

不同形态 Fe 对 Cr_2O_3 还原的影响

郭文明, 张延玲[✉], 刘 洋, 贾昕磊

北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083
✉ 通信作者, E-mail: zhangyanling@metall.ustb.edu.cn

摘 要 通过 1350 ~ 1550 °C 下 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 FeCr_2O_4 的碳还原实验, 结合 X 射线衍射和扫描电子显微镜考察不同形态铁(Fe、 Fe_2O_3 和 FeO) 对 Cr_2O_3 还原的影响. 同一温度下最终还原度及还原速率均呈现 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C} > \text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C} > \text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 的趋势, 三种样品的还原都经历了氧化物→碳化物→ $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}$ 合金的过程; 低碳碳化物的产生以及较早形成金属液相使 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 还原更充分, 合金液相中碳溶解量低导致 FeCr_2O_4 的还原率偏低, 而碳化物偏多、合金液相偏少阻滞了 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 还原率的提高. 实验得到 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 体系的表现活化能分别为 142.90、111.84 和 128.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

关键词 铬冶金; 铁; 氧化铬; 还原动力学
分类号 TF641

Effect of various states of Fe on the reduction of Cr_2O_3

GUO Wen-ming, ZHANG Yan-ling[✉], LIU Yang, JIA Xin-lei

State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
✉ Corresponding author, E-mail: zhangyanling@metall.ustb.edu.cn

ABSTRACT The effect of various states of Fe (Fe, FeO, and Fe_2O_3) on the reduction of Cr_2O_3 was investigated by conducting isothermal experiments on the reduction of $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ and FeCr_2O_4 by graphite at 1350 – 1550 °C combined with X-ray diffraction and scanning electron microscopy with energy-dispersive spectrometry. It is shown that the tendency of final reduction degree is $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C} > \text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C} > \text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ at each temperature, and the transformation path of the three samples is oxides → carbides → $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}$ alloy. Liquid alloy which earlier emerges and low carbon-content carbides promote the reduction of $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Low carbon dissolution in liquid alloy limits the reduction degree of FeCr_2O_4 . The large amount of carbides and little liquid alloy retard the reduction of $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$. The apparent activation energies of $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$, $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ are 142.90, 111.84 and 128.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively.

KEY WORDS chromium metallurgy; iron; chromium oxide; reduction kinetics

Cr 是重要的战略金属元素, 从其原生赋存状况来看, 大部分 Cr 与 Fe 共存于铬铁矿等矿石资源中. 工业提取过程中, 主要依靠 C 等还原剂在高温条件下将矿石中的 Cr 氧化物还原进入金属液相, 并与矿石中的脉石等分离. 在该过程中, Fe 的氧化物同时被还原. 另外, 大量含 Cr 的工业副产品中, 如不锈钢生产过程

中产生的粉尘、炉渣、含 Cr 污泥^[1-4] 以及铬铁合金生产过程中产生的粉尘和炉渣, 也是 Cr 与 Fe 元素共同存在^[5]. 为有效提高以上资源中 Cr、Fe 等元素的还原提取率, 研究 Cr 和 Fe 氧化物的并行还原特点及二者的相互影响具有重要意义.

Khedr^[6] 研究了 Fe_2O_3 中混有 1% ~ 10% Cr_2O_3

的 H_2 还原过程, 认为 Fe_2O_3 在初期还原产生多孔金属 Fe 可加快还原过程, 而稳定相 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 的产生减慢了还原速率, 增加 Cr_2O_3 含量可显著增加体系的孔隙率, 从而提高还原速率, 反应初期的控速环节是界面化学反应, 而后期转变为固态扩散和界面化学反应混合控速. Chakraborty 等^[7] 发现铬铁矿中 Cr 的还原在铁完全还原之后才开始, 并且矿中铁的还原速度受控于气体穿过固体颗粒的扩散, 形核或者化学反应是铬铁矿中铬还原的限速环节, 同时铁还原过程的活化能约为 $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 彭兵等^[8] 以纯 Cr_2O_3 、C 粉、CaO 和 Fe 粉为原料模拟不锈钢粉尘中 Cr_2O_3 的还原, 发现低于 1350°C 时 Cr_2O_3 的还原度随温度升高而增大, 且认为 Fe 与碳生成铁碳化物会使 Cr_2O_3 的表观还原度降低, 还原前后期的限制性环节分别为化学反应和扩散. 徐荣军和倪瑞明^[9] 用分析纯 Cr_2O_3 粉和 Fe_2O_3 粉制成合成铬铁矿, 采用差热分析技术研究了 FeCr_2O_4 (合成铬铁矿的成分) 在 1100°C 左右的还原行为, 认为还原过程的表观活化能为 $270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 以上研究均发现 Fe 的存在对 Cr 还原进程有重要影响; 但相关数据零散, 影响机理也缺乏深入研究, 尤其是关于不同价态的 Fe 对 Cr_2O_3 还原过程的影响尚未见系统报道. 由于不同资源中 Fe 的赋存状态并不相同, 例如铬铁矿中 Fe 以高价氧化物存在^[9-10], 不锈钢粉尘中 Fe 和 Cr 多以 FeCr_2O_4 形式存在^[2,4], 而含 Cr 炉渣中常夹杂有金属铁粒^[5], 因此研究不同形态的 Fe 对 Cr_2O_3 还原的影响机理对于 Cr 元素的有效提取、回收以及相关技术路线的优化设计具有重要意义.

