

低 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 铬铁矿除铁工艺的实验研究

赵青^{1,2}, 张波¹, 刘承军¹, 姜茂发¹

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

2. Åbo Akademi University Thermal and Flow Engineering Laboratory, Finland Turku 20500)

摘 要: 以南非铬铁矿为对象,在热力学分析的基础上,采用碳热还原法开展了低 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 铬铁矿除铁工艺的实验研究.结果表明:实验中铬铁矿选择性除铁的适宜温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 左右,符合热力学计算结果.低于此温度时还原出的富铁相与基体分离不彻底,难以结瘤析出;高于此温度时尖晶石相中的铬元素还原严重,影响铬的回收率.在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 还原 $0.5\ \text{h}$ 并经酸浸处理后,铬铁矿可由化工级提升至冶金级,在相同温度下还原 $2\ \text{h}$ 后, $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 可由 1.7 提高至 5.8 ,为实现低 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 铬铁矿的高效利用提供了新思路.

关键词: 铬铁矿; Cr 与 Fe 质量比; 除铁; 碳热还原; 尖晶石

中图分类号: TD 982

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)01-0047-05

Experimental Study on Separation of Iron from Low $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ Chromite

ZHAO Qing^{1,2}, ZHANG Bo¹, LIU Cheng-jun¹, JIANG Mao-fa¹

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Thermal and Flow Engineering Laboratory, Åbo Akademi University, Turku 20500, Finland. Corresponding author: ZHAO Qing, E-mail: zhaoqing19870121@163.com)

Abstract: Based on thermodynamic analysis, some experiments on separation of iron from low $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ South Africa chromite by carbothermic reduction were conducted. It was found that the separation result of iron from chromite was notably influenced by reduction temperature, and the experimental optimum reduction temperature was $1\ 100\ ^\circ\text{C}$. Below $1\ 100\ ^\circ\text{C}$, the reduction precipitation and matrix interacted by embedding. Above $1\ 100\ ^\circ\text{C}$, the reduction degree of chromium rose sharply, leading the recovery yield of chromium get worse. Metallurgical-grade chromite was obtained from chemical-grade chromite by $0.5\ \text{h}$ reduction at $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ and an acid leaching treatment. Furthermore, the $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ was elevated from 1.7 to 5.8 with only a minor loss of chromium after $2\ \text{h}$ reduction at $1\ 100\ ^\circ\text{C}$. The study on the separation of iron from low $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ chromite may provide a new idea for comprehensive utilization of chromite.

Key words: chromite; $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$; separation of iron; carbothermic reduction; spinel

铬铁矿是一种以铬铁尖晶石为主的多金属共生矿.由于多种金属共同参与成矿过程,使其具有了类质同象尖晶石结构.尖晶石相中的四面体内除 Fe^{2+} 外还含有少量 Mg^{2+} ,八面体内除 Cr^{3+} 外还含有少量 Al^{3+} 或 Fe^{3+} ,通常用

$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$ 的形式进行表达.铬铁矿主要应用在冶金、耐材和化工三大领域,其中冶金用铬铁矿占到了总消耗量的 $3/4$ 以上.

$m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 和 Cr_2O_3 含量是界定铬铁矿品位的重要指标,可依据 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 将铬铁

收稿日期: 2013-11-27

基金项目: 国家建设高水平大学公派研究生项目;国家重点基础研究发展计划项目(2012CB626812);国家自然科学基金资助项目(51104039);教育部新世纪人才支持计划项目(NCET-11-0077);中国博士后科研基金资助项目(20100481208);辽宁省自然科学基金资助项目(201102062);辽宁省科技攻关项目(2012221013).

作者简介: 赵青(1987-),男,山东济南人,东北大学博士研究生;刘承军(1974-),男,河南获嘉人,东北大学教授,博士生导师;姜茂发(1955-),山东栖霞人,东北大学教授,博士生导师.

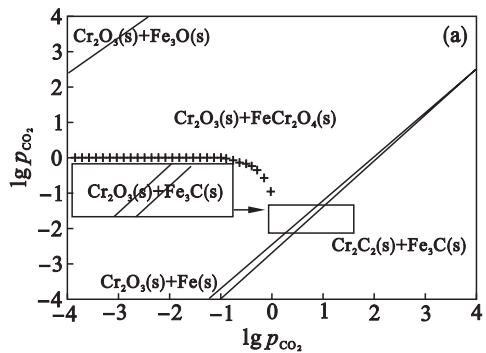
矿分为化工级($1.4 < m(\text{Cr})/m(\text{Fe}) < 2$)、冶金级($m(\text{Cr})/m(\text{Fe}) > 2.5$)和耐材级($1.5 < m(\text{Cr})/m(\text{Fe}) < 2, w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 20\%$)。在生产中,大量 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 低的铬铁矿在冶金领域内难以高效利用,在化工领域内又存在铬、铁分离困难的问题,所以通过合理的预处理方法提高矿石 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 的研究显得尤为必要^[1]。

