微波硅热还原铬铁矿粉制备低碳铬铁

李　磊，朱红波，彭金辉，张利波，代林晴，吴奎霖

（云南省特种冶金重点实验室，微波能工程应用及装备技术国家地方联合工程实验室，省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室，昆明理工大学冶金与能源工程学院，云南 昆明 650093）

摘　要： 为高效利用铬铁矿粉，提出微波硅热还原铬铁矿粉冶炼低碳铬铁新工艺。采用 FactSage 软件对三元渣系（SiO_2-CaO-Cr_2O_3）和二元渣系（SiO_2-CaO）进行模拟，在模拟值基础上通过试验找出最佳工艺条件。结果表明：终点温度 1 450 ℃，渣系二元碱度 1.64 条件下，反应过程中渣金可以实现良好分离，铬回收率达到 81.03%。对产物物相和化学成分进行 XRD、XRF 分析可知，合金中不含渣相，其化学成分满足 FeCr55C25Ⅱ牌号的要求。通过合金典型区域 SEM 图和 X－射线能谱分析发现晶粒中含有少量 Si 杂质，碳主要存在于晶界上。

关键词： 铬铁矿；微波加热；硅热法；熔渣；低碳铬铁

中图分类号： TF641，TM924.76　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1004－7638（2015）04－0134－05

DOI： 10.7513/j.issn.1004－7638.2015.04.024

Preparation of Low-carbon Ferrochromium from Chromite Fines by Microwave Silicothermic Reduction

Li Lei, Zhu Hongbo , Peng Jinhui , Zhang Libo, Dai Linqing, Wu Kuilin

(Yunnan Provincial Key Laboratory of Intensification Metallurgy, National Local Joint Engineering Laboratory of Engineering Application of Microwave Energy and Equipment Technology, Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China.)

Abstract: To achieve chromite fines resources utilization effectively, the new process of preparation of low-carbon ferrochromium from chromite fines by microwave silicothermic reduction was investigated. FactSage software was used to simulate the ternary slag (SiO_2-CaO-Cr_2O_3) and the binary slag (SiO_2-CaO), in order to generate the optimum technological conditions in combination with experimental data. The results show that with combining parameters of final temperature at 1 450 ℃ and binary basicity of 1.64, ferrochrome and slag can be entirely separated during the reaction and the recovery of chromium reach to 81.03%. XRD and XRF analysis on the phase and chemical composition of the products indicate that ferrochrome does not contain the slag and its chemical composition meet the standard of FeCr55C25Ⅱ. SEM observation and EDX analysis show that crystalline grain contains tiny amounts of Si and C mainly distribute in the grain boundary.

Key words: chromite, microwave heating, silicothermic reduction, melts slag, low-carbon ferrochromium

0　引言

铬铁矿是一种重要的战略资源，主要用来生产铬铁合金[1]。目前世界年产铬铁矿近 1 700 万 t，其中粉矿（粒度小于 8 mm）占到 3/4[2-3]。铬铁矿粉经过烧结、压块、球团等预处理工艺后，可用于传统的

收稿日期： 2015－05－13

基金项目： 云南科技创新人才计划－科技领军人才（NO. 2013HA002）资助。

作者简介： 李　磊（1990—），江苏泰兴人，硕士研究生，主要从事微波冶金研究工作。

矿热炉或高炉冶炼碳素铬铁[4],但不同工艺各有其不足,如烧结法产量低、燃耗高、烧结矿强度差[5],压块法很难冶炼出含碳小于8%的碳素铬铁[6]。等离子炉冶炼工艺则可以直接使用粉矿[7],等离子炉存在着等离子枪寿命短、能耗高等技术问题,且该方法在生产中碳、低碳铬铁中受到限制[8]。铬铁合金按碳含量不同分为高碳铬铁、中碳铬铁、低碳铬铁和微低碳铬铁,其碳含量越低则附加值越高[9]。传统的低碳铬铁冶炼工艺主要有高碳铬铁精炼法和电硅热法两种,这两种工艺均反应温度高、电耗高、炉衬寿命短[10]。

