

保温时间对硅铁还原不锈钢渣的影响

李建立^{a,b}, 曾强^{a,b}, 余岳^{a,b}

(武汉科技大学 a. 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室; b. 钢铁冶金新工艺湖北省重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 针对由于 Cr^{6+} 溶出风险从而限制不锈钢渣作为二次资源再利用的问题, 结合冶金热力学和动力学原理, 采用X射线荧光光谱分析仪(XRF)和扫描电子显微镜(SEM)对不锈钢渣样品进行表征, 研究在1 550 °C条件下保温时间对不锈钢渣FeSi还原产物的存在形式和铬回收率的影响。结果表明: 在添加质量分数为6%FeSi的条件下, 随着保温时间的延长不锈钢渣中残余铬含量逐渐降低, 铬的回收率逐渐增加, 保温时间由5 min增加至30 min时铬的回收率从50.55%增加至86.05%; 还原渣中残余铬以金属颗粒形式存在, 且随着加热时间的延长, 金属颗粒的数量减少、粒径增大。

关键词: 不锈钢渣; Cr_2O_3 ; FeSi; 还原; 回收率

中图分类号: TF 09 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-7872.2017.04.001

Effect of Holding Time on Reduction of Stainless Steel Slag by FeSi

LI Jianli^{a,b}, ZENG Qiang^{a,b}, YU Yue^{a,b}

(a. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education; b. Hubei Provincial Key Laboratory for New Processes of Iron-making and Steel-making, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 410083, China)

Abstract: In view of the problem of the elution risk of Cr^{6+} that restrains utilization of stainless steel slag as raw material, combining with thermodynamics and dynamics principle of metallurgy, X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the stainless steel slag samples. The effects of holding time at 1 550 °C on the occurrence of residual chromium and recovery rate of chromium in the stainless steel slag reduced with FeSi were investigated. The results show that under the condition of adding FeSi with mass fraction of 6%, the residual chromium content in the stainless steel slag gradually decreases with the increase of holding time, and the recovery rate of chromium increases gradually. When the holding time is kept from 5 min to 30 min, the recovery rate increases from 50.55% up to 86.05%. The residual chromium in the reduction slag exists in the form of metal particles, and with the extension of heating time, the number of metal particles decreases and the particle size increases.

Key words: stainless steel slag; Cr_2O_3 ; FeSi; reduction; recovery rate

不锈钢渣是不锈钢冶炼的副产品, 其资源化利用因 Cr^{6+} 溶出风险而受到限制^[1-2]。炉渣从液态到尾渣要经历冷却、破碎、棒磨、磁选等工序, 除了冷却过程, 破碎和棒磨对铬的溶出也会产生影响^[3-4]。Glastonbury等^[5]发现在原铬铁矿内 Cr^{6+} 含量低至可忽略的程度, 但成品矿中含有一定量的 Cr^{6+} 。在空气中破碎铬铁矿时, Cr^{3+} 可被氧化成 Cr^{6+} , 而且形成量随着破碎时间的延长而快速增加。Beukes等^[6]发现加工过程促进了 Cr^{6+} 的形成, 并且随着加工时间的延长, 铬铁矿和炉渣中的 Cr^{6+} 含量均增加, 经过10 min的研磨, 铬铁矿中 Cr^{6+} 质量分

收稿日期: 2017-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51404173); 湖北省自然科学基金项目(2016CFB579); 中国博士后科学基金项目(2014M562073)

