温炉中直接进行还原反应,此工艺能使铬铁矿中铁的氧化物被选择性还原,从而提高了矿石的铬铁比。本文在系统分析铬铁矿碳热还原反应机理的基础上,着重研究了还原温度、还原时间、还原剂类型、气体流速、矿粉粒度与球团尺寸、添加剂类型等因素对铬铁矿固态碳热还原过程的影响作用,以期为实现低品位铬铁矿粉的高效综合利用提供指导。研究得出多数因素对铬铁矿固态碳热还原反应的影响是非线性的,在作用区间内往往存在最优值。因此,适宜工艺条件的选择对于得到高质量产品、降低生产成本有重要意义。

关键词 铬铁矿;矿粉;碳热还原;尖晶石结构

中图分类号 TD982

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.h1.007

Influential Factors in the Solid Carbothermic Reduction of Chromite

ZHAO Qing, LIU Chengjun, JIANG Maofa, QI Jie, ZHANG Qingsong

School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract Chromite is one kind of national strategic resources in the all countries of the world. It is widely used in various fields, such as metallurgy, refractory, and chemical industry, etc. However the large amount of chromite power that is generated by the process of mining is difficult to effectively utilization. In order to solve the problem, researchers put forward the technology of solid carbothermic reduction of chromite. By directly placing the mixed material that contains chromite fines and solid carbon into the high temperature furnace for reduction reaction. In this process, iron oxides are able to be selectively reduced from chromite; therefore higher rate of chromic oxide-ferrous oxide to chromite fines could be obtained. The mechanism and influence factors for the solid carbothermic reduction of chromite are concluded. The influential factors include reduction temperature, reduction time, types of reductant, gas flow rate, size of particle and pellet, and additive species. This research would offer guidance for efficient utilization of low grade chromite fines. The research suggests that the influence of majority factors on the solid carbothermic reduction of chromite is nonlinear, and optimum values are always able to be obtained. For this reason, choosing optimum process conditions is significant for improving product quality and reducing product costs.

Keywords chromite; ore fines; carbothermic reduction; spinel structure

0 引言

铬铁矿是自然界中铬的主要赋存形式,它是一种铬氧化物、铁氧化物和其他金属氧化物共生的等轴晶系矿物,通常用 $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$ 表示^[1]。此类质同构尖晶石属

于同一空间群,而且相应结构单元处于相同的等效点系位置,使它们具有相同的化学键类型和相似的结构单元性质^[2],这给矿石中特定成分的分离和提取造成了一定困难。

铬铁矿的应用范围很广,主要集中在冶金、耐材和化工 3

收稿日期:2012-12-18;修回日期:2013-01-06

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2012CB626812);辽宁省自然科学基金项目(201102062);中国博士后科研基金项目(20100481208)

作者简介:赵青,博士研究生,研究方向为特色冶金资源高效综合利用,电子信箱:zhaqing19870121@163.com;刘承军(通信作者),教授,研究方向为特色冶金资源高效综合利用,电子信箱:51502629@qq.com

大领域^[3,4]。由于开采的铬铁矿中大多数为粉状矿石,块状矿石仅占总量的 20%左右,并且块状矿石在冶炼过程中会产生大量的细小颗粒,这些小粒径的矿石严重影响其利用率和电炉的正常运行,所以粉矿在入电炉之前需要进行球团、烧结等预处理^[5]。铬铁矿的固态碳热还原是基于此种预处理工艺对粉矿进行高效利用的方法,它既可以作为粉矿入电炉前的预还原工艺,也可以通过控制条件进行分别还原,直接用于生产铬铁和铬盐。本文将对铬铁矿固态碳热还原过程的反应机理和各影响因素进行综述,从而为实现低品位铬铁矿粉的高效综合利用提供指导。

1 固态碳热还原机理分析

对于铬铁矿固态碳热还原机理的探索一直以来都是研究重点^[6,7],虽然不同研究者由于选取原料和实验条件的不同而得到略有差异的结果,但普遍接受铬铁矿固态碳热还原是符合未核反应模型的。整个反应过程可以分为两个阶段,第 1 阶段受界面化学反应的控制,第 2 阶段受扩散的控制,可将还原机理概述如下。

