

铬铁矿在熔融滴下过程中的还原机理

李一为, 丁伟中, 游锦洲, 郑少波, 鲁雄刚, 徐建伦, 徐匡迪

(上海大学上海市钢铁冶金重点实验室, 上海 200072)

摘 要:为了探讨铬铁矿的熔融还原机理,利用光学显微镜、电子扫描显微镜和能谱分析技术,观察分析熔融滴下实验中不锈钢母液炉料滴下物的结构形态变化。结果表明,还原过程可分为两个阶段:首先是铬铁矿通过 CO 气体的间接还原,其还原机理可用未反应核模型解释;其后是铬铁矿逐步在渣相中溶解,被固体碳直接熔融还原。

关键词:熔融还原;铬铁矿;机理

中图分类号:TF557 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0963(2003)06-0004-06

Reduction Mechanism of Chromite Ore during Smelting Dropping

LI Yi-wei, DING Wei-zhong, YOU Jin-zhou, ZHENG Shao-bo,

LU Xiong-gang, XU Jian-lun, XU Kuang-di

(Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The structure change of chromite during smelting dropping of crude stainless steel was studied by means of optical micrograph analysis, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDAX). The smelting reduction mechanism of chromite was primarily discussed. The results show that the process of reduction occurs in two stages. At the first stage, the chromite ore is reduced indirectly with CO, which can be described well by the unreacted core model. The second stage is involved in the dissolution of chromite ore into the slag, and the direct smelting reduction is initiated by solid carbon.

Key words: smelting reduction; chromite ore; mechanism

由于铬铁矿还原的复杂性,即使是同一类型的铬铁矿,在不同还原条件下的还原机理也有很大差别。模拟竖炉条件下铬铁矿还原过程对开发和应用不锈钢母液新生产工艺具有重大意义。搞清铬铁矿的还原机理可为优化工艺操作参数、提高技术经济指标提供理论依据。笔者对澳大利亚铬铁矿在熔融滴下过程中的碳热还原机理进行了研究。对模拟竖炉生产条件所作的铬铁矿熔融滴下实验中得到的滴下物及未滴下物进行解剖、分类、固化、研磨及抛光,然后制成试样,用光学显微镜观察和拍照。再选取部分试样经表面喷涂导电介质后,进行电子扫描显微镜(SEM)观察和 X 射线能谱分析。根据实验结果探讨了铬铁矿在近似竖炉生产条件下的熔融还原

过程。

1 实验方法

实验所用原料的化学成分(质量分数,下同)见表 1。将粉碎至 6.3~10 mm 的原料按比例称取 200 g,按次序装入内径为 48 mm 的石墨坩埚中。试样上下方分别装入高度为 20 mm 和 25 mm 的焦炭,焦炭的工业分析成分为:灰分 13.08%、挥发分 1.28%、硫 0.52%,其余为固体碳。试样上加载 1 kg/cm² 荷重。坩埚底部开有 5 个 $\phi 8$ mm 的孔,以便熔融的炉料滴下。图 1 为实验装置的示意图。

实验时,将记录按规定的升温速度及保温时间处理的试样收缩率达到 10% 和 50% 时的温度,分

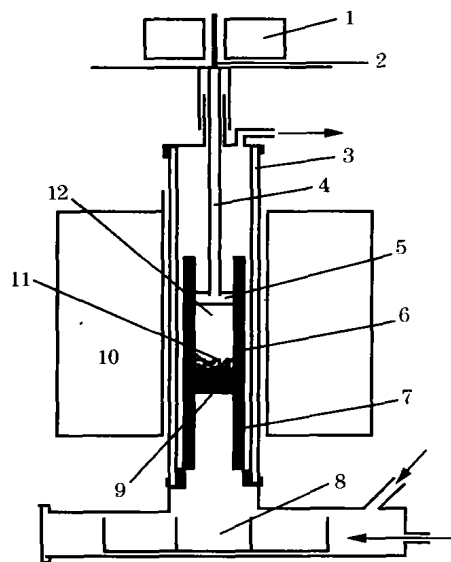
基金项目:国家自然科学基金资助项目(50174036)

作者简介:李一为(1967-),男,博士; **收稿日期:**2002-10-14; **修订日期:**2003-03-24

表 1 原料化学成分

Table 1 Chemical composition of raw materials

原料	Cr ₂ O ₃	TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S	Cr/Fe
澳大利亚铬矿	37.36	13.52		13.36	10.21		14.06	0.006	0.011	1.89
海南铁矿		56.25	1.25	16.25	0.80	0.50	0.28	0.02	0.25	
石灰石						≥98				H ₂ O = 1.2