文献查阅表明,目前关于提高铬铁矿 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 的研究主要集中在磁选^[2]和重选^[3]等物理方法上^[4],此类工艺难以作用于尖晶石相内部的金属元素,甚至会导致铬损失^[5]。碳热氯化是一种高效分离铬、铁元素的化学工艺^[6-8],但其在设备腐蚀和污染控制等方面仍需进一步改善。碳热还原工艺是生产含铬合金的成熟工艺^[9],但将此法应用于提高铬铁矿 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 的研究却鲜有报道^[10]。本文通过高温模拟实验结合热力学分析开展了 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 低的铬铁矿除铁工艺的探索性研究,为铬铁矿资源的综合利用提供了新的思路。

1 热力学分析

通过查阅文献[11-12]对铬铁矿碳热还原反应进行热力学计算,以确定各反应的发生顺序及选择性还原铁的温度区间。

研究可知:



- 1) 铬铁矿中铁的选择性还原温度区间为 909 ~ 1 105 ℃;
- 2) 高温有利于还原反应的进行;
- 3) 铬铁矿在碳热还原过程中各物相的稳定性顺序为 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_x\text{O}_y$;
- 4) 还原产物易形成碳化物,一方面将消耗部分还原剂,另一方面生成的金属碳化物对于后续铁的提取和利用也会造成一定困难.但也有研究^[13]指出金属碳化物也可以作为还原剂参与反应。

优势区图是分析不同物相共存条件的有效工具. 利用 FactSage6. 4 热力学软件将 909 和 1 105 ℃时的 Cr-Fe-C-O 优势区图绘制见图 1. 由图 1 可知,在 909 ℃时,“ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$ ”相的共存区与常压线(“+”线)相交,此时存在将铬铁矿中铁单独还原的可能;在 1 105 ℃时,稳定区域更大的“ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ ”相向右上方移动进入常压区,而“ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$ ”相移出常压区进入高压区,因此可以推测在两温度之间进行的铬铁矿碳热还原反应,铁主要以单质相和碳化物相的形式赋存于产物中,并且高温有利于还原反应进行. 另一方面,在 1 105 ℃时“ $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Fe}$ ”相也开始接触常压线,继续升温将导致铬氧化物的还原,造成铬损失. 为进一步确定除铁反应的适宜温度,本文将通过具体实验对不同温度条件下的除铁效果进行探讨。

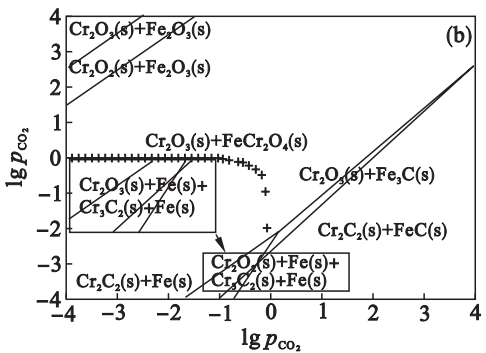


图 1 不同温度时的 Cr-Fe-C-O 优势区图
Fig. 1 Cr-Fe-C-O predominance area diagrams at different temperatures
(a)—909 ℃; (b)—1 105 ℃.

2 碳热还原实验

本文以南非铬铁矿为原料,其成分如表 1 所示. 计算可知 $m(\text{Cr}_2\text{O}_3)/m(\text{FeO}) = 1.9, m(\text{Cr})/m(\text{Fe}) = 1.7$, 属于化工级,可作为低 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 铬铁矿的代表进行研究. 对矿石进行 XRD 和 SEM-EDS 分析,结果如图 2 所示. 由图 2 可知,铬铁矿的主要物相为 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 类

质同象尖晶石相和镁铝硅酸盐相。
忽略矿石中的非尖晶石组分不计,可根据物质的分子数、离子数和质量分数计算出铬铁矿中尖晶石结构的化学式以及其空间特征. 经计算,实验用矿化学式为 $(\text{Mg}_{0.459} \text{Fe}_{0.541}^{2+})\text{O}(\text{Cr}_{0.647} \text{Al}_{0.283} \text{Fe}_{0.070}^{3+})_2\text{O}_3$,尖晶石结构中的 $m(\text{R}_2\text{O}_3)/m(\text{RO}) = 0.95$,空位缺陷较少,是具有代表性的铬铁矿矿石. 实验采用的还原剂是潞安煤粉,其成分如表 2 所示。