本文探讨 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 FeCr_2O_4 三种样品在 $1350 \sim 1550^\circ\text{C}$ 下的 C 还原行为, 考察温度、样品尺寸等因素对三者还原过程的影响, 并重点研究三种样品还原行为的差异. 同时结合不同反应时间段产物的 X 射线衍射及扫描电镜结果, 讨论 $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{O}$ 体系的还原机理及不同形态的 Fe 对 Cr_2O_3 还原的作用.

1 实验

1.1 实验原料

实验中所用原料包括 Fe 粉、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 以及石墨, 以上原料均为化学纯试剂, FeCr_2O_4 采用高温合成的方法得到^[11]. 所用原料在配料前均通过 200 目钢筛. 实验炉管内气氛为纯 Ar (纯度 99.99%). 坩埚为 $\phi 30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的 99 瓷铝质坩埚.

原料中 Fe 与 Cr 的摩尔比均为 1:2, 配碳量以碳与氧的摩尔比为 1.0 进行配加. 配制好的原料粉末首先在瓷质研钵中混合均匀, 然后向内径为 16 mm 和 10 mm

的圆柱形模具内加入适量混料, 利用冷等静压原理在不同压力下保持 2 min 制得柱形实验样品, 装入袋中备用.

1.2 实验装置及步骤

实验装置主体为钼丝加热炉, 附属设备包括 NH_3 裂解炉、温度控制器、电子天平 (精度 0.001 g)、计算机数据采集程序和炉顶循环水冷系统. 实验装置示意图见图 1.

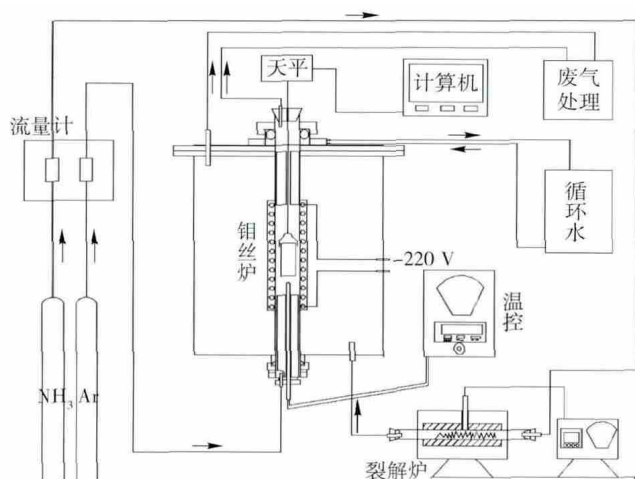


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

实验步骤如下: (1) 待裂解炉达到 800°C 后设定升温程序, 钼丝炉开始升温; (2) 钼丝炉升温至实验温度后, 打开氩气驱赶炉管内空气 (15 min) 并在实验中保持流量 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; (3) 将称量后的坩埚和样品在炉管上部预热 3 min 后降至炉内恒温区, 并用钼丝悬挂于天平底部; 打开连续失重数据采集程序; (4) 达到反应时间后, 取出样品并在氩气流下冷却至室温, 关闭数据采集程序; (5) 样品称重, 装入样品袋待检测.

1.3 分析方法

由于实验温度大于 1300°C , 还原过程失重由 CO 逸出造成. 因此体系的还原率 (α) 采用下式计算:

$$\alpha = \frac{(m - m_t) \times \frac{16}{28}}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: α 为还原率; m 为样品初始质量, g; m_t 为 t 时刻样品质量, g; m_0 为样品中总氧质量, g.

前期研究表明, 本实验温度下, 铬氧化物的还原要比铁氧化物困难得多^[7,12], 因此反应 45 min 后最终还原度的高低主要取决于体系中铬氧化物的还原程度.

使用 X 射线衍射技术 (XRD, 21 kW, 日本玛珂科学仪器公司) 检测样品不同反应时间段的产物组成; 使用扫描电镜 (SEM-EDS, JSM-6510, 25 kV, 日本电子株式会社) 观察反应样品的微观形貌并分析成分分布.

2 结果分析及讨论

2.1 还原影响因素

2.1.1 不同温度下 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 FeCr_2O_4 还原比较

图 2 显示了 $\phi 16 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 制样压力 20 MPa 的三种样品还原率随反应时间的变化. 从图中可知, 在同一温度下, 最终还原度和还原速率均呈现 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C} > \text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C} > \text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 的趋势. 对比不同温度下还原结束前还原率随时间的变化发现, 温度越高, 样品还原率趋于不变所需时间越短, 且随温度升高三种样品之间的差别降低. 1350°C 时 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 的还原速率明显高于其余两种样品, 温度升高, 还原速率差距减小, 1550°C 时三种样品的还原速率基本相同. 1350°C 时 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 与 $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 还原早期的还原速率相同; 1450°C 时两种样品的还原速率在还原结束前都保持一致. 刘洋等^[13] 用 20% C 还

原 FeCr_2O_4 发现早期主要反应是铁的还原并释放出 Cr_2O_3 , 根据图 2 推测此过程反应速率与 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中碳还原 Cr_2O_3 的速率相近. 由于 FeCr_2O_4 产生的 Cr_2O_3 反应活性高于 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中直接配加的 Cr_2O_3 , 所以 1350°C 时反应后期 FeCr_2O_4 的还原速率高于 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, 而温度升高后, $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中 Cr_2O_3 的反应活性也增强, 二者还原速率的区别也缩小, 表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 的反应性最好, $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 反应困难, 低温条件下区别更明显. 从图 3 中三种样品最终还原度受温度影响曲线可知: 温度低于 1450°C 时, $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 样品最终还原度受温度的影响较小, 而高于 1450°C 时升高温度能显著提高这两种样品的最终还原度; 温度对 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 样品的最终还原度影响很大, 升温能显著提高其最终还原度. 所以 Fe 氧化物的还原能够使体系在较低温度获得高还原率, 而 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 只能依靠升温提高还原率.