第 1 阶段:铬铁矿表层能够最先接触到还原剂,首先被还原,由于铁离子较铬离子更容易结合电子,因此 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 被还原为 Fe , 少部分 Cr^{3+} 随后被还原为 Cr^{2+} 。此阶段符合 McKewan 公式,为界面化学反应控制。

第 2 阶段:随着反应的进行,未反应核逐渐缩小,外部产物层逐渐加厚,总体积变化不大。在还原反应进行较慢时由于初步的还原导致外层的 Fe^{2+} 和 Cr^{2+} 浓度较内层高,这种浓度差会成为离子扩散的驱动力,使得 Fe^{2+} 和 Cr^{2+} 向内移动,并能够作为电子载体还原内部 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} ^[8]; 反应进行较快时,外部的 Fe^{2+} 和 Cr^{2+} 尚未向内扩散已经被还原为金属态,此时内部的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 会向外扩散,为了保持电荷平衡, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 会向内扩散^[9]。此阶段符合 Ginstling 公式,产物层中的粒子扩散成为了速控步骤。

根据反应条件的不同中间会出现或长或短的过渡阶段,这一阶段受两种机理相互协同控制,并且由界面化学反应控制向扩散控制转变。另外,除了以上提到的阳离子扩散速控理论外,也有研究认为氧离子是真正决定扩散速率的粒子^[10]。

2 影响因素分析

2.1 还原温度

由于尖晶石结构的稳定性和类质同构的影响,实际操作过程中还原反应的发生温度往往较计算值略大。还原过程中铁氧化物的还原总是优先于铬氧化物的还原进行,其他条件相同时,反应温度越高,反应速率越快^[11],如图 1 所示。

但对于选择性还原铬铁矿中铁的氧化物来说,反应温度并不是越高越好。有研究指出,反应温度的升高对于铬氧化物还原效果的促进作用明显大于对铁氧化物的作用^[12],因此,在较高温度下进行反应会导致铬氧化物还原时间提前,在铁氧化物的还原尚未进行彻底时就会生成金属铬或铬的碳化

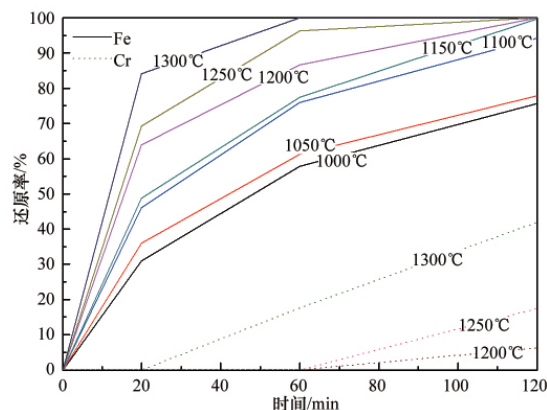


图 1 还原温度对还原率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on reduction degree

物,使铬损失增大,铬、铁分离效果下降。

2.2 还原时间

在还原反应初期,反应进行较快,速率较大,还原率和金属化率会在短时间内有较大增加。随着反应的持续进行,还原率和金属化率还会有进一步提高,并在反应后期逐渐趋于平稳,但反应速率会随着时间的延长而开始减慢,如图 1 所示。反应速率降低的主要原因如下:

(1) 随着反应的进行,产物层开始在矿石颗粒和球团表面形成,并逐渐增厚,阻碍了物料与还原剂的接触,影响了传质效果;

(2) 随着矿石颗粒未反应核的收缩,与还原剂接触的界面会不断缩小,能够发生反应的形核质点减少;

(3) 反应前期主要是铁氧化物的还原,所需能量较低,反应速率较大,随着铁氧化物的不断消耗,铬氧化物的还原开始成为主体反应,反应速率相对较慢,因此延滞了表观反应速率。

当然时间过长对于还原反应也没有太大意义,反应趋于平稳时即可终止反应,否则将不仅导致生产周期的延长,气体利用率的降低^[13],还会造成大量的能源浪费。研究指出通过适当提高还原温度能大幅缩短反应时间^[14]。