微波冶金是近年来发展起来的一种冶金新技术[10],与传统方式不同,微波加热是依靠物料在微波场中的介质损耗而产生热效应[11],其最大特点是体加热,可以快速加热粉状物料[12-13],同时还具有选择性加热、加热均匀、清洁环保、加热过程易控制等优点[14]。

笔者针对传统低碳铬铁冶炼工艺遇到的问题,结合微波加热的优点,进行了微波硅热还原铬铁矿粉冶炼低碳铬铁试验研究。

1　试验条件与方法

1.1　试验原料

试验所用原料主要为南非铬铁矿粉、硅铬合金粉,其化学成分见表1、2,造渣剂为氧化钙粉(分析纯)。

表1　试验用南非铬铁矿粉的主要化学成分

Table 1　Chemical composition of South Africa chromit ore fines used　%

Cr_2O_3	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3
42.74	5.98	4.32	16.43	0.45	8.76	11.89

表2　硅铬合金粉的主要化学成分

Table 2　Chemical composition of silicochrome used　%

Si	Cr	S	C	P
52.62	23.19	0.094	0.058	0.016

1.2　试验设备与方法

试验所用原料粒度为-0.074 mm,将南非铬铁矿粉(52.5 g)、硅铬合金粉(20.0 g)和一定量的氧化钙粉混合均匀后装入坩埚(氧化镁材质,直径60 mm,高80 mm)。将装有物料的坩埚放入自主研制的微波高温冶金炉中(0~1 500 ℃,微波频率为2.45 GHz、功率0~6 kW连续可调,常压无保护气氛),采用氧化铝纤维隔热,钨铼热电偶直接测温(0~1 800 ℃),微波加热功率1.5 kW,将混合物料加热至Cr_2O_3还原温度(1 368 ℃),保温40 min,再将温度升到渣金分离最低温度后出料。微波硅热法还原铬铁矿粉的主要反应式如下:

$$2FeO+Si=2Fe+SiO_2$$

$$\Delta H^{\Theta}_{298K}=-376.317\ kJ \quad (1)$$

$$2/3Fe_2O_3+Si=4/3Fe+SiO_2$$

$$\Delta H^{\Theta}_{298K}=-362.090\ kJ \quad (2)$$

$$2/3Cr_2O_3+Si=4/3Cr+SiO_2$$

$$\Delta H^{\Theta}_{298K}=-154.188\ kJ \quad (3)$$

采用X射线衍射仪、X射线荧光分析、扫描电镜和能谱仪对试验产物的物相、化学成分、微观结构、元素分布进行表征。

2　结果与讨论

2.1　温度、碱度控制

熔渣中铬铁氧化物的行为比较复杂,研究其行为对实际冶炼操作具有重要的指导作用[15]。应用Factsage软件对SiO_2-CaO-Cr_2O_3三元渣系进行液相线的模拟,结果如图1所示。从图1可以看出Factsage软件把SiO_2-CaO-Cr_2O_3三元渣系划分出1号、2号、3号三个液相区域,1号液相线区域温度范围约为1 650~1 700 ℃;2号液相线温度区域温度为1 600 ℃左右;3号液相线温度区域温度为1 450 ℃左右。

当熔渣组分落在3号液相线区域时,熔渣不但拥有最低的液相线温度,而且具有良好的流动性。从图1可以得出,落在此区域$w_{(Cr_2O_3)}\leqslant 5\%$,由此可知熔渣中$w_{(Cr_2O_3)}$对渣系的液相温度区域影响不大,而二元碱度$CaO/SiO_2$却是决定熔渣液相温度区域的关键因素。