表 1 南非铬铁矿成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of South Africa chromite (mass fraction) %

ΣFeO	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	其他
23.91	45.18	6.79	13.25	8.87	1.82	0.18

表 2 潞安煤粉成分(质量分数)

Table 2 Chemical composition of China Lu'an pulverized coal (mass fraction) %

固定碳	挥发分	灰分	水分
71.06	11.17	10.17	7.60

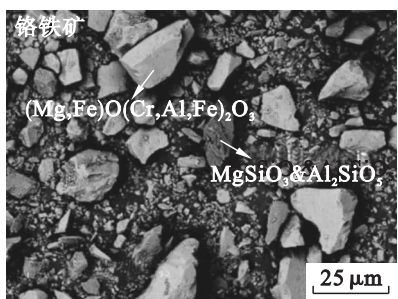
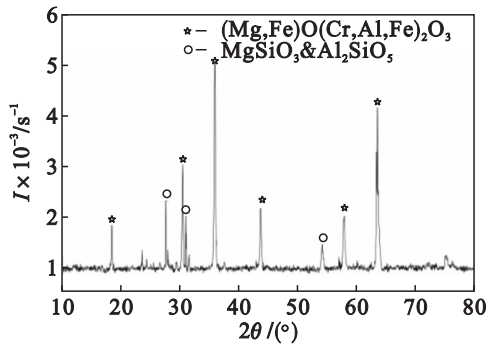


图 2 南非铬铁矿的 XRD 图像和 SEM 图像
Fig. 2 XRD pattern and SEM image of South Africa chromite

将矿粉和煤粉细磨、分筛,制得粒径 $<74\mu\text{m}$ 的物料.以矿与煤质量比为 4:1 在行星球磨机内均匀混合,然后放入带盖的石墨坩锅中,并在混粉的底部和表面各铺少许定量煤粉.用马弗炉对物料进行还原焙烧,还原温度分别设定为 950, 1 050,1 100 和 1 150 $^{\circ}\text{C}$,还原时间分别为 0.5,1, 2,3 和 4 h.产物经淬冷后进行检测分析.实验装置如图 3 所示.

的延长而升高.有研究^[14]指出铬铁矿中的尖晶石相在稀硫酸溶液中有极强稳定性,而铁氧化物相则易于溶出.据此可通过铬铁矿的稀酸浸出得到矿石中未参与构成尖晶石相的铁含量.取 10 g 铬铁矿分别在不同条件下进行稀酸浸出实验,实验条件及结果如表 3 所示.由表 3 可知,铁浸出率维持在 3% ~4% 之间,与 950 $^{\circ}\text{C}$ 时的铁还原率处在同一水平.因此可推测在 950 $^{\circ}\text{C}$ 时仅发生少量铁氧化物的还原反应.

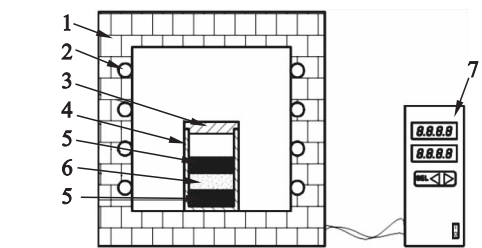


图 3 实验装置图
Fig. 3 Schematic illustration of the experimental apparatus

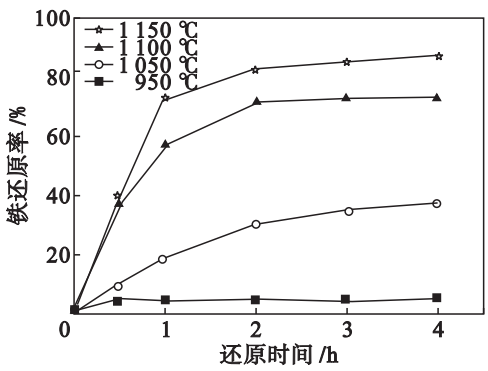


图 4 温度对铁还原率的影响
Fig. 4 Effect of temperature on reduction degree of iron

还原产物通过 SEM 观察形貌,采用 EDS 分析相成分,利用 XRD 检测相组成.产物经酸浸后,对浸出液中的 TFe 依照国标进行化学分析和 ICP 检测,最后根据元素质量守恒定律计算实验过程的铁还原率.