1—荷重块; 2—热电偶; 3—氧化铝管; 4—石墨棒;
5—石墨盘; 6—石墨坩埚(φ48 mm); 7—石墨架;
8—试样盒; 9—孔(φ8 mm×5); 10—塔曼炉;
11—焦炭; 12—原料

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental device

别作为软化开始温度和软化终了温度,软化区间即两者的差值。滴下温度是指原料熔化后开始下落的温度。通入炉内的还原性气体的成分为 CO/N₂ = 30/70,流量 9 L/min。

设计了 2 个熔融滴下实验,其矿石配比分别是:海南铁矿:澳大利亚铬矿:石灰石 = 60:30:10 及 54.5:36.4:9.1,分别相当于冶炼铬含量为 16.2% 和 19.8% 的不锈钢母液炉料。其滴下温度分别为 1 488 °C 和 1 523 °C。

实验滴下物及未滴下物保存了铬铁矿熔融滴下时的软熔、成渣及还原反应等重要信息,对这些试样进行解剖分析有助于了解铬铁矿的还原反应机理。肉眼可以看到 1 号熔融滴下物周边及底层有大量金属,中间及表面有金属块和许多粒状金属珠,最上层还带有金属光泽。滴下物中有大量黑渣,渣中没有

块状焦炭,但夹杂有粒状金属珠(直径不到 1 mm)。另外,石墨坩埚中尚有未落下的焦炭,荷重压块上有大量金属珠,焦炭表面也有富集的金属珠。由于实验 2 原料的熔点高,滴下物较少,实验结束后坩埚内仍残留有大量未滴下物,其中包括成渣物。焦炭表面及石墨荷重压块上也有富集的金属珠。

将实验 1 的滴下物从上到下分为 4 层解剖,收集分离的金属和渣,并用环氧树脂进行固化。经研磨、抛光后进行显微镜观察和拍照。部分试样经喷涂导电层后进行 SEM 和 EDAX 微区成分分析。对实验 2 未滴下物中的成渣物也进行了同样的分析。