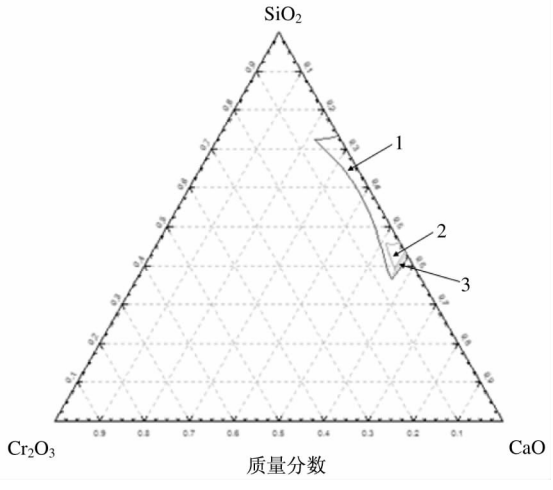


图1　SiO_2-CaO-Cr_2O_3三元渣系相图

Fig.1　Ternary slag phase of SiO_2-CaO-Cr_2O_3

冶炼造渣过程中氧化钙的加入有利于降低 SiO_2 的活度，提高熔渣的流动性，但加入量不是越多越好[16-17]。从理论分析可知，高碱度容易导致高熔点物料的增加，反而会影响熔渣的流动性，不利于渣金的分离。应用 Factsage 软件对 SiO_2-CaO 二元碱度进行模拟，结果如图 2 所示，从图 2 可以看出，当 $SiO_2/(SiO_2+CaO)$ 落在 a 和 b 点时熔渣具有临界液相点。但 b 点熔渣呈酸性，实际生产中熔渣一般采用碱性，有利于脱除杂质。当落在 a 点时 $w_{(SiO_2)}=40\%\sim46\%$，$w_{(CaO)}=51\%\sim57\%$，碱度约 1.30 左右，温度约 1 450 ℃。

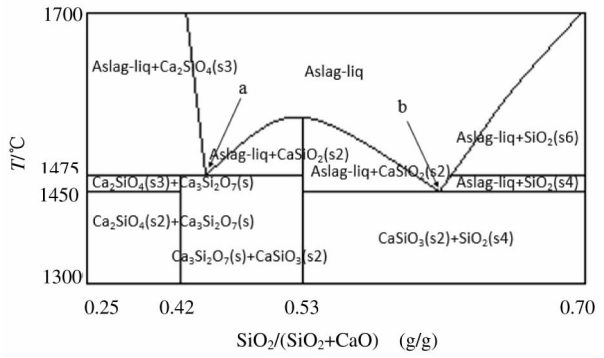


图 2 SiO_2-CaO 二元渣系相图

Fig.2 Phase diagram of SiO_2-CaO system

由于物料组分复杂，含有 Al_2O_3、MgO、SiO_2 等多组元，所以试验过程中，需在理论模拟的基础上，调整 CaO 加入量对碱度进行校正。碱度对终渣 Cr_2O_3 含量、Cr 回收率影响结果如图 3 所示。当碱度为 1.64 时，终渣中 Cr_2O_3 含量最低，铬回收率可达到 81.03%；当碱度升高或降低，铬回收率都会有所下降；碱度控制在 1.60～1.80，铬回收率大于 76%。

最佳碱度条件下出现的渣金分离现象如图 4 所示，其中(a)为渣相、(b)为金属相。适宜的碱度结合冶炼温度，保证了熔渣的流动性。由于渣相、金相的密度不同，在冶炼过程中渣相上浮，金相下沉呈团块状聚集于坩埚底部，因此渣金可以实现分离。

2.2 还原产物物相及化学成分

对最佳冶炼工艺参数条件所得金相和渣相进行 XRD 物相分析，其分析结果如图 5、6 所示。低碳铬铁碳物相成分主要是 Fe-Cr，渣相中主要是硅钙铝相，从物相分析结果也可以看出，金属相中不含有渣相，证明在此冶炼条件下渣金实现良好分离，适宜的碱度可达到预期效果，但仍有少量的金属铬被氧化进入渣中。