2.3 还原剂类型

由于还原过程中会伴随有副反应的发生,所以实际配碳量往往略高于理论计算量,以保证主体还原反应能够进行彻底^[15]。研究表明,高还原剂用量有利于还原率的提高^[16],但是这种促进作用会在达到一定值后逐渐消失,并且过高配碳量将会使金属以碳化物的形式存在,不利于后续产物的提取和分离。

研究还指出,对于固体碳质还原剂,焦化程度与各组分含量是影响还原效果的重要因素^[17,18]:焦化程度高的还原剂还原效果好,但是相应价格也较高;挥发分对反应的进行有促进作用,如图 2^[11]所示,它能够改善还原过程的动力学条件,增大反应面积,加快反应速率;灰分高的还原剂所含非反应物质较多,会增加还原剂加入量,阻碍反应物的有效接触,并在反应后留下大量残渣,给后续处理带来困难。

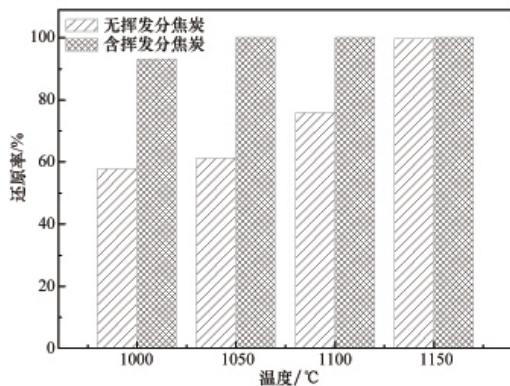


图2 挥发分对还原率的影响

Fig. 2 Effect of volatile on reduction degree

2.4 气体流速

为确保在铬铁矿还原过程中还原出的金属不被空气中的氧气再次氧化,反应器内往往要保证非氧化性气氛。对于惰性气体来说,流速过高会导致温降,带入杂质,稀释反应气体,降低CO和CO₂的分压,增大气体扩散的困难程度,并影响反应气的利用率^[19,20]。还有研究指出由于扩散系数的差异,氦气气氛要比氩气气氛更有利于还原的进行^[21]。对于反应气来说,高流速利于反应器内气体更新,加快反应进行,但对反应的最终还原率影响并不太大^[22],并且流速的促进作用有最大值,过高流速只会造成浪费^[23]。

2.5 矿粉粒度与球团尺寸

在铬铁矿固态碳热还原的研究中主要关注的有铬铁矿颗粒、固体碳、熔剂和球团的尺寸问题。研究发现反应速率会随着固体尺寸的减小而逐渐升高^[24,25],并且同时间下的还原率也有相同趋势^[16]。这主要是由于颗粒和球团的尺寸越小,矿粉与还原剂接触的面积越大,反应激发质点越多,反应进行的就更快更彻底。但是颗粒过小会给破碎和研磨造成负担,甚至还会降低还原率。

2.6 添加剂类型

添加剂的作用主要有以下几点:

- (1) 作为助熔剂降低矿石中难熔物的熔点,在还原温度下形成多组元共熔体,减小扩散阻力,改善传质条件,如SiO₂^[26,27];
- (2) 大离子半径氧化物进入晶格改变尖晶石结构,如碱金属、碱土金属氧化物^[28];
- (3) 促进Boudouard反应,如K₂CO₃^[29]和CaO^[30];
- (4) 提高离子在固相中的扩散速度,如硼酸盐^[31];
- (5) 加快反应的气相扩散,如钾盐^[32];
- (6) 在反应中释放非反应气体增加球团多孔性,如聚氯乙烯、蛭石、碳酸钙^[33]。

虽然添加剂能够在一定程度上对反应起到促进作用,但是往往各自都有有限的使用条件,并且还会伴随成本的提高、杂质的引入、分离的困难和设备的腐蚀等一系列的问题。因此要依据具体工艺选择合适的添加剂。

3 成本分析

在钢铁行业利润空间被急剧压缩的国际大环境下,经济因素对于整个工艺设计的影响作用愈发凸显。有研究者对高碳铬铁的成本进行了分析,研究了生产冶炼过程中各部分成本因素所占比重,如图3所示^[34]。从图中可以得出,降低生产成本,获取更大利润空间需要从高效利用低品位矿石、减少焦炭使用或使用廉价还原剂、节能减耗、降低冶炼温度等方面着手。