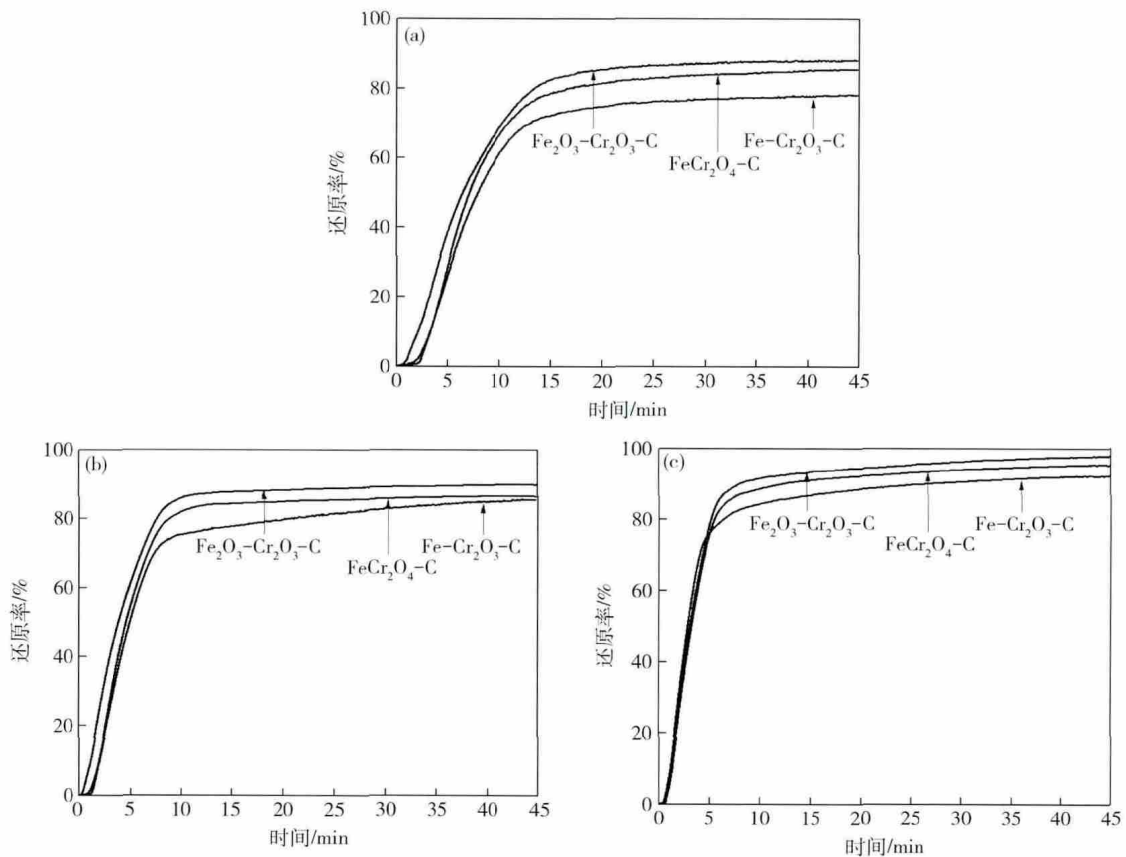


图 2 三种样品 ($\phi 16 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 20 MPa) 还原率与反应时间的关系. (a) $T = 1350^\circ\text{C}$; (b) $T = 1450^\circ\text{C}$; (c) $T = 1550^\circ\text{C}$

Fig. 2 Relationship between reduction degree and reaction time ($\phi 16 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 20 MPa): (a) $T = 1350^\circ\text{C}$; (b) $T = 1450^\circ\text{C}$; (c) $T = 1550^\circ\text{C}$

2.1.2 样品尺寸和样品压力对还原的影响

图 4 所示为 1450°C 、制样压力 20 MPa 下 $\phi 16 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (大) 和 $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (小) 样品的还原率随时间的变化曲线. 从图中可以看出, 样品尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 和 $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$

C 的前期还原速率相同, $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 的还原速率偏慢, 且三者的最终还原度相等. 样品尺寸为 $\phi 16 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 时 $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 的前期还原速率与 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 相同, 三者的最终还原度却存在差异. 这说明改变样品尺寸能够影响 Fe-Cr-O 体系的还原, 尤其对

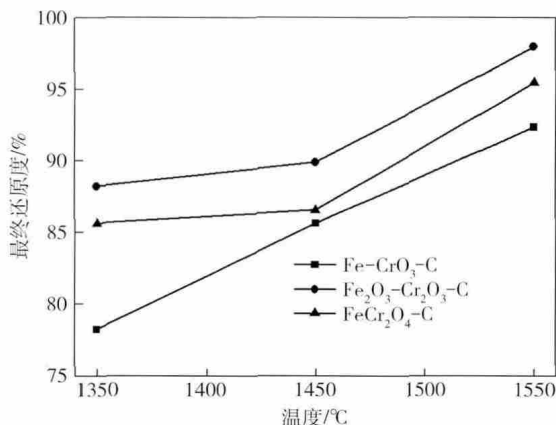


图3 不同温度时三种样品(φ16 mm × 10 mm, 20 MPa) 最终还原度变化趋势

Fig. 3 Final reduction degree curves of samples (φ16 mm × 10 mm, 20 MPa) at different temperatures