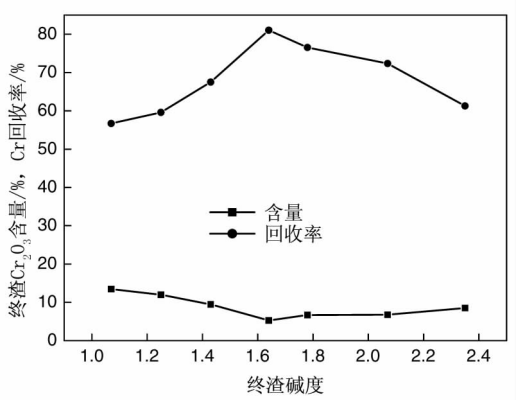


图 3 碱度对终渣 Cr_2O_3 含量、Cr 回收率的影响

Fig.3 Effect of basicity on Cr_2O_3 content in final slag and the recovery of Cr

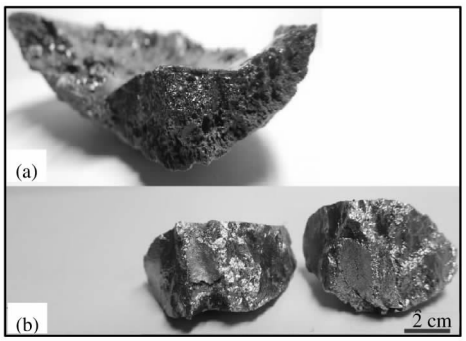


图 4 渣金分离现象

Fig.4 Separation phenomenon of low-carbon ferrochrome and slag

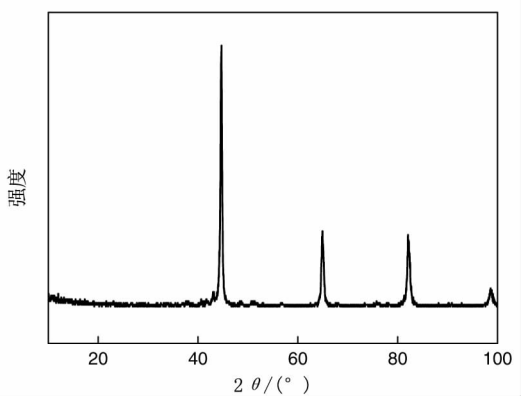


图 5 低碳铬铁的 X 射线衍射图谱

Fig.5 XRD pattern of low-carbon ferrochrome

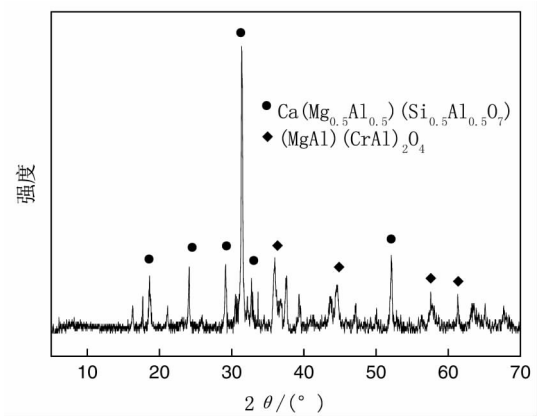


图 6　渣系的 X 射线衍射图谱
Fig.6　XRD pattern of slag

所得低碳铬铁的化学成分见表 3,其化学成分满足 FeCr55C25 Ⅱ 牌号要求($w_{Cr} \geqslant 52.0\%$, $w_C \leqslant 0.25\%$, $w_{Si} \leqslant 3.0\%$, $w_P \leqslant 0.06\%$, $w_S \leqslant 0.05\%$) 。