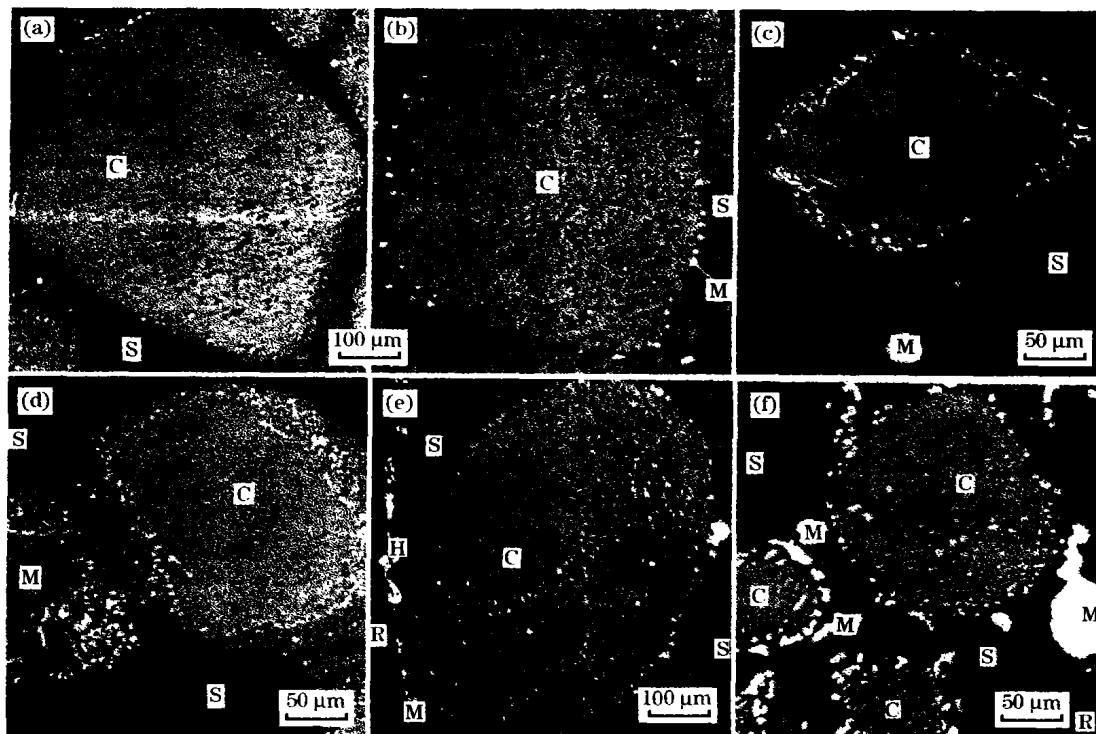
2 实验结果

2.1 光学显微分析

为了搞清铬铁矿颗粒熔融还原过程的变化,在光学显微镜下对试样进行了观察,图 2(a)~(d)为实验 1 滴下物渣样中未被完全还原的铬铁矿颗粒的光学照片。这些照片分别是最先滴下到最后滴下的 4 层解剖物,它们反映了铬铁矿在熔融还原过程中的变化。可见铬铁矿颗粒的周围或颗粒的边缘有金属析出(图中白色部分);同时发现:先滴落下来的铬铁矿液滴被还原出的金属较少,只有零星的金属珠 [(a),(b)],后滴落下来的铬铁矿液滴的还原程度高 [(c),(d)]。可以看到:铬铁矿颗粒形成了两层清晰的区域,内层是未还原的中心区,外层则由无数被还原的金属液滴组成,几乎形成了一个致密的金属环。在渣中还分布着许多不同尺寸的金属珠(c)。图 2(e)~(f)是实验 2 未滴下物的光学照片。(e)取自紧贴石墨坩埚的未滴下物。从图 2 中可以看到:铬铁矿边缘及周围被还原出了大量的金属颗粒或金属块,铬铁矿内部和熔渣中也有金属珠存在,而且还发现熔渣边缘有大量聚集的金属块[见图 2(e)中左边白色弧状物及(f)中大块白色物]。

2.2 电子扫描显微镜及能谱分析

为了进一步了解已被部分还原的铬铁矿的还原信息和表面结构的变化情况,对部分滴下物试样喷



C—铬铁矿；M—金属；S—熔渣；R—环氧树脂
(a)~(d) 1号熔融滴下实验；(e)~(f) 2号熔融滴下实验

图 2 被还原的铬铁矿的光学照片

Fig.2 Optical micrographs of chromite samples

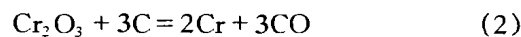
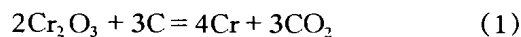
金后拍摄电子扫描显微镜(SEM)照片。图 3 是对应于图 2(c)和(e)的 SEM 照片。同时利用 EDAX-PHOENIX 能谱分析仪对铬铁矿颗粒的不同部位、炉渣及金属珠进行了定点成分分析(测定位置即图 3 中的数字),结果列于表 2。从图 3 各点成分分析的结果来看:图(a)中点 2 和点 7,图(b)中点 3 和点 10 是明显的熔融炉渣,其中的铁基本被还原,而铬在渣中的溶解度不大,因此含量略高于铁,这说明铬在渣中比铁更难还原。金属珠(点 1)主要含铁,铬含量较低。渣中铁、铬含量均较低(点 2、点 7),且铁含量比铬含量更低。而镁、铝、硅、钙含量与铬铁矿颗粒(点 3~6)相比有所提高。钙含量高主要是添加石灰石所致,镁、铝、硅则应该是澳大利亚铬矿和海南铁矿中的镁铝尖晶石及脉石等成分在熔融还原过程中溶解进入渣相所致。铬铁矿颗粒边缘铁含量的增加较明显,还原程度较高。图(b)中金属块(点 1、2)的铬含量较高,铁含量较低。观察发现该部位[弧状金属带,见图 2(e)]贴近石墨坩埚壁,CO 气体