$\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-C}$ 和 $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ 的影响显著。相同温度下, 样品尺寸的增大使得沿径向的温度梯度增大, 样品内部还原速率比小尺寸样品更低, 从而大尺寸样品的平均还原速率降低, 大尺寸样品的还原受到抑制。减小样品尺寸能够加快还原过程, 并有利于体系充分还原。

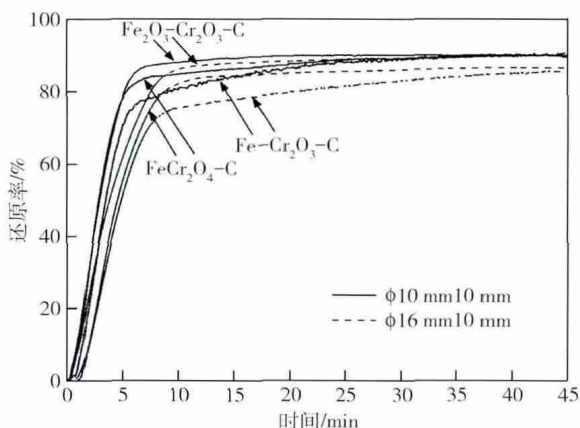


图4 1450 °C、制样压力 20 MPa 时不同尺寸的三种样品的还原率曲线

Fig. 4 Reduction degree curves of pellets with different sizes made under 20 MPa at 1450 °C

图5 是 1450 °C 时 16 mm × 10 mm 样品不同制样压力下还原率的变化曲线。从图中可以看出, 无论是 20 MPa 还是 40 MPa 下, 三种样品的最终还原度仍是 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-C} > \text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-C} > \text{Fe-Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ 。值得注意的是, 在反应后期 $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ 在 20 MPa 时的还原速率稍快于 40 MPa 时, 而在还原趋于结束之前, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ 和 $\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-C}$ 不同压力下的还原曲线几乎重合, 说明制样压力对体系还原过程无明显影响而仅对 $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ 的还原速率有一定影响。

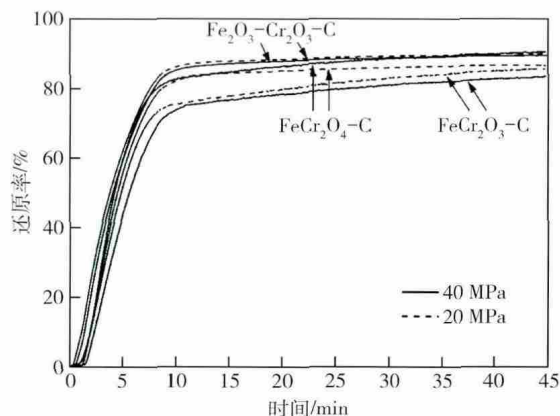


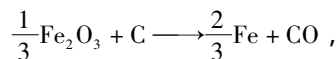
图5 1450 °C、不同制样压力时 φ16 mm × 10 mm 样品的还原率曲线

Fig. 5 Reduction degree curves of pellets with a size of 16 mm × 10 mm made under different pressures at 1450 °C

2.2 还原机理分析

2.2.1 $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 和 FeCr_2O_4 碳还原产物比较

图6 为 1450 °C 下 3 min 时三种样品(φ16 mm × 10 mm, 20 MPa) 还原产物的 X 射线衍射图谱。可以看出, 还原产物是以 Fe_3C 、 Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 为主的碳化物。比较发现, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ 中 C 和 Fe_2O_3 的衍射峰强度极弱, 产物中主要存在的是未被还原的 Cr_2O_3 以及还原产物 Fe_3C 和 Cr_7C_3 , 此时主要是 Fe 的还原、渗碳以及 Cr_2O_3 向 Cr 碳化物的转变反应:



$$\Delta G^\ominus = -0.172T + 116.37; \quad (2)$$

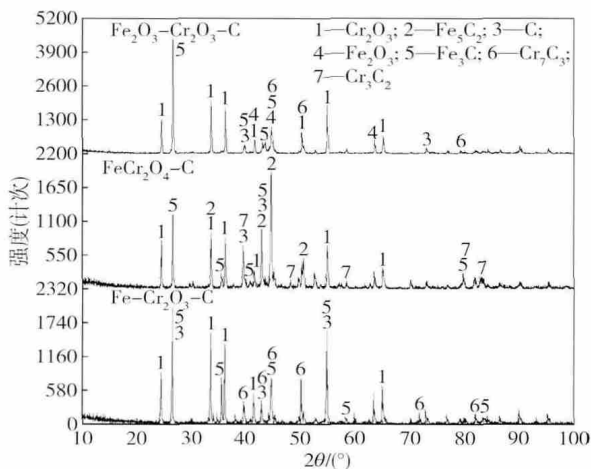
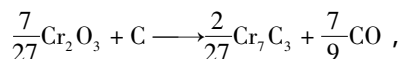
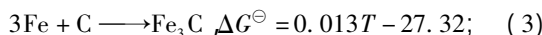


图6 1450 °C 下反应时间为 3 min 时三种样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of reduction products of samples at 3 min ($T = 1450\text{ }^\circ\text{C}$)

$$\Delta G^{\ominus} = -0.135T + 153.62. \quad (4)$$

FeCr_2O_4 -C 中有 Fe_3C 和大量 Fe_5C_2 产生, 其中 Cr 元素被还原为高碳的 Cr_3C_2 ; $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -C 中 C 的衍射峰强度仍较大, 反应产物主要是 Cr_2O_3 、 Fe_3C 和 Cr_7C_3 , 但相比于 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -C, 其衍射峰强度明显偏弱。