2.3　低碳铬铁合金金相分析

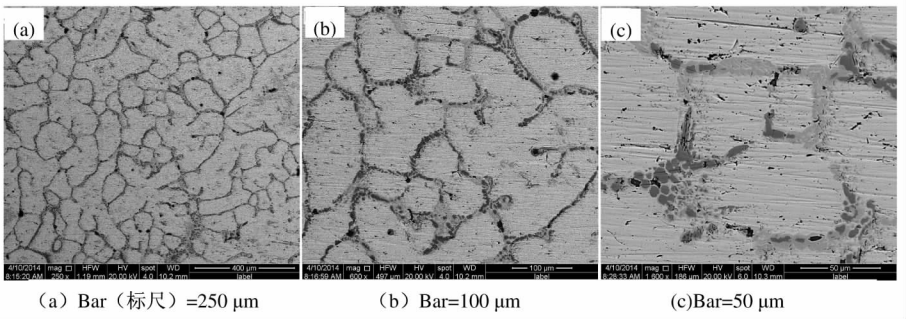
为进一步研究低碳铬铁晶体结构,对分离出来的低碳铬铁合金进行取样、制样、抛光、酸腐蚀处理后,采用扫描电镜对样品典型区域进行分析,结果如图 7 所示。铬铁合金晶粒之间呈现 Fe-Cr 二元匀晶结构分布,随着放大倍数的逐渐增加,可以发现晶界出现深灰色和灰色两种颜色。

表 3　低碳铬铁主要化学成分
Table 3　Main chemical composition of low-carbon ferrochrome　　%

Cr	Fe	C	Si	P	S
53.83	47.31	0.081	0.53	0.034	0.02

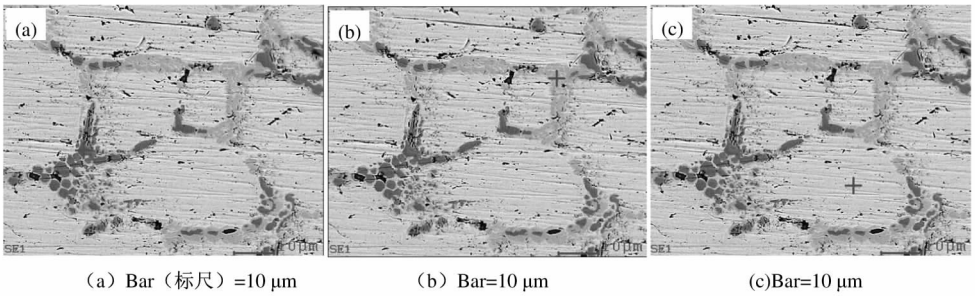
分别对深灰色晶界、灰色晶界和主体晶粒进行能谱分析,结果如图 8、9 所示。

从图 9 可以得出,在铬铁合金晶粒的晶界中深灰色晶界主要成分为 Cr、Fe,Cr 含量远高于 Fe 含量; 灰色晶界中铁元素成分含量较前者高,铬元素相对较低,其中能谱表征有少量 C 元素存在; 主体白色晶粒成分主要是 Fe-Cr 的二元匀晶体系,能谱表征有少量 Si 元素存在。