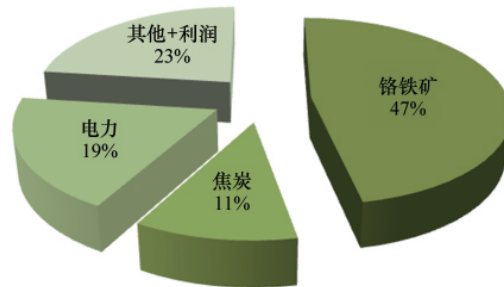


图3 高碳铬铁成本分析

Fig. 3 Cost analysis on high carbon ferrochromium

4 结论与展望

通过以上讨论可以认为:若将铬铁矿固态碳热还原作为预处理工艺,目的仅是初步提高矿石中的铬铁比,应当将温度控制在仅有铁氧化物发生还原反应的高温区,并通过适当延长反应时间等手段达到要求;若以最大限度除铁为目的,可以允许少量铬损失,那应当在铬氧化物还原温度区间内的低温区进行,这样就能够避免铬氧化物的还原过早发生,减少铬损失。

参考文献 (References)

- [1] 阎江峰, 陈加希, 胡亮. 铬冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 9.
Yan Jiangfeng, Chen Jiayi, Hu Liang. Chrome metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 9.
- [2] Huang Y Q, Hu S Z. Notes on the judgement of isomorphism and polymorphism[J]. Journal of Structural Chemistry. 1998, 17(3): 205-208.
- [3] 张福生, 高鹏, 陈甲斌. 我国铬铁矿未来供需态势与调控政策分析[J]. 地质找矿论丛, 2005, 20(3): 215-217.
Zhang Fusheng, Gao Peng, Chen Jiabin. Contributions of Geology and Mineral Resource Research, 2005, 20(3): 215-217.
- [4] 刘元根. 西藏铬铁矿资源的合理开采和利用刍议[J]. 冶金矿山设计与建设, 1996(5): 9-13.
Liu Yuangen. Metal Mine Design & Construction, 1996(5): 9-13.
- [5] Zhu D Q, Li J, Pan J, et al. Sintering behaviours of chromite fines and the consolidation mechanism [J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 86(1/4): 58-67.
- [6] Soykan O, Eric R H, King R P. Kinetics of the reduction of bBushveld complex chromite ore at 1416°C [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1991, 22(6): 801-810.
- [7] 亓捷. 铬铁矿还原焙烧工艺的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
Qi Jie. Study on the reduction roasting process of chromites [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.