图 7 为 1450 °C 下 6 min 时三种样品的还原产物 X 射线衍射图谱。此时 Cr_2O_3 的衍射峰强度均比 3 min 时有大幅减弱, 且出现含 C 量更低的铬碳化物 Cr_{23}C_6 , 同时产生高碳的 Fe 碳化物; Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -C 中出现 Fe-Cr 的衍射峰, 说明已有 Fe-Cr 合金相产生, 此时 FeCr_2O_4 -C 和 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -C 的产物仍以碳化物为主。Fe-Cr-O 体系被 C 还原时 Cr 氧化物的还原总是滞后于 Fe 氧化物的还原, 文献 [14-15] 也有类似发现, 并且 Görnerup 和 Lahiri^[14] 认为只有当产物 Fe 中溶解有足够的 C 时金属铬才会生成并溶于 Fe-C 熔体中。

Fe-Cr-O 体系的还原过程遵循氧化物→铁碳化物→铁和铬碳化物→Fe-Cr-C 合金液相的过程, 但是在相同反应时间内, 三种样品的反应进程又存在差异。可以认为 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -C、 FeCr_2O_4 -C 和 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -C 中 Fe 的存在形式分别为 Fe_2O_3 、FeO 和 Fe。Fe- Cr_2O_3 -C 与 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -C 的产物在 3 min 时主要为 Fe_3C 和 Cr_7C_3 , 6 min 时为 Fe_3C 、 Fe_5C_2 和 Cr_{23}C_6 。Fe- Cr_2O_3 -C 产物的衍射峰偏弱, 说明 Fe- Cr_2O_3 -C 还原速率偏慢, 还原过程比 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -C 更困难, 金属 Fe 的反应活性弱于还原生成的 Fe; Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -C 中 Fe_2O_3 还原速率较快, 大量生成物促进 Cr 的还原^[16], 反应 3 min 时即有含碳低的 Cr_7C_3 产生, 反应

6 min 时含碳更低的 Cr_{23}C_6 及 Fe-Cr 液相出现。 FeCr_2O_4 -C 反应 3 min 时生成高碳产物 Cr_3C_2 , 至 6 min 时才有 FeC、 Cr_7C_3 及少量 Cr_{23}C_6 生成。Fe-Cr-O 体系碳还原时还原剂溶于 Fe 基中且逐渐由低碳向高碳熔体转变, 而 Cr_2O_3 被还原时先形成高碳铬化物而后向低碳铬化物和金属 Cr 转变, 产物 Cr 溶于 Fe-C 熔体中形成 Fe-Cr-C 熔体。

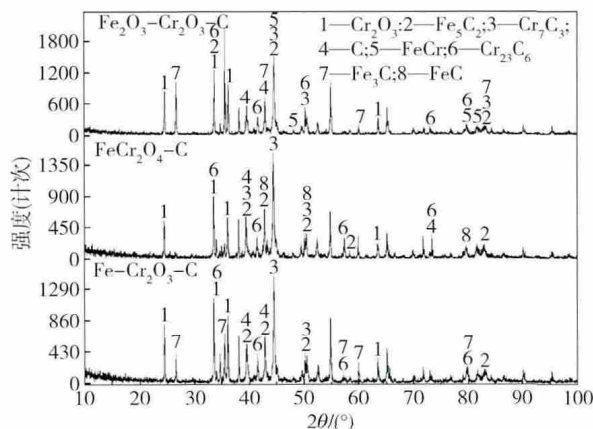


图 7 1450 °C 下反应时间为 6 min 时三种样品的 X 射线衍射图谱
Fig. 7 XRD patterns of reduction products of samples at 6 min ($T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$)

2.2.2 反应过程微观分析

图 8 是 1450 °C 时 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -C 在 3 min 时的选区扫描结果。此时样品表面大部分已是疏松、颗粒状的区域, 而选区右部仍有一片致密、成块的区域。从元素的分布可以看出: 疏松区域主要含 Fe 以及少量 Cr 和 O, 即主要是碳化物和少量的 Fe 和 Cr_2O_3 ; 致密区

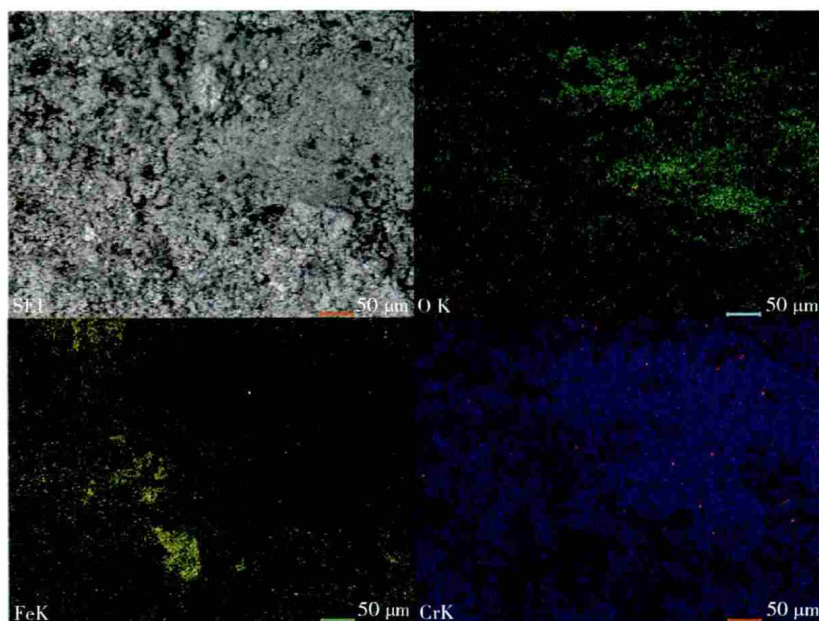


图 8 1450 °C、还原时间为 3 min 时 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -C 样品还原微观结构图