（a）Bar（标尺）=250 μm　　（b）Bar=100 μm　　(c)Bar=50 μm

图 7　低碳铬铁的背散射图谱
Fig.7　Backscattered electron image of low-carbon ferrochrome



（a）Bar（标尺）=10 μm　　（b）Bar=10 μm　　(c)Bar=10 μm

图 8　低碳铬铁晶界的背散射图谱
Fig.8　Backscattered electron image of low-carbon ferrochrome

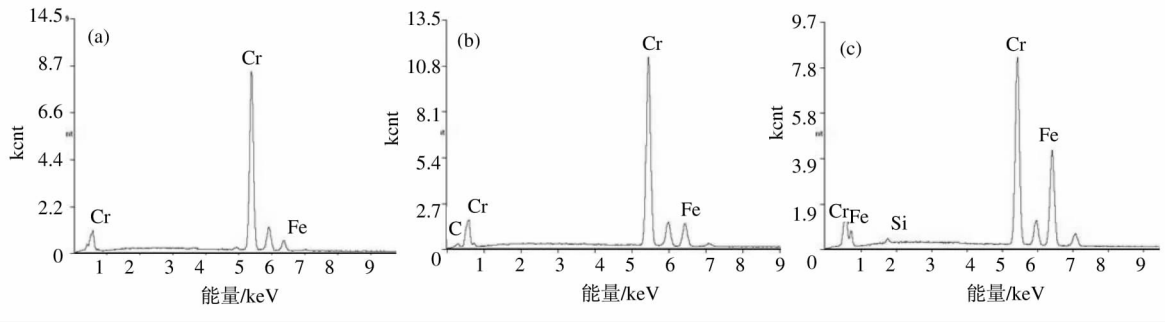


图 9 低碳铬铁的能谱分析

Fig.9 EDS results of low-carbon ferrochrome

3 结论

1) 微波硅热还原法制备低碳铬铁，终点出料温度控制在 1 450 ℃ 左右，远低于传统的冶炼温度。

2) 熔渣碱度对铬回收率影响较大，碱度应控制在 1.60～1.80，熔渣具有良好的流动性，渣金分离良好，铬回收率大于 76%。

3) 最佳碱度、温度条件下所制备低碳铬铁合金中 Cr 53.83%、Fe 43.71%、C 0.081%、Si 0.53%、P 0.034%、S 0.02%，满足 FeCr55C25 Ⅱ 牌号的要求。

4) 低碳铬铁合金显微结构类似于 Fe-Cr 二元匀晶结构，从能谱分析可得碳存在于灰色晶界上，晶粒中含有少量的 Si 元素。

参考文献

[1] Yan Jiangfeng, Chen, Jiaxi, Hu Liang. Chrome metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
(阎江峰，陈加希，胡亮. 铬冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社，2007.)

[2] Wang Weide. Summarized introduction of chromite mining and chromimum-iron alloy production [J]. Mining Engineering, 2003, 1(6): 10-13.
(王维德. 世界铬矿石和铬铁合金生产综述 [J]. 矿业工程，2003，1(6)：10-13.)

[3] Zhu Deqing, Li Jian, Fan Xiaohui, *et al*. Literature review of the agglomeration of chromite fines [J]. Sintering and Pelletizing, 2004, 29(2): 27-30.
(朱德庆，李建，范晓慧，等. 铬铁矿粉造块方法综述 [J]. 烧结球团，2004，29(2)：27-30.)

[4] Li Penghui. Probe into smelting HC FeCr with sintering chrome ore [J]. Ferro-alloys, 2002(4): 8-11.
(李鹏辉. 烧结铬矿冶炼高碳铬铁的探索 [J]. 铁合金，2002(4)：8-11.)

[5] Li Ning. Research on thermodynamics and kinetics of carbon-containing chromite ore fines voluminally reducted by microwave heating [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2007.)
(李宁. 含碳铬铁矿粉微波加热体还原热力学及动力学研究 [D]. 太原: 太原理工大学，2007.)

[6] Jia Zhenhai. Techniques for chrome ore fines processing [J]. Ferro-alloys, 1989(3): 39-40.
(贾振海. 粉状铬矿的预处理技术 [J]. 铁合金，1989(3)：39-40.)

[7] 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.
(陈津，李宁，王社斌，等. 含碳铬铁矿粉在微波场中的升温特性 [J]. 北京科技大学学报，2007，29(9)：880-883.)

[8] Li Zhengbang. Advanced technology of ferrous metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.
(李正邦. 钢铁冶金前沿技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社，1997.)

[9] Wu Kuilin, Zhu Hongbo, Peng Jinhui, *et al*. Microstructure study of voluminal reduction on chromite ore fines containing silicon heated by microwave [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2014, 33(6): 31-35.
(吴奎霖，朱红波，彭金辉，等. 含硅铬铁矿粉微波加热体还原显微矿相结构分析 [J]. 电子显微学报，2014，33(6)：31-35.)

[10] Wang Houxin,Li Zhengbang. Application of microwave in ferrous metallurgy [J]. Research on Iron and Steel,2006,34(4):59-62.
(王厚昕,李正邦.微波在钢铁冶金中的应用 [J].钢铁研究,2006,34(4):59-62.)
[11] David E C,Diane C F,Jon K W.Processing materials with microwave energy [J]. Mat.Sci.Eng.A-Struce,2000,287(2):153-158.
[12] Zhao Jing, Chen Jin, Zhang Meng,*et al*. Non-thermal effect during microwave heating at low temperature [J]. Materials Review,2007,21(S2):4-6.
(赵晶, 陈津,张猛,等.微波低温加热过程中的非热效应 [J].材料导报, 2007,21(S2):4-6.)
[13] Thostenson E T, Chou T W. Microwave processing: fundamentals and applications [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,1999,30(9):1055-1071.
[14] 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.
(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.)
[15] Cai Weiquan, Li Huiquan, Zhang Yi.Recent development of microwave radiation application in metallurgical processes [J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2005,5(2):228-232.
(蔡卫权,李会泉,张懿.微波技术在冶金中的应用 [J].过程工程学报,2005,5(2):228-232.)
[16] Xiao Y,Reuter M A,Holappa L.Oxidation state and activities of chromium oxides in CaO-SiO_2-CrO_x slag system [J].Metallurgical and Materials Transactions B,2002,33(4):595-603.
[17] Xiang Tianhu,Zuo Bixiong. Practice of consumption reduction in producing low/simplex carbon ferrochrome with silicothermic method [J].Ferro-alloys,2007(6):6-11.
(向天虎,左碧雄.电硅热法生产低微碳铬铁降耗实践 [J].铁合金,2007(6):6-11.)

编辑　余文华

攀钢“高配比钒钛磁铁矿高强度冶炼系统技术研究”项目获 2015 冶金科学技术一等奖

由攀钢研究院、攀枝花钢钒有限公司、北京科技大学等单位合作推进的中长期项目——“高配比钒钛磁铁矿高强度冶炼系统技术研究”,获得 2015 年冶金科学技术一等奖。

为了充分利用攀枝花地区丰富的钒钛磁铁矿资源,攀钢从 2009 年开始推进“高配比钒钛磁铁矿高强度冶炼系统技术研究”。课题组与相关院校进行了系统的实验室研究,包括“提高钒钛矿比例烧结强化技术研究”、“高配比钒钛矿高炉冶炼过程炉渣性能研究”、“高配比钒钛矿高炉冶炼钒收率影响因素研究”、“高钛型钒钛磁铁矿高炉冶炼适宜喷煤量的技术研究”、“高炉冶炼钒钛磁铁矿关键技术(软熔带模型)”等,并在实验室研究结果的基础上进行了高炉配加全钒钛球团矿的炉料结构优化研究、提高钒钛矿比例后的高炉操作制度研究、改善高钛炉渣性能研究等工业试验,系统研究了高配比钒钛矿高强度冶炼技术。研究期间获得了 19 项发明专利,3 项实用新型专利,高炉多项指标刷新历史记录,形成了独特的钒钛矿磁铁矿高配比高强度冶炼系统技术,使钒钛矿冶炼技术达到了国际领先水平。

据悉,冶金科学技术奖是国内冶金行业水平最高、最具影响力的奖励,由中国钢铁工业协会、中国金属学会共同组织,参与今年冶金科学技术奖评审的项目共 240 项,最终产生一等奖 12 项。

(杨冬梅　供稿)