作者简介: 李建立(1983—), 男, 河南周口人, 博士, 副教授, 主要研究方向为冶金资源综合利用。

数由0增加至168.10 mg/kg, 铬渣中 Cr^{6+} 质量分数从不足0.03 mg/kg升高至25.50 mg/kg。

冷却、破碎、棒磨过程之所以能引起 Cr^{6+} 的形成, 最根本的原因是不锈钢渣含有 Cr_2O_3 。虽然采取一定的措施能够稳定不锈钢渣的 Cr_2O_3 , 但是从生产成本和实际操作角度考虑, 不锈钢渣中 Cr_2O_3 的稳定化具有难度^[7-8]。因此, 采用熔融还原降低 Cr_2O_3 含量是实现铬稳定化最可靠的办法。目前, 很多学者研究使用不同还原剂以期回收不锈钢渣中的铬, 且能将渣中的 Cr_2O_3 含量降至很低水平^[9-12]。前期研究发现, 为了提高不锈钢渣中 Cr_2O_3 的还原回收率, 需高温($> 1\ 500\ ^\circ\text{C}$)下保温30 min以上, 甚至120 min^[10], 长时间的高温操作不仅消耗大量的能源, 而且降低设备的寿命。因此, 文中基于FeSi对含 Cr_2O_3 不锈钢渣的还原, 通过实验室实验探讨高温保温时间对FeSi还原含铬不锈钢渣的影响。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为不锈钢电炉渣(简称不锈钢渣)和还原剂硅铁。不锈钢渣的化学成分如表1, 其中 Cr_2O_3 的质量分数为6.39%, CaO 的质量分数为47.40%。根据X射线衍射(XRD)分析知不锈钢渣由硅酸二钙、铬尖晶石和铝酸钙等矿物构成。由图1知, 铬主要以尖晶石和金属形式存在, 硅酸二钙和基质中含少量的铬。硅铁(FeSi)由质量分数为75.04%的Si和24.00%的Fe组成。若还原剂中的Si可将不锈钢渣中的MnO、FeO及 Cr_2O_3 还原成金属单质, 则可求得将100 g不锈钢渣中 Cr_2O_3 、FeO和MnO被完全还原所需FeSi的理论量为3.30 g。

1.2 实验方法

实验加热设备为高温碳管炉, 实验方案如表2。将样品放在氩气气氛下于碳管炉加热至目标温度保温一定时间冷却后, 取出渣样并进行分析。将处理后的样品用电锯切割成两部分, 分离金属和钢渣, 采用X射线荧光分析仪(XRF)和SEM-eds分析铬在钢渣中的存在形式; 计算处理后钢渣的质量。

假设处理过程中 CaO 质量不变, 依据处理前后钢渣中 CaO 的质量求得反应后钢渣的质量。已知反应前钢渣的质量为400 g, CaO 的质量分数为47.40%, 若反应后钢渣中 CaO 的质量分数为 $w(\text{CaO})$, 则反应后钢渣的质量 m_s 为

$$m_s = \frac{47.40\% \times 400\ \text{g}}{w(\text{CaO})} = 188.6\ \text{g}/w(\text{CaO}) \quad (1)$$

铬回收率 R_{Cr} 的计算公式为

$$R_{\text{Cr}} = \frac{6.39\% \times 400\ \text{g} - w(\text{Cr}_2\text{O}_3) \times m_s}{6.39\% \times 400\ \text{g}} \times 100\% \quad (2)$$

其中 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 为还原后渣中 Cr_2O_3 的质量分数。

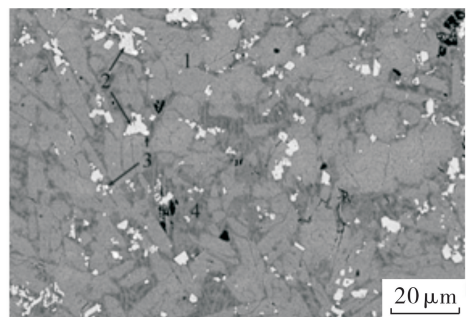
2 实验结果与讨论

在不锈钢渣中配入质量分数为6.0%的还原剂FeSi后, 用碳管炉在1 550 $^\circ\text{C}$ 和中性气氛下保温5, 10, 15, 30 min, 处理后渣样的化学组成和铬的回收率如表3。由表3可看出: 随着保温时间的延长, 渣中 Cr_2O_3 的含量

表1 不锈钢渣的化学组成(w%)

Tab. 1 Chemical composition of stainless steel slag (w%)

CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
47.40	5.04	2.22	31.90	1.46	2.17	6.39	0.86



1. 硅酸二钙; 2. 尖晶石; 3. 金属颗粒; 4. 硅酸盐基质

图1 不锈钢渣原料的SEM图

Fig. 1 SEM characterization of original material of stainless steel slag

表2 实验方案

Tab. 2 Experimental schemes

编号	渣量/g	w(FeSi)/%	温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/min
S ₁	400	6	1 550	5
S ₂	400	6	1 550	10
S ₃	400	6	1 550	15
S ₄	400	6	1 550	30

表3 还原处理后不锈钢渣的化学成分和铬的回收率

Tab. 3 Chemical composition of stainless steel slag and recovery rate of chromium after reduced