Fig. 8 SEM images of the Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -C sample reduced for 3 min at 1450 °C

域主要是 Cr 和 O 元素,为还未反应的 Cr_2O_3 。此时大部分 Fe_2O_3 和少量 Cr_2O_3 被还原,形成铁碳化物和铬碳化物并分布于未还原的 Cr_2O_3 周围。 Fe_2O_3 被 C 还原为 Fe 并形成铁碳化物和少量合金液相,同时其周围的一些 Cr_2O_3 也被还原,铁和铬的碳化物连接形成疏松区域,此区域与未还原的 Cr_2O_3 接触,然后 Cr_2O_3 在界面处继续被还原。

图 9 所示为 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 不同反应时间段的扫描电镜图片。随着时间的推移,样品的微观面貌从疏松颗粒结构过渡为鳞片状,最终形成致密组织。3 min 时样品中主要是碳化物和少量结块的

Cr_2O_3 及金属铁,6 min 时样品呈鳞片块状,说明先前产生的铁铬碳化物附近的氧化物继续被还原并且集聚,同时更多的合金液相生成, $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}$ 合金也逐渐形核长大,出现现场中所见的球状物质。随着反应进行,样品转变为较致密的合金基体(实验条件下为液相),但是仍有大量凹坑以及深色相,凹坑主要是碳化物和少量未还原的 Cr_2O_3 (见表 1),当还原进行至 15 min 时凹坑以及深色相大量减少,取而代之的是大量 $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}$ 合金液相。从元素分布来看,该合金液相凝固后在浅灰色的基体上(主要是 $\text{Fe}-\text{C}$ 合金,见表 1 中的点 2)分布着 Cr 的碳化物颗粒(点 3 和点 4)。

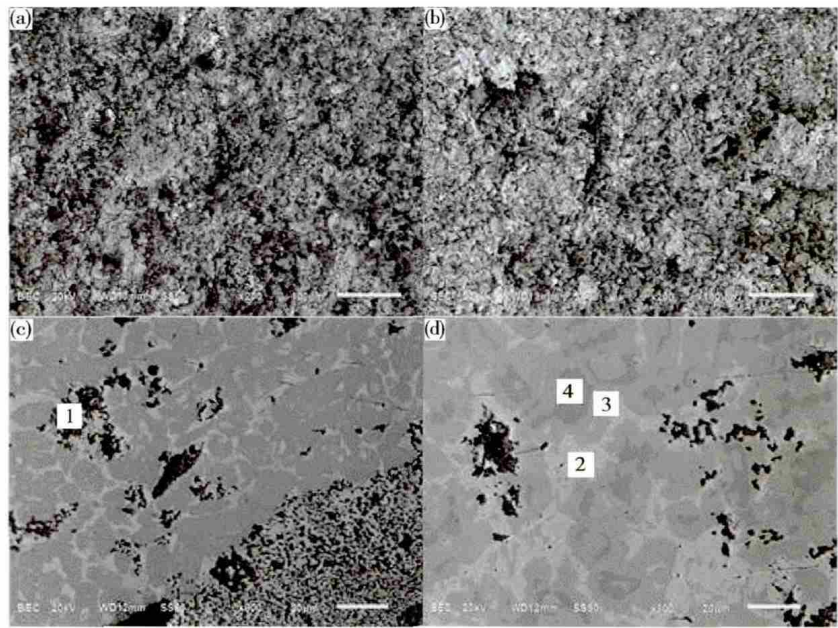


图 9 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 样品不同反应时间的扫描电镜结果。(a) 3 min; (b) 6 min; (c) 10 min; (d) 15 min

Fig. 9 SEM images of the $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ sample at $1450\text{ }^\circ\text{C}$ for different reduction time: (a) 3 min; (b) 6 min; (c) 10 min; (d) 15 min

表 1 图 9 中所列各区域元素的质量分数

Table 1 EDS results of areas marked in Fig. 9 %

元素	区域 1	区域 2	区域 3	区域 4
Fe	26.29	63.56	21.34	13.35
Cr	46.32	24.98	65.96	76.68
C	18.70	11.46	12.70	9.97
O	8.69	—	—	—

$\text{Fe}-\text{Cr}-\text{O}$ 体系在 6 min 时还原接近结束,此时三种样品的还原行为具有极大差异。图 10 所示为 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 下 6 min 时三种样品的扫描电镜图像对比。虽然此时三者宏观上呈粗糙疏松状,但是各个样品的微观差异十分明显: $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 表面呈鳞片块状,且一些致密的低熔点相(合金相)已出现并集聚(如图 10(a)所示); $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 中产生的合金熔体相(图 10(b)中

点 1 和点 2) 将 C 包裹起来,后续反应只能通过合金中溶解碳与氧化物作用以继续进行; $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 中仍以碳化物为主,仅有少量分散的合金相产生,各物质间接触不紧密,不利于还原的进行。