- [8] Perry K P D, Finn C W P, King R P. An ionic diffusion mechanism of chromite reduction [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1988, 19B: 677-684.
- [9] Lekatou A, Walker R D. Mechanism of solid state reduction of chromite concentrate[J]. *Iron and Steelmaking*, 1995, 22(5): 393-404.
- [10] SundarMurti N S, Seshadri V. Kinetics of reduction of synthetic chromite with carbon [J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1982, 22: 925-33.
- [11] Chakraborty D, Ranganathan S, Sinha S N. Influence of temperature and particle size on reduction of chromite ore [J/OL]. [2012-09-15]. <http://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXI/014.pdf>.
- [12] 薛正良, 胡会军, 张友平, 等. 含碳铬矿团块高温还原特性研究[J]. *武汉科技大学学报*, 2004, 27(1): 1-3.
Xue Zhengliang, Hu Huijun, Zhang Youping, et al. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 2004, 27(1): 1-3.
- [13] Pang J M, Guo P M, Zhao P. Reduction of 1-3 mm iron ore by CO on fluidized bed[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2011, 18(3): 1-5.
- [14] Lin Q, Liu R, Chen N. Kinetics of direct reduction for chrome iron ore [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, 58(2): 317-322.
- [15] 李建臣. 铬铁矿固态还原的基础及其强化技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
Li Jianchen. *Fundamentals and intensifying techniques of solid-state reduction of chromite ores* [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [16] 李家新, 肖兴国, 邹宗树, 等. 氩气气氛铬铁矿含碳球团还原动力学[J]. *东北大学学报*, 1991, 12(6): 566-572.
Li Jiaxin, Xiao Xingguo, Zou Zongshu, et al. *Journal of Northeastern University*, 1991, 12(6): 566-572.
- [17] Nafziger R H, Tress J E, Paige J I. Carbothermic reduction of domestic chromites [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1979, 10(1): 5-14.
- [18] Chakraborty D, Ranganathan S, Sinha S N. Investigations on the carbothermic reduction of chromite ores [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2005, 36(4): 437-444.
- [19] Chakraborty D, Ranganathan S, Sinha S N. Carbothermic reduction of chromite ore under different flow rates of inert gas[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2010, 41(1): 10-18.
- [20] Mehrotra S P, Srinivasan V. Extraction of nickel from an Indian laterite by segregation roasting [J]. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 1994, 33: 97-104.
- [21] Yastreboff M, Ostrovski O, Ganguly S. Effect of gas composition on the carbothermic reduction of manganese oxide [J]. *ISIJ International*, 2003, 43(2): 161-165.
- [22] Xiao Y, Schuffenecker C, Reuter M, et al. Solid state reduction of chromite with CO[J/OL]. [2012-09-15]. <http://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconX/026.pdf>.
- [23] Shen S B, Hao X F, Yang G W. Kinetics of selective removal of iron from chromite by carbochlorination in the presence of sodium chloride [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476(1/2): 653-661.
- [24] 章奉山, 倪红卫. 铬矿直接还原合金化冶炼不锈钢的研究[J]. *特殊钢*, 2001, 22(3): 5-8.
Zhang Fengshan, Ni Hongwei. A study on smelting stainless steel with direct reducing and alloying of chromium ore[J]. *Special Steel*, 2001, 22(3): 5-8.
- [25] Vazarlis H G, Lekatou A. Pelletising-sintering, prereduction, and smelting of Greek chromite ores and concentrates [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1993, 20(1): 42-53.
- [26] Ding Y L, Warner N A. Reduction of carbon-chromite composite pellets with silica flux[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1997, 24(4): 283-287.
- [27] Weber P, Eric R H. The reduction mechanism of chromite in the presence of a silica flux [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1993, 24(6): 987-995.
- [28] Ding Y L, Warner N A. Catalytic reduction of carbon-chromite composite pellets by lime[J]. *Thermochimica Acta*, 1997, 292(1/2): 85-94.
- [29] Rao Y K, Han H G. Catalysis by alkali carbonates of carbothermic reduction of magnetite concentrates [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1984, 11(6): 308-318.
- [30] Van Deventer J S J. The effect of additives on the reduction of chromite by graphite: an isothermal kinetic study [J]. *Thermochimica Acta*, 1988, 127: 25-35.
- [31] 片山博, 等. 毕传泰, 译. 添加硼酸盐对铬矿碳热还原的促进作用[J]. *铁合金*, 1987(3): 34-41.
Yoshihiro K, et al. Bi Chuantai, trans. Facilitation of borate addition to the carbothermic reduction of chromite[J]. *Ferro-Alloys*, 1987(3): 34-41.
- [32] 蒋国昌, 徐建伦, 徐匡迪. 含碳铬矿团块和锰矿团块还原过程的催化[J]. *铁合金*, 1990(1): 4-8.
Jiang Guochang, Xu Jianlun, Xu Kuangdi. *Ferro-Alloys*, 1990(1): 4-8.
- [33] 丁家伟. 用粉铬矿冶炼铬铁合金及含铬铁水工艺及设备, 中国: CN 101538629[P]. 2009-09-23.
Ding Jiawei. Smelting process and equipment of ferrochrome and chrome-containing hot metal using chromite ore fine, China: CN 101538629[P]. 2009-09-23.
- [34] 陶鑫. 铬矿定价影响因素的研究及对我国企业采购策略的启示[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
Tao Xin. The research of effect factor on chromite pricing and revelation of chromite purchase strategy for the enterprice in China [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011.

(责任编辑 刘志远)

《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请 1 位中国科学院院士或中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约 2000 字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱: kjdbbjb@cast.org.cn。