编号	w(CaO) /%	w(MgO) /%	w(Al ₂ O ₃) /%	w(SiO ₂) /%	w(MnO) /%	w(Cr ₂ O ₃ [*]) /%	R _{Cr} /%
S ₁	44.70	4.80	3.20	39.80	1.33	2.98	50.55
S ₂	46.10	5.01	4.58	38.30	1.04	1.42	77.15
S ₃	47.00	4.97	3.53	40.60	0.95	1.06	83.27
S ₄	45.20	4.77	5.82	39.20	1.00	0.85	86.05

注:*表示基于X射线荧光光谱分析仪(XRF)渣中的Cr元素以Cr₂O₃计

逐渐降低,当1 550 °C的保温时间由5 min 延长至30 min 时渣中Cr₂O₃的质量分数从2.98%降至0.85%。保温时间对铬回收率的影响如图2。由图2可知:随着保温时间的延长,铬的回收率增加,当保温时间由5 min 增加至30 min 时铬的回收率从50.55%增加至86.05%;铬的回收率从5~10 min 内的增加幅度高于后期的增加幅度。因此,延长保温时间虽然能增加铬的回收率,但是当铬回收率高至一定数值后,保温时间的作用减弱。

不同保温时间条件下处理渣样的矿物组成如图3和表4。由图3和表4可知,经不同保温时间处理渣样的矿物组成基本相同,均由硅酸二钙、镁黄

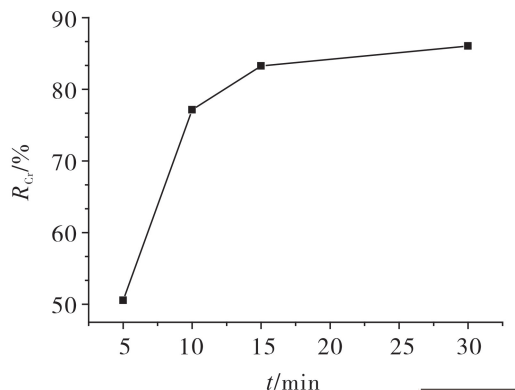


图2 保温时间对铬回收率的影响

Fig. 2 Effect of holding time on recovery rate of chromium

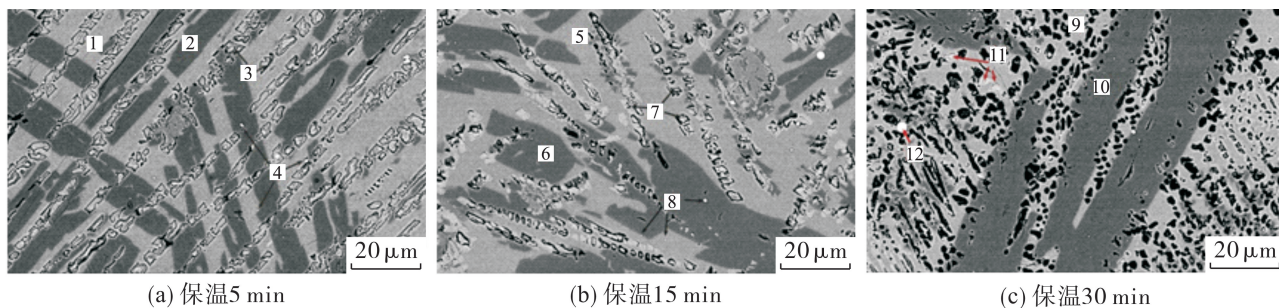


图3 经不同保温时间处理后渣样的微观结构性能

Fig. 3 Microstructural properties of reduced slag with different holding times

表4 图3中标注矿相化学成分的质量分数

Tab. 4 Mass fraction of chemical composition of mineral phase marked in Fig. 3

编号	矿相	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
1	基质	34.21	0.64	3.38	24.90	35.29	0.98	-	0.61	-
2	镁黄长石	37.12	8.20	1.81	22.72	29.24	-	-	0.91	-
3	硅酸二钙	34.48	0.34	0.21	18.29	46.68	-	-	-	-
4	金属	-	-	-	16.97	0.26	-	70.02	4.36	6.22
5	基质	30.77	0.82	4.44	25.30	36.45	1.26	0.12	0.61	-
6	镁黄长石	35.08	7.80	2.72	23.35	30.71	-	-	0.34	-
7	硅酸二钙	37.89	0.32	0.77	17.42	43.29	-	-	0.30	-
8	金属	-	-	-	16.29	-	-	71.66	4.55	5.03
9	基质	30.51	0.49	4.64	24.96	37.74	1.11	-	0.55	-
10	镁黄长石	35.38	7.32	3.94	22.81	30.55	-	-	-	-
11	硅酸二钙	29.94	0.18	1.06	20.50	47.98	-	-	0.35	-
12	金属	-	-	-	16.07	1.03	0.41	64.41	3.49	13.30