从以上分析可发现, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 中氧化物被还原产生碳化物,样品形成鳞片块状形貌,动力学条件优越,金属铁的产生使样品中有合金液相的形核点,合金中溶解碳进一步还原 Cr_2O_3 使还原率增加并且促使 $\text{Fe}-\text{C}$ 合金向 $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}$ 合金转化; $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 中虽有合金液相产生,但与氧化物接触处合金中碳含量偏低使界面反应速率减慢,还原时间延长; $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 开始阶段没有铁氧化物的还原来增强体系的反应活性,致使碳化物偏多,大量碳消耗于碳化物形成过程而未溶于合金液相中,参与还原的碳浓度不足使还原速率偏慢,因此最终还原度较低。

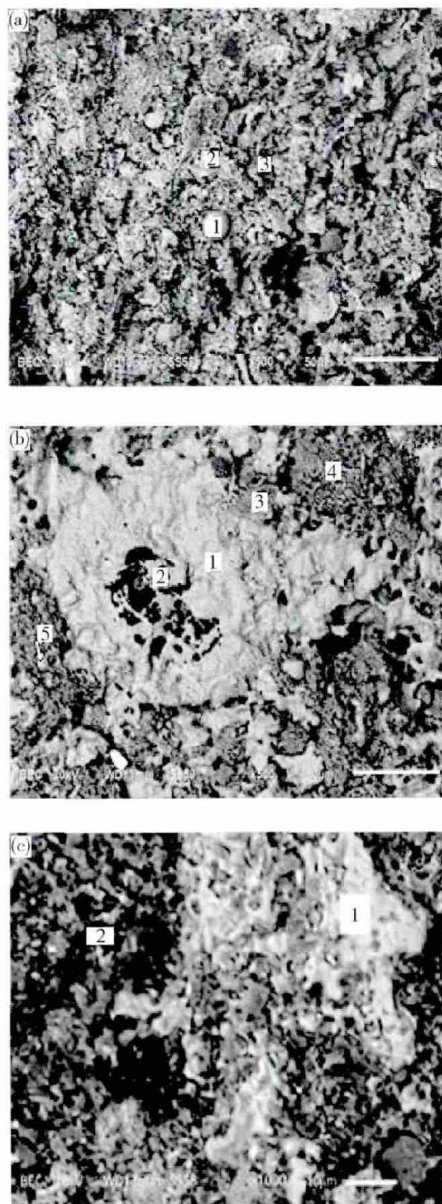


图 10 $t = 6$ min 时三个体系的扫描电镜结果. (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{C}$; (b) $\text{FeCr}_2\text{O}_4 - \text{C}$; (c) $\text{Fe} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{C}$
Fig. 10 SEM images of products of samples reduced for 6 min: (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{C}$; (b) $\text{FeCr}_2\text{O}_4 - \text{C}$; (c) $\text{Fe} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{C}$

2.3 动力学参数确定

从不同反应时间段的扫描电镜分析结果可知 Fe—Cr—O 体系还原过程的反应速率与温度和接触界面上反应物的浓度有关,因此推断界面反应决定了体系还原的快慢,其可能是反应的限制环节.

采用反应动力学模型^[17]对还原结束之前的数据进行拟合,发现三种样品的实验数据均极好的满足 $-\ln(1-\alpha) = k \cdot t$ 关系(见图 11),其中散点为采用实验数据所绘曲线,实线为拟合线.说明 Fe—Cr—O 体系反应的限制环节是界面反应,速率与界面面积变化无关,其速率方程为 $F(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$.这一结果也印证了前文关于界面反应是控速环节的推断.

利用阿累尼乌斯公式计算还原过程的表观活

位置	质量分数/%			
	Fe	Cr	O	C
1	68.79	22.62	1.90	6.69
2	35.79	48.56	6.11	9.54
3	28.49	48.47	5.58	17.45

位置	质量分数/%			
	Fe	Cr	O	C
1	55.89	32.74	2.30	9.07
2	61.36	25.01	2.41	11.22
3	10.16	70.25	14.23	5.36
4	12.04	69.11	18.85	—
5	41.51	44.35	4.70	9.45

位置	质量分数/%			
	Fe	Cr	O	C
1	44.28	53.18	2.54	—
2	12.95	54.50	5.71	26.84

化能:

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

式中: K_0 为频率因子; E_a 为表观活化能; R 为摩尔气体常数; T 为温度, K.

根据上述公式绘制 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系曲线如图 12 所示,不同样品的还原速率受温度影响的大小趋势为 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C} > \text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C} > \text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$,同时得到 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 和 $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 三种样品碳还原过程的表观活化能分别为 142.90、128.90 和 111.84 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

魏文洁等^[15]得到 FeCr_2O_4 的碳还原过程活化能为 108.73 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Takamitsu 等^[18]发现 Cr_2O_3 粉末与溶于铁中的碳反应的活化能为 180 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,且反应过