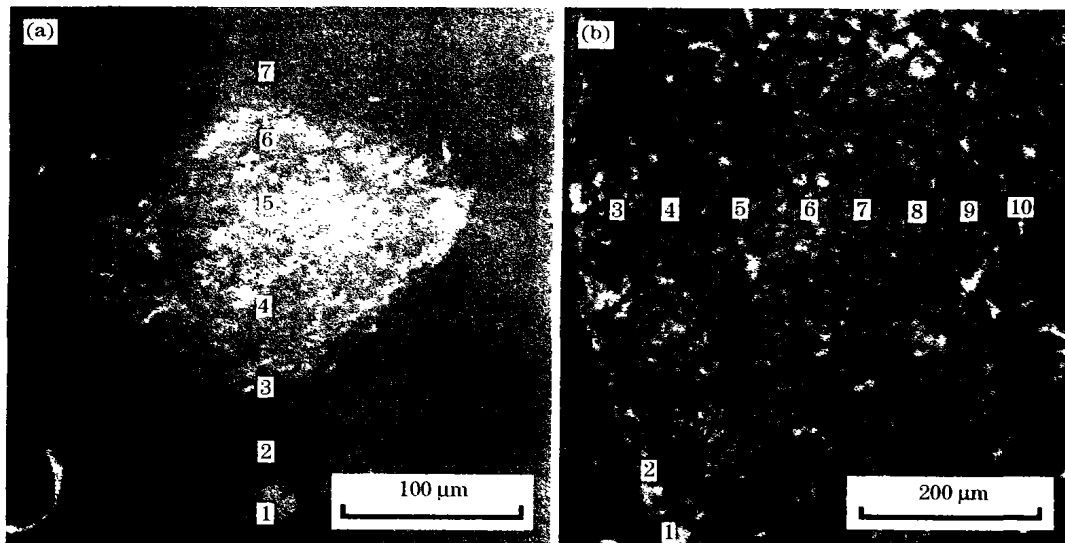
可以沿坩埚壁面更容易地到达反应界面,因此在熔渣与石墨坩埚壁面处形成了较强的还原区域;同时,随着温度升高,溶入渣中的 Cr_2O_3 将直接与石墨碳反应,还原出金属铬,导致铬含量增加。渣中铁、铬含量均较低,硅、钙含量则有较大幅度增加,而镁、铝含量与铬铁矿颗粒相比变化不大。铬铁矿颗粒边缘及内部各元素含量没有显著变化。

此外,还对实验 2 滴下物中解剖出来的金属块或金属珠(分为 4 层)进行了点分析,结果如表 3 所示。从铬、铁含量的变化来看,先滴下的金属中铁含量稍高,而铬含量较低,最后滴下的金属中铁、铬含量则恰好相反。

3 铬铁矿的还原机理

固体碳直接还原铬铁矿有可能按照下面两个反应中的一个进行,即:





(a) 图 2(c); (b) 图 2(e)

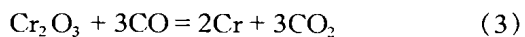
图 3 铬铁矿还原的电子扫描显微镜照片

Fig.3 SEM micrographs of chromite samples

表 2 X 射线能谱分析结果
Table 2 EDAX results of samples

图号	点分析位置	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	%
图 3(a)	1	4.36	3.00	15.93	5.44	5.77	65.50	100
	2	8.92	7.02	44.59	22.03	12.72	4.72	100
	3	3.74	1.67	2.47	0.39	14.79	76.94	100
	4	8.18	5.42	3.29	0.63	48.82	33.66	100
	5	7.30	5.34	2.94	0.43	48.78	35.21	100
	6	9.28	7.39	4.37	1.54	51.24	26.18	100
	7	8.74	7.02	44.52	22.89	11.50	5.33	100
图 3(b)	1	0.65	0.73	1.33	0.64	76.70	19.95	100
	2	0.58	0.52	1.11	0.62	69.10	28.07	100
	3	8.57	11.11	41.57	32.96	3.60	2.19	100
	4	10.38	9.38	2.10	0.43	57.84	19.87	100
	5	7.96	9.58	1.97	0.35	55.30	24.84	100
	6	8.84	7.50	2.09	0.49	61.82	19.26	100
	7	8.10	8.18	1.53	0.68	54.72	26.79	100
	8	11.94	8.76	5.03	3.26	66.33	8.68	100
	9	11.62	9.09	2.02	0.83	55.11	21.33	100
	10	10.44	8.27	39.64	30.38	9.83	1.44	100

M Kekkonen^[1]认为,碳与铬铁矿之间的固-固反应主要是通过 CO 气体进行的。但是,由于充入了 CO 与 N₂ 的混合气体以及反应(2)会生成 CO 气体,因此还将发生如下反应,即:



生成的 CO₂ 气体与焦炭会发生 Boudouard 反应,即:



H G Niayesh^[2]证实了铬铁矿的碳热固态还原本质上属于间接反应,即主要靠 CO 气体还原。为了

表 3 实验 2 滴下物中金属的能谱分析结果

Table 3 EDAX of metal in dropping substance of experiment No.2								%
试样号	位置	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Σ
M1-1	第 1 层	0.64	0.63	0.71	0.17	2.77	95.08	100
M1-2		0.51	0.39	0.40	0.20	3.75	94.75	100
M2-1	第 2 层	0.44	0.22	0.34	0.12	2.21	96.67	100
M2-2		0.83	0.74	0.76	0.31	2.89	94.47	100
M3-1	第 3 层	0.32	0.40	0.36	0.03	4.06	94.83	100
M3-2		0.26	0.17	0.30	0.13	1.53	97.60	100
M4	第 4 层	0.12	0.29	0.20	0.09	1.65	97.65	100

注:第 1 层为最后落物,第 4 层为最先落物,依次类推。

在还原过程所需的气相中维持较低的氧位,铬铁矿颗粒周围必须有碳粒存在。但是,在解剖滴下物时发现:石墨坩埚壁、石墨压块及焦炭表面均富集有金属珠,这说明铬铁矿的碳热固态还原不完全是间接反应,不能排除碳对已存在的铬、铁氧化物直接还原。因此,认为铬铁矿在熔滴炉中的还原过程可分为两个阶段:先是铬铁矿通过 CO 气体的间接还原;其后是铬铁矿逐步向渣相中溶解,而被固体碳直接熔融还原。这两部分反应均与温度有密切关系。

低温时(1 000~1 300 ℃),通过焦炭的孔洞及颗粒间的缝隙,铬铁矿主要是被 CO 气体间接还原,此过程可以用气-固未反应核模型进行解释。由于还原反应是从铬铁矿的表面开始,逐渐向中心推进。因此可以看到反应物与产物层之间有较明显的界限,反应在层间的相界面附近区域进行,形成的固相产物——金属仍保留在原来铬铁矿颗粒的外层,而铬铁矿颗粒内部则是未参与反应的部分(从光学照片和 SEM 照片均可以清晰地看到)。根据未反应核模型可以认为 CO 气体对铬铁矿的还原反应过程由下列环节组成:①CO 气体向铬铁矿颗粒表面输送;②CO 气体通过多孔的产物层向铬铁矿颗粒内部反应界面扩散;③反应界面上 CO 的吸附以及与铬铁矿颗粒中铬、铁氧化物发生化学反应所形成的产物气体 CO₂ 的解吸附;④产物气体 CO₂ 通过多孔产物层向铬铁矿颗粒表面扩散以及铬铁矿晶格中的 Fe³⁺、Fe²⁺、Cr³⁺、Cr²⁺ 和 O²⁻ 等阴阳离子和还原出来的金属铁、铬的扩散;⑤产物气体 CO₂ 穿过铬铁矿颗粒表面气膜或通过颗粒缝隙向颗粒外部扩散。

由上述串联式环节组成的多相反应过程的速率受以上 5 个环节总阻力的联合控制。由于气体流速和颗粒直径对铬铁矿还原速率的影响很小^[3],因此第②、③、④环节成为铬铁矿还原速率的限制环节。

随着温度的升高,液态渣相形成。2 个实验滴下物的最后滴下温度分别高达 1 488 ℃ 和 1 523 ℃,完全具备成渣条件。光学和 SEM 照片以及能谱分析的结果也证实了滴下物中有渣相形成。D Neuschutz 等^[4] 在研究添加剂对铬铁矿还原的影响时发现,渣相的形成促进了铬铁矿在熔渣中的溶解。超过 1 200 ℃ 时,铬铁矿被溶入渣中,然后被还原成金属。P Weber 等^[5] 在研究 1 300~1 500 ℃ 氩气氛下 Bushveld 铬铁矿被石墨碳还原的机理时也发现,硅石熔剂在 1 400~1 500 ℃ 成为渣相,从而改变了铬铁矿后阶段的还原机理。因此,可以认为:在熔融滴下实验条件下,随着温度的升高,部分铬铁矿颗粒会逐步溶解进入渣相,可被还原的 Fe³⁺、Cr³⁺ 阳离子进入渣相并与固体碳还原剂接触后,直接在渣相中被还原成金属。图 3(b)中金属珠(点 1、2)富铬贫铁的事实说明,大部分铬的合金化可能是铬通过渣相时被还原而形成金属珠引起的。