长石($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)、基质和金属颗粒构成,且金属颗粒的数量随着时间的延长而减少,但粒径有所增大。根据X射线能谱(表4)分析结果,除了 S_3 的基质含有质量分数为0.12%的 Cr_2O_3 , S_1 、 S_3 和 S_4 的其他硅酸盐矿物均未检测出铬元素,残余的铬主要以金属颗粒形式存在于渣中。

由式(3)~(5)知,在1550℃条件下,溶解状态的硅还原熔渣中 Cr_2O_3 、 MnO 和 FeO 的标准吉布斯自由能变化均为负值且数量级均为 10^{-5} 。即依据化学热力学理论,高温状态下硅铁能容易地将 Cr_2O_3 、 MnO 和 FeO 还原成金属单质。因此,在1550℃时延长保温时间为 Cr_2O_3 、 MnO 和 FeO 等的还原产物同熔渣的分离提供了时间保障,对他们的还原影响不大。



$$\Delta G^\ominus = -6440 - 29.30T \text{ J/mol}$$



$$\Delta G^\ominus = -86616 - 4.25T \text{ J/mol}$$



$$\Delta G^\ominus = -386769 + 202.20T \text{ J/mol}$$

此外,金属液和熔渣表面张力的差异决定金属氧化物的还原产物在熔渣中的存在形式,合金钢液的表面张力一般介于1.0~2.0 N/m,而熔渣的表面张力为0.3~0.8 N/m。在界面张力的作用下,还原产物以金属液滴形式弥散在熔渣中,金属液滴在熔渣中受到重力、浮力和黏滞阻力3种力的作用,其在熔渣中的沉降速度 v 可用斯托克斯(Stokes)定律^[14-15]描述,即

$$v = \frac{(\rho_m - \rho_s)d^2}{18\mu} \quad (6)$$

式中: ρ_m 为金属液滴的密度, kg/m^3 ; ρ_s 为熔渣的密度, kg/m^3 ; μ 为介质的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; d 为金属液滴的直径, m ; g 为重力加速度, m/s^2 。

式(6)适用于 $d < 200 \mu\text{m}$ 球形质点的稀悬浮溶液。由式(6)知,金属液滴在熔渣中的沉降速度同熔渣和金属的密度差、液滴粒径和熔渣黏度有关,随着熔渣黏度的降低、密度差的增大和粒径的增加,金属液滴同熔渣分离速度加快。液滴的沉降速度与粒子半径的平方成正比。图3显示延长保温时间可促进金属粒同渣相分离的同时也可有效促进金属颗粒增大,因此,可通过改善熔渣性质和增大液滴粒径来促进金属液滴同熔渣的分离。

根据界面吉布斯自由能最小原理($\Delta G_\gamma < 0$),悬浮有金属液滴的熔渣体系是不稳定的。

$$\Delta G_\gamma = \gamma \cdot \Delta A \quad (7)$$

式中: ΔG_γ 为渣-金界面的吉布斯自由能, J 或 $\text{N}\cdot\text{m}$; γ 为渣-金界面的界面张力, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$; ΔA 为渣-金界面的面积, m^2 。根据式(7)知,温度、压力和组成恒定时系统总的表面吉布斯自由能减小的过程为自发过程,因而熔渣中细小金属液滴的聚集、长大为自发过程。但是受熔渣和金属液滴性质的影响,金属液滴在熔渣中的扩散受到一定限制。根据斯托克斯-爱因斯坦(Stokes-Einstein)方程^[16]知,