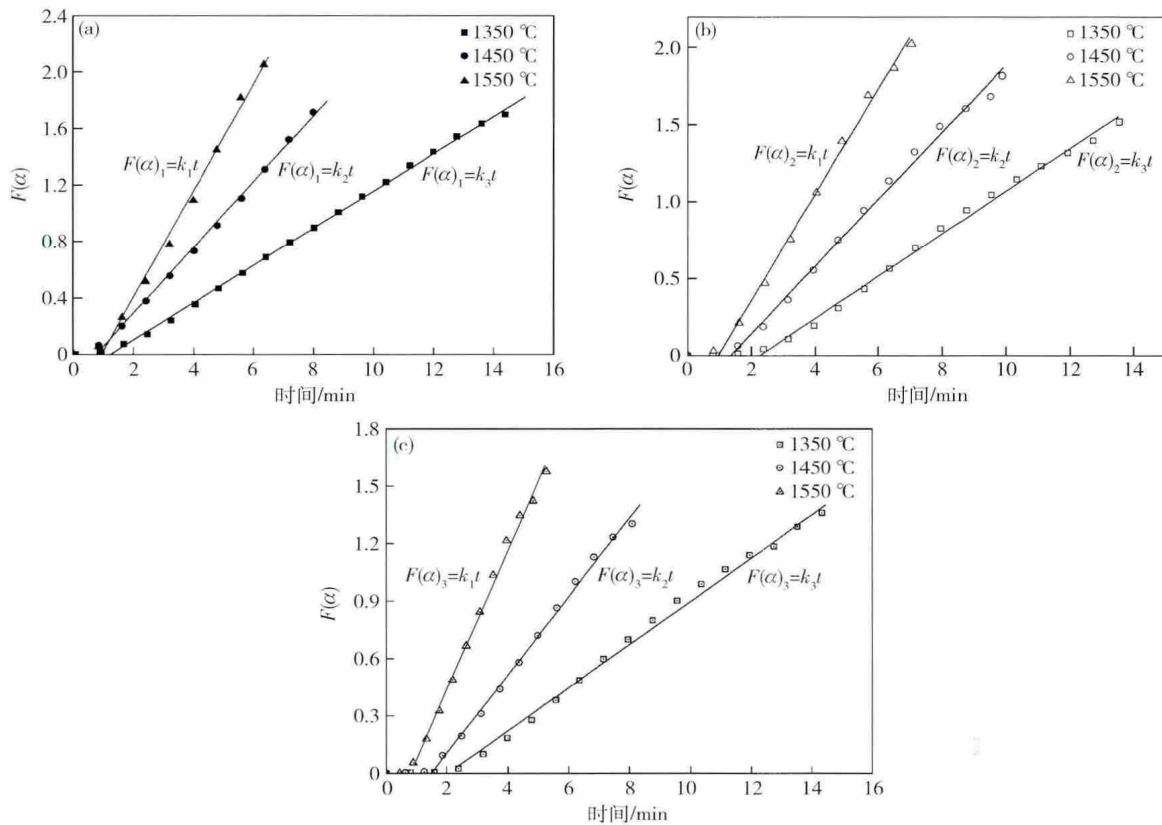


图 11 三种样品不同温度下拟合结果. (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$; (b) $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$; (c) $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$

Fig. 11 Fitted results of samples at different temperatures: (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$; (b) $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$; (c) $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$

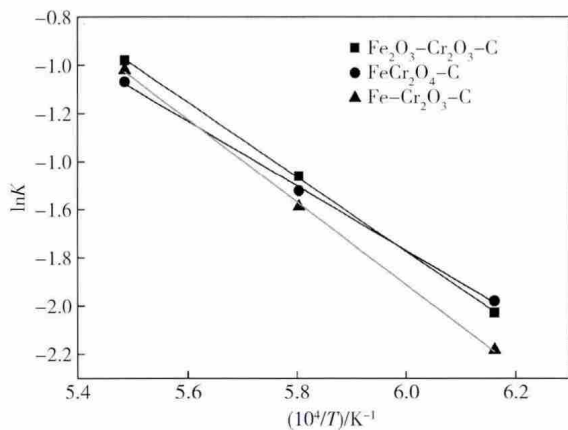


图 12 三种样品 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 12 Plots of $\ln K$ and $1/T$ for the three samples

程都受控于界面反应. $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 样品需要高的能量激发还原反应, 缺少活性 Fe 更使还原过程延滞, 还原速率的提高主要依赖于升高温度; $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 样品的表观活化能虽高于 $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 样品, 但是还原开始后, Fe_2O_3 比 FeCr_2O_4 更容易被还原生成金属 Fe^[13]. $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 样品在产物 Fe 促进下还原速率更快, 最终还原度也更高. 总的来看, 对 Cr_2O_3 还原的促进作用上, 自由态的铁氧化物 > 结合态的铁氧化

物 > 金属铁.

3 结论

(1) 碳还原 Fe-Cr-O 体系还原率均随温度升高而升高, 相同温度时最终还原度及还原速率均呈现 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C} > \text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C} > \text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 的趋势, 温度变化对 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 最终还原度的影响比其余两种样品更显著. 样品尺寸和制样压力对还原过程也有一定影响.

(2) X 射线衍射和扫描电子显微镜结果显示, Fe-Cr-O 体系的还原过程均经历了氧化物→碳化物→合金的过程. $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 和 $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 均有一定量的合金液相产生, 但前者生成合金液相较早, 液相中溶解碳使 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 还原更充分, 最终还原度也更高; $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 中大量碳消耗于碳化物生成反应, 溶解于合金液相中的碳偏少, 最终还原度较低.

(3) Fe-Cr-O 体系的碳还原反应速率与界面上反应物浓度有关, 界面反应是限制性环节, 速率方程为 $-\ln(1-\alpha) = k \cdot t$. $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4-\text{C}$ 和 $\text{Fe}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ 的表观活化能分别为 128.90、111.84 和 142.90 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

参 考 文 献

- [1] Zhang H W, Hong X. An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries. *Resour Conserv Recycl*, 2011, 55 (8): 745
- [2] Ma G J, Fan W, Xu Z H, et al. Distribution behavior of chromium and other elements in the stainless steel plant dust. *Chin J Process Eng*, 2010, 10(Suppl 1): 68
(马国军, 范巍, 徐之浩, 等. 不锈钢厂烟尘中铬及其他元素的分布规律. 过程工程学