表 3 铬铁矿稀硫酸浸出实验条件及结果

Table 3 Experimental conditions and results of dilute acid leaching of chromite

硫酸质量分数/%	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	铁浸出率/%
10	60	2	3.27
10	90	2	3.96
20	90	2	3.96
30	90	4	3.41

3 碳热还原实验结果分析与讨论

图 4 为不同温度条件下铁还原率随时间的变化趋势.由图 4 可知,还原反应在 950 $^{\circ}\text{C}$ 进行时铁的还原率处在 4% ~5.5% 的低水平,且不随时间

由图 4 还可知,还原反应在 1 050,1 100 和 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 进行时,铁还原率随反应时间的延长而升

高,反应速率则逐渐降低. 另外,温度越高越有利于还原反应的进行,在 1 050 ℃下反应 4 h 后铁的还原率仅为 37. 4%,而在 1 150 ℃下保温相同时间铁的还原率可达 88. 1% .

对还原温度为 1 050,1 100 和 1 150 还原 2 h 的产物进行 SEM 分析,检测结果如图 5 所示. 由

图 5 可知,明亮相为析出相,灰暗相为基体相. 在 1 050 ℃时,析出相虽已能够辨别但仍与基体相镶嵌包夹,没有完成脱离;在 1 100 ℃时,析出相聚集长大并结瘤于基体相之上;在 1 150 ℃时,析出相继续长大且形状由不规则球状发展为棒条状.

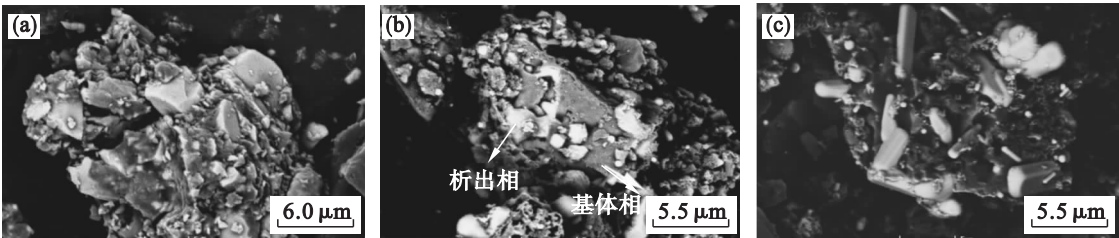


图 5 不同温度下还原 2 h 后产物的表现形貌
Fig. 5 Apparent morphology of product after 2 h reduction at different temperatures
(a)—1 050 ℃; (b)—1 100 ℃; (c)—1 150 ℃.

通过 EDS 分析可得析出相成分,如图 6 所示. 在 1 100 ℃时析出相为富铁相,同时含有少量伴随析出的金属态铬,而在 1 150 ℃时析出相中的铬含量急剧升高,超过铁成为析出相中主体元

素. 此温度下进行还原反应将导致严重的铬损失,影响铁还原的选择性. 因此 1 100 ℃是本实验选择性还原铁的适宜温度.

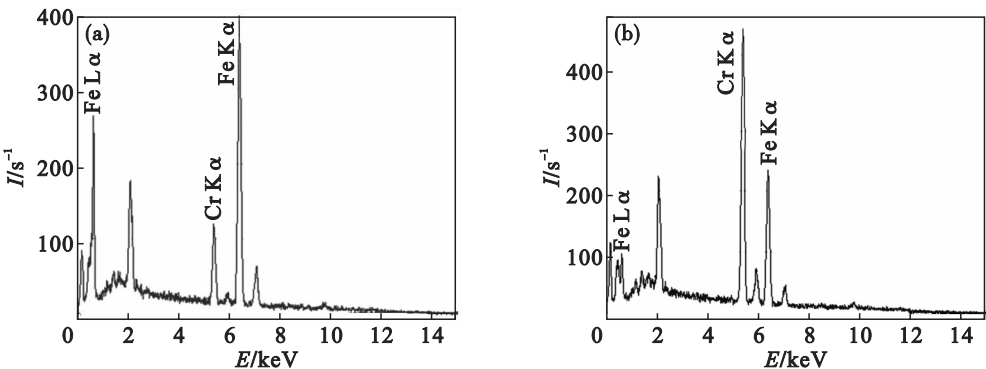


图 6 还原温度对产物析出相成分的影响
Fig. 6 Effect of temperature on composition of precipitated phase
(a)—1 100 ℃; (b)—1 150 ℃.