$$D = kT \frac{1}{6\pi\mu r} \quad (8)$$

式中: D 为扩散系数; k 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度。式(8)表明扩散系数受温度、溶剂黏度以及液滴大小的影响。随着温度的增加、金属液滴粒径的减小和熔渣黏度的降低,金属液滴在熔渣中的扩散速率增大。粒子越大,扩散系数越小,若球形粒子半径增大10倍,则其扩散系数减至1/10。熔渣中金属液滴的长大主要依靠液滴间的机械碰撞而彼此聚集长大,碰撞聚合有3种形式,即布朗运动碰撞、湍流碰撞和Stokes碰撞,而碰撞长大的速率取决于金属液滴的体积密度及熔体的搅拌强度等参数^[17]。对于没有机械搅拌的熔渣体系,熔渣中金属液体的体积密度起关键作用。在一定体积密度金属液滴的熔体中,长时间高温操作的作用具有局限性,致使铬的还原回收率增幅区域停滞。可通过增加金属液滴体积密度来缩短液滴之间的距离,增加金属液滴间的碰撞机率,以弥补金属液滴扩散困难的不足,促进金属液滴的聚集、长大,从而实现还原产物同熔渣的分离。

3 结 论

在实验室内利用高温碳管炉研究保温时间对FeSi还原含铬不锈钢渣的影响,得出以下结论。

1) 随着保温时间的延长,铬的回收率增加,当保温时间由5 min增加至30 min时,铬的回收率从50.55%增加至86.05%。延长保温时间虽然能增加铬的回收率,但是当铬回收率高至一定数值后,保温时间的作用减弱。

2) 不锈钢渣中残余铬元素主要以金属小颗粒形式存在,随保温时间的延长,金属小颗粒的数量明显减少。通过改善熔渣性质和增大液滴粒径可促进金属液滴同熔渣的分离,进一步减少还原渣中的残余铬含量。

参考文献:

- [1] 武杏荣,马报,吕辉鸿,等. 含Cr₂O₃不锈钢熔渣导电性的研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2016, 33(1):5-9.
- [2] 张文超,武杏荣,王伟,等. 含铬不锈钢渣的改性与铬的富集[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2012, 29(1):12-16.
- [3] MANDIWANA K, PANICHEV N, NGOBENI P. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Cr(VI) during ferrochrome production[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(3):511-514.
- [4] GU F, WILLS B. Chromite-mineralogy and processing[J]. Minerals Engineering, 1988, 1(3):235-240.
- [5] GALSTONBUR R, MERWE W, BEUKES J, et al. Cr(VI) generation during sample preparation of solid samples: a chromite ore case study[J]. Water S A, 2010, 36(1):105-109.
- [6] BEUKES J, GUEST R. Technical note: Cr(VI) generation during milling[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(4):423-426.
- [7] LI J, XU A, HE D, et al. Effect of FeO on the formation of spinel phases and chromium distribution in the CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2013, 20(3):253-258.
- [8] 李建立,徐安军,贺东风,等. 不锈钢渣的无害化处理和综合利用技术研究[J]. 炼钢, 2010(6):74-77.
- [9] SHIBATA E, EGAWA S, NAKAMURA T. Reduction behavior of chromium oxide in molten slag using aluminum, ferrosilicon and graphite[J]. ISIJ International, 2002, 42(6):609-613.
- [10] GUTIERREZ-PAREDES J, ROMERO-SERRANO A, PLASCENCIA-BARRERA G, et al. Chromium oxide reduction from slag by silicon and magnesium[J]. Steel Research International, 2005, 76(11):764-768.
- [11] 毛佳君,陈文彬,王强,等. 不锈钢冶炼渣熔融还原及毒性浸出实验研究[J]. 上海金属, 2011, 33(4):44-47.
- [12] 陈文彬,付辉龙,毛佳君,等. 不锈钢冶炼渣铁浴熔融还原动力学研究实验研究[J]. 上海金属, 2012, 34(4):54-57.
- [13] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 4版. 北京:冶金工业出版社, 2014:450-500.
- [14] 陈昭宣. 斯托克斯定律在环境工程应用中的质疑[J]. 环境工程, 1986(4):25-27.
- [15] 萧功伟. 冶金金属的表面张力和熔点之间的经验公式[J]. 江西科学, 1987, 5(4):31-35.
- [16] 黄志勇,颜根发,徐广治,等. 含BaO渣系“渣洗”脱硫工艺的试验研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2009, 26(1):1-5.
- [17] 张邦文,李保卫,贺友多. 金属熔体中夹杂物的生长动力学[J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(6):19-25.

责任编辑:何莉