通过以上分析可以对熔融滴下实验条件下铬铁矿原料的还原过程进行推测:由于炉料中的铁矿石的还原温度低,它首先熔化并被还原;压力下,焦炭与高 FeO 含量的熔渣接触,逐步将渣中的 FeO 还原成金属铁。高 FeO 含量的熔渣又使熔剂和铬铁矿逐渐熔化,含 FeO 和 Cr₂O₃ 的熔渣与焦炭反应生成含铬的铁。由于铁中铬含量很低,使 Cr₂O₃ 具备了还原的条件。另一方面,高 FeO 含量的熔渣增加了熔体的流动性,使具有一定流动性的含 Cr₂O₃ 渣先行滴下(可能来不及反应)。因 Cr₂O₃ 在渣中的溶解度较小,故滴下的熔渣中尚带有未溶解的铬铁矿(但这些铬铁矿颗粒都很细小)。而尺寸大且未溶解的铬铁矿颗粒则滞留在坩埚内。绝大多数反应属于熔融还原反应,即熔融的渣与焦炭之间发生反应。

(下转第 32 页)

b_0, b_1, b_2 和 b_3 再转换成 k, a, b 和 c 得到 $Ra = km^a v_s^b v_w^c$ 的数学模型。利用 MATLAB 进行矩阵运算^[3], 计算结果为: $\gamma = 0.912, S_y = 0.141, Ra =$

$$40.8 m^{-0.745} v_s^{-0.882} v_w^{0.26}。$$

把辊面粗糙度的计算值与实测值进行比较, 发现二者基本吻合(见表 1)。

表 1 辊面粗糙度的计算值和实测值

Table 1 Data of calculation and measurement for surface roughness

轧辊速度/(m·min ⁻¹)	220	220	150	150	200	50	150	300	200
砂轮速度/(m·s ⁻¹)	19	22	21	18	14	15	22	24	24
砂轮粒度/m	50	50	80	100	100	80	100	130	130
实测粗糙度	0.74	0.62	0.47	0.30	0.57	0.44	0.37	0.23	0.24
计算粗糙度	0.67	0.59	0.39	0.38	0.51	0.40	0.32	0.29	0.26

4 结 论

(1) 轧辊速度越高, 辊面粗糙度越大; 砂轮速度、砂轮直径及砂轮的粒度越大, 则辊面粗糙度越小。

(2) 用乳化液作为磨削液时对辊面粗糙度的影响比用无机盐和水作为磨削液时小。

(3) 用回归分析法建立了辊面粗糙度的计算模型。计算结果与实测结果基本吻合, 证明它可作为

适时控制冷轧带钢在线磨辊辊面粗糙度的数学模型。

参考文献:

- [1] 黄贞益, 王 萍, 白光润. 冷轧带钢轧机在线磨辊设备及控制[J]. 钢铁, 2000, 35(7): 53-56.
- [2] 张小蒂. 应用回归分析[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1991.
- [3] 崔 怡. MATLAB5.3 实例详解[M]. 北京: 航空工业出版社, 2000.

(上接第 8 页)

4 结 论

(1) 铬铁矿熔融滴下实验发现: 后滴落的滴下物的还原程度比先滴落的高。

(2) 含铬炉料在模拟竖炉中的还原过程可分为两个阶段: 首先是铬铁矿通过 CO 气体发生间接还原; 其后是因温度较高及渣相的形成, 使部分铬铁矿溶入渣中, 与固体碳接触后直接被还原。

(3) CO 气体对铬铁矿的还原符合未反应核模型, 而含 Cr₂O₃ 的熔渣与固体碳的反应则绝大多数属于熔融还原反应。

参考文献:

- [1] Kekkonen M, Xiao Yan-ping, Holappa L. Kinetics Study on

Solid State Reduction of Chromite Pellets [A]. Tuset J Kr, Tveit H, eds. INFACON 7 [C]. Norway: Norwegian Ferroalloy Research Organization (FFF) SINTEF Materials Technology, 1995. 351-360.

- [2] Niayesh M J. 铬铁矿固态还原[J]. 铁合金, 1994, (3): 49-55.
- [3] Katayama H G, Tokuda M. Effect of Gases on the Reduction of Chromium Ore Pellet Containing Carbonaceous Material [J]. Tetsu to Hagane, 1985, 71(14): 1607-1614.
- [4] Neuschütz D, Janben P, Friedrich G, et al. Effect of Flux Additions on the Kinetics of Chromite Ore Reduction with Carbon [A]. Tuset J Kr, Tveit H, eds. INFACON 7 [C]. Norway: Norwegian Ferroalloy Research Organization (FFF) SINTEF Materials Technology, 1995. 371-381.
- [5] Weber P, Eric R H. The Reduction Mechanism of Chromite in the Presence of a Silica Flux [J]. Metallurgical Transactions, 1993, 24B(6): 987-995.