对 1 100 ℃下还原 4 h 的产物进行 XRD 分析,如图 7 所示. 还原产物主要为富铬的尖晶石

相、富铁相和富铁碳化物相. 产物经后续酸浸处理和针铁矿除铁后能够实现矿相与富铁相的分离,从而得到高 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 铬铁矿粉和富铁料. 本研究对 1 100 ℃的还原产物进行稀酸处理. 经检测,铬铁矿还原 0. 5 h 后 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 由原矿的 1. 7 提升至 2. 5,已能满足冶金要求,还原 2 h 后 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 可达 5. 8,且铬回收率在 98% 以上,实现了低 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 铬铁矿的高效利用.

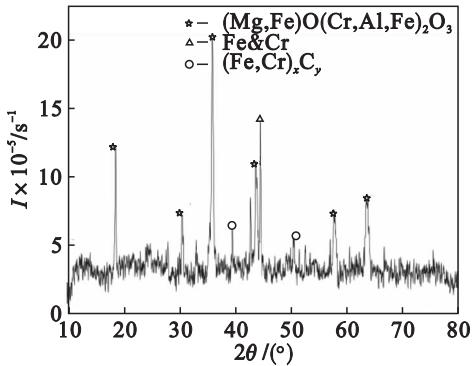


图 7 1 100 ℃还原 4 h 后产物的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of product reduced for 4 h at 1 100 ℃

4 结 论

本文以南非铬铁矿为对象,通过进行热力学计算和碳热还原实验,开展了低 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$

铬铁矿除铁工艺的实验研究. 实验结果表明: 铬铁矿选择性除铁的适宜温度为 1 100 ℃ 左右. 低于此温度时还原产物难以结瘤析出; 高于此温度时铬还原严重, 影响铬的回收率. 另外, 在 1 100 ℃ 还原 0.5 h 并经酸浸处理后, 铬铁矿可由化工级提升至冶金级, 在还原 2 h 后 $m(\text{Cr}) / m(\text{Fe})$ 可由 1.7 提高至 5.8, 且铬回收率在 98% 以上, 为实现低 $m(\text{Cr}) / m(\text{Fe})$ 铬铁矿的高效利用提供了新思路.

参考文献:

[1] 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(1/2/3/4) : 58 – 67.

[2] Abubakre O K, Muriana R, A. Nwokike P N. Characterization and beneficiation of Anka chromite ore using magnetic separation process [J]. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2007, 6(2) : 143 – 150.

[3] Tripathy S K, Singh V, Ramamurthy Y. Improvement in Cr/Fe ratio of Indian chromite ore for ferro chrome production [J]. *International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing*, 2012, 1(3) : 101 – 106.

[4] Murthy Y R, Tripathy S K, Kumar C R. Chrome ore beneficiation challenges & opportunities—a review [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24: 357 – 380.

[5] Grieco G, Pedrotti M, Moroni M. Metamorphic redistribution of Cr within chromitites and its influence on chromite ore enrichment [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24: 102 – 107.

[6] Kanari N, Allain E, Joussemet R, et al. An overview study of chlorination reactions applied to the primary extraction and recycling of metals and to the synthesis of new reagents [J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 495: 42 – 50.

[7] Shen S B, Bergeron M, Marc R L. Effect of sodium chloride

on the selective removal of iron from chromite by carbochlorination [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 91: 74 – 80.

[8] 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: 653 – 661.

[9] Hu X, Wang H, Teng L, et al. Direct chromium alloying by chromite ore with the presence of metallic iron [J]. *Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy*, 2013, 49(2) : 207 – 215.

[10] 赵青, 刘承军, 姜茂发, 等. 铬铁矿固态碳热还原过程的影响因素 [J]. 科技导报, 2013, 31(5/6) : 40 – 43.
(Zhao Qing, Liu Cheng-jun, Jiang Mao-fa, et al. Influential factors in the solid carbothermic reduction of chromit [J]. *Science & Technology Review*, 2013, 31(5/6) : 40 – 43.)

[11] 胡亮, 陈加希, 彭建荣. 铬资源和先进铬合金 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
(Hu Liang, Chen Jia-xi, Peng Jian-rong. Chromium resources and advance chrome [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2010.)

[12] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 122.
(Liang Ying-jiao, Che Yin-chang. Inorganic thermodynamics data manual [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 122.)

[13] Nafziger R H, Tress E, Paige J I. Carbothermic reduction of domestic chromites [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1979, 10: 5 – 14.

[14] 史培阳. 铬铁矿硫酸浸出制备碱式硫酸铬清洁生产工艺研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2002.
(Shi Pei-yang. The study on leaching process of preparation of alkaline chromium sulphate by sulphuric acid leaching of chromite [D]. Shenyang: Northeastern University, 2002.)