

用内装碳法还原铬铁矿石的实验研究

陈 勇

摘 要

本文是关于内装碳法还原铬铁矿石的研究报告。

在 1050℃~1350℃ 的温度范围内,不同的气体流通条件下(空气、一氧化碳、氮气),使用不同的还原剂(焦炭、活性碳、碳黑),做了内装碳法还原铬铁矿石的实验,并且对还原产物用 x-线进行衍射分析。

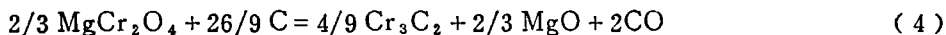
前 言

铬铁矿石是生产碳素铬铁合金钢,继而生产不锈钢的原料。在日本,铬铁合金钢的冶炼工业的一些大企业,以充分利用廉价的粉矿,节省电力消耗,抑制粉尘污染为目的,采用了内装碳法从铬铁矿石冶炼铬铁合金钢的技术,即:将还原剂——碳的粉末与铬铁矿石粉末用某种粘合材料粘合,制成一定大小的球形颗粒,然后在高温下将矿石还原的技术。对此,日本一些学者进行过有关的基础研究^[1-5]。但尽管如此,对其机理仍有不少尚不十分清楚的地方,为此,本研究使用了数种不同的碳材作还原剂,在不同温度及流通不同气体的条件下,做了用内装碳法还原铬铁矿石的实验,并借助 x-线衍射对还原产物分析,得到了一些结果。

理 论

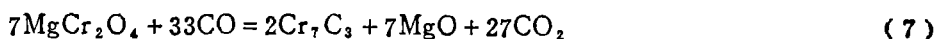
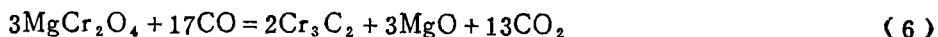
铬铁矿石是一种由许多种结晶物质组成的复合混晶体,其中的主要成分是 FeO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO 等。在碳作还原剂的铬铁矿石的还原过程中,上述成分中的金属氧化物被还原成金属碳化物,其还原反应分为直接还原反应和间接还原反应。

直接还原反应是矿石中的氧化物与固体碳直接反应,其反应式如下:



这些反应的标准自由能变化 (ΔG°) 与温度 (t) 的关系^[1] 如图 1 所示。

间接还原反应是直接还原反应过程中产生的一氧化碳与矿石中的氧化物的反应, 其反应式为:



这些反应的二氧化碳和一氧化碳的平衡分压比与温度的关系^[2] 如图 2 所示。

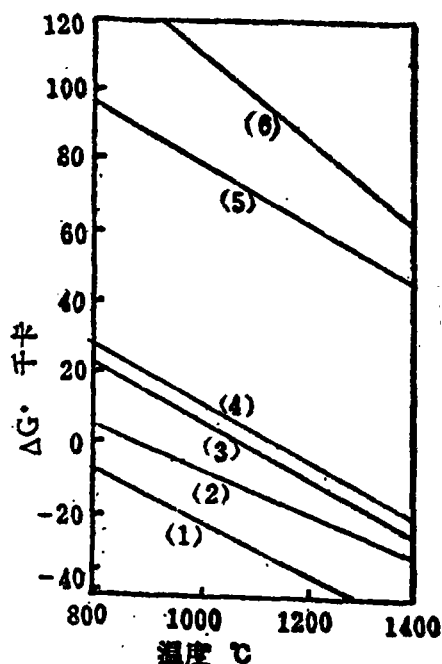


图 1

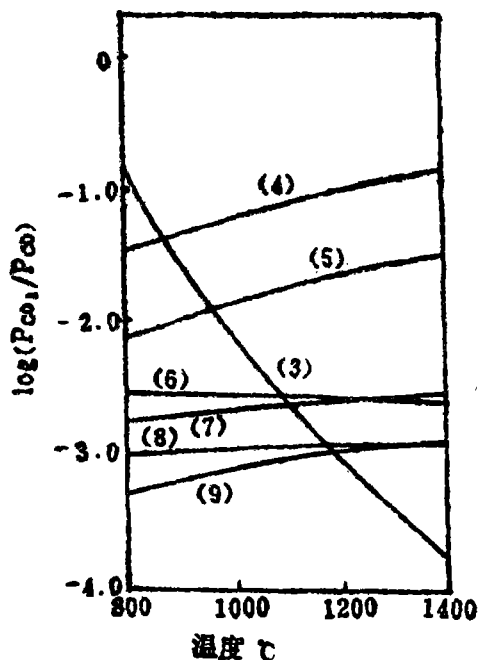


图 2

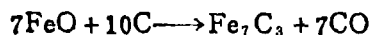
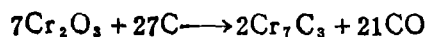
从以上直接、间接还原反应的热力学关系可以知道, 理论上, 在 1400℃ 以下 MgO 和 Al_2O_3 的还原几乎不发生, 而主要是铁的氧化物和铬的氧化物被还原, 而铁的氧化物的还原温度又较铬的氧化物的还原温度低。

实 验

1. 试料

将铬铁矿石粉末与碳还原剂以适当比例混合, 然后加入少量粘合剂—膨润土, 造粒成形。

试料中各原料的混合比按以下反应式计算决定,



膨润土的加入量取(矿石+碳材)的百分之三。试料的制作过程概述如下,

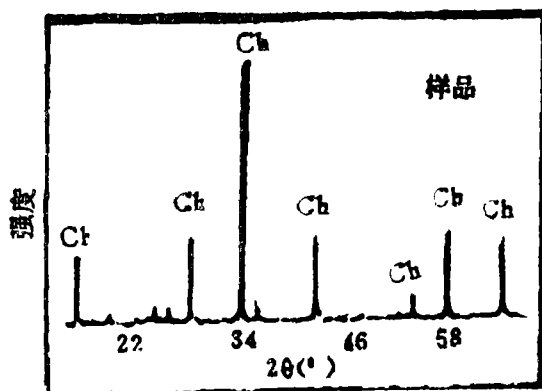
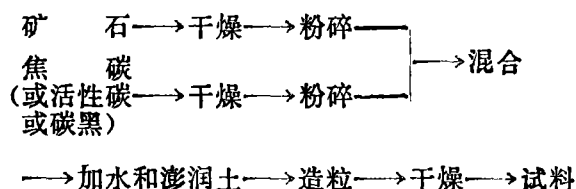


图 3

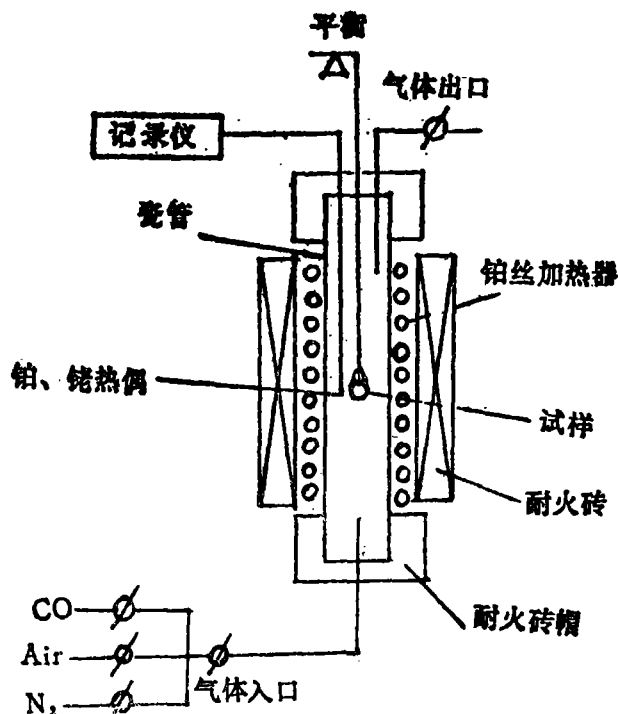


图 4

由于颗粒的大小对反应有较大的影响,所以选择颗粒大小很重要,根据文献^[6]选择颗粒直径为12 mm左右。试料的x—线衍射结果如图3所示。

2. 实验装置

实验装置简图如图4所示。

反应炉体是一个高600 mm,内径50 mm,外径60 mm的陶瓷管,管外用0.5 mm的白金线缠绕,实验时采用电加热。

3. 实验内容简述

做预备实验,确定还原反应到结束为止要90分钟,反应最高温度取为1400℃(白金线在1500℃以上将熔化)。

在不同气体(N₂, 空气, CO),不同温度,不同还原剂(焦炭、活性炭、碳黑)的条件下进行实验。

对还原产物进行x—线衍射,其分析结果可定性反映在各种条件下铬铁矿石被还原的情况。

结 果

1. 从图5可知,反应大致分为四个阶段。

在第一个阶段,正如前述的热力学理论所指出的那样,铁的氧化物首先开始被还原,三价的铁变为二价铁,

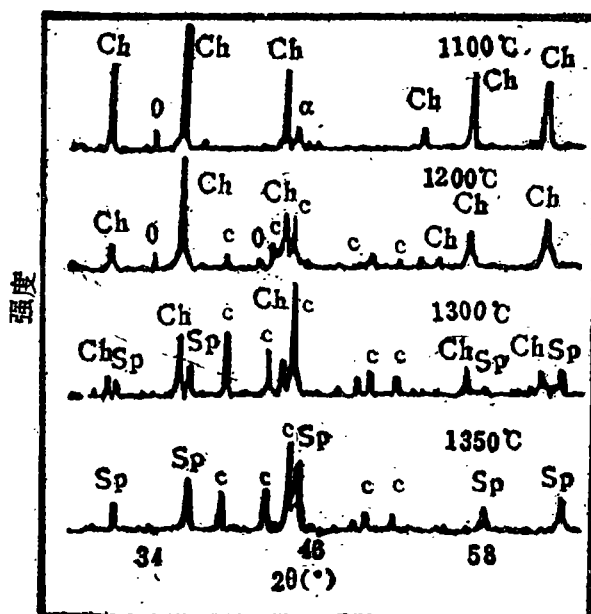
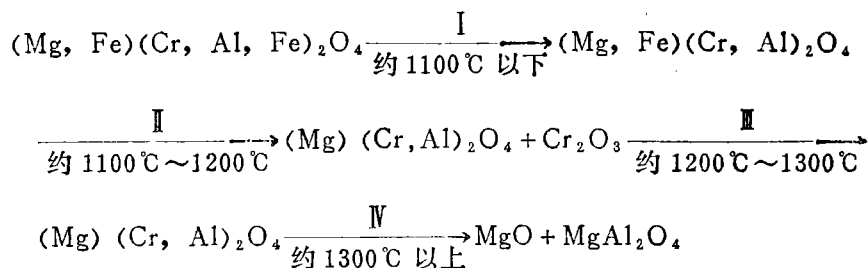


图 5

并产生少量 α -铁；在第二个阶段，铁的氧化物继续被还原，同时产生游离的 Cr_2O_3 ；在第三个阶段，产生的铬的碳化物熔解于先被还原的金属铁中，形成铬与铁的碳化物；第四个阶段，反应全部结束，最初的金属氧化物的混晶体已经消失，取而代之以铬与铁的碳化物和不能被还原的镁和铝的氧化物结晶物质。

这四个阶段可简单地用下列形式表述：



2. 从图 6 可知，在空气存在的条件下，没有任何碳化物产生，也就是说试料中的金属氧化物没有被还原，或者是虽被还原了，但由于空气中氧的作用，被还原的金属产物很快又被氧化。

3. 由图 7 可知，在流通氮气条件下的还原反应较流通一氧化碳条件下的还原反应更加彻底，最初的混晶体全部消失。

4. 由图 8 可知，使用不同的还原剂（碳材），还原反应的开始温度不同，活性碳作为还原剂的反应开始温度最低，焦碳的次之，碳黑的最高。另外，从图 9 可知，使用不同的还原剂，其还原反应的速度也不同，在低温下，利用活性碳作还原剂的反应最快，焦碳的较快，碳黑的最慢，但在高温下，三者的反应速度已经接近。

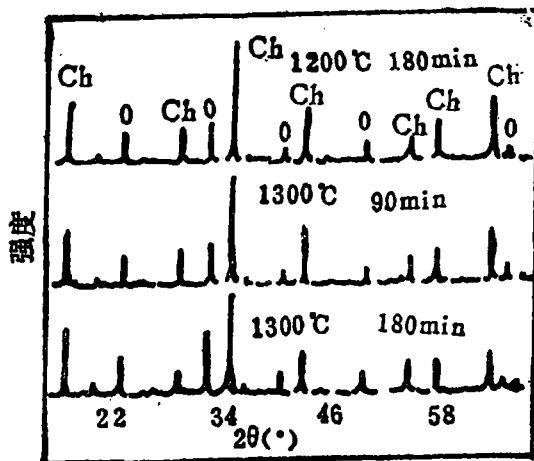


图 6

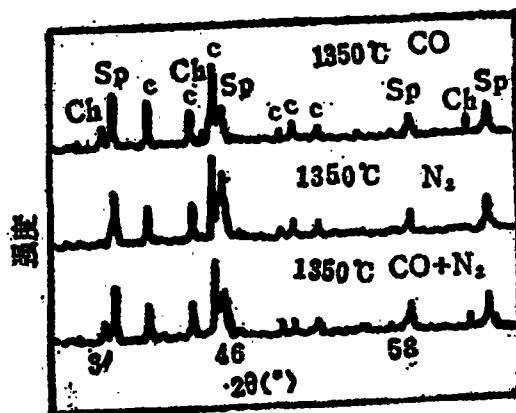


图 7

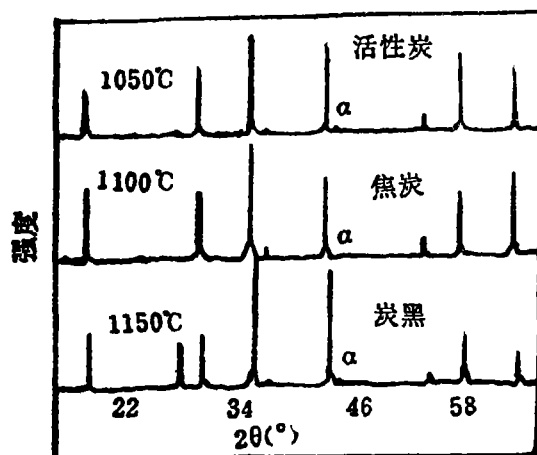


图 8

(对图 9 的说明: 横坐标是反应时间, 纵坐标为重量减少百分数, 因为在反应过程中, 与铬和铁原子结合的氧原子, 不断被还原除去, 使试料的重量减少, 还原反应速度越快, 试料的重量减少也越快)。

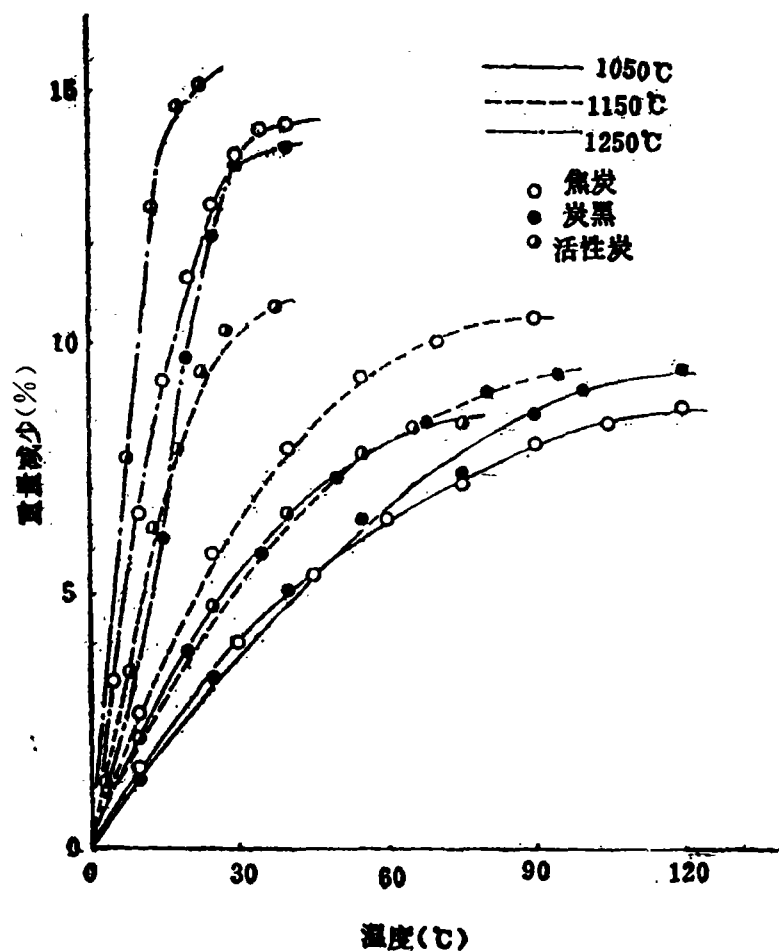


图 9

结 束 语

本文报告了用内装碳法还原铬铁矿石的实验结果，今后还将进一步对结果进行分析。虽然内容是有关铬铁矿石的还原，但对其它金属矿石的冶炼，尤其是对碎矿石的利用也会有一定的参考价值。

使用符号：

Ch: $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$

C: $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$

Sp: $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{O}_4$

α : $\alpha\text{-Fe}$

O: Cr_2O_3

参 考 文 献

- [1] 片山博, 田中章彦, 铁と钢. 1974
- [2] 片山博, 铁と钢. 昭和52年, (2) 2号
- [3] 片山博. 日本金属学会誌, 1977; 41(3)
- [4] 市川, 小沢, 牛山, 山中. 日新製钢技報, 1972; 26
- [5] 米花, 杉田, 木村, 古井, 福田, 铁と钢. 1975; 61
- [6] 特许公报. 昭和46—43695

感谢:

对日本著名教授杉山幸男先生给予的指导表示深深地感谢。

注:

本研究曾以日文在 1988 年日本化工协会年会上宣读。

Study of the Reduction of Chrome Ore with Carbon

Chen Yong

ABSTRACT

This paper is to investigate the process of reduction of chrome ore with carbon pellet.

In the experiments of reduction of chrome ore, carbon was used as reducing agents (coke, carbon black, active carbon) over a temperature range of 1050℃ ~1350℃ under atmospheres of air, CO and N₂.

Then the reduced specimens were analyzed by using X-ray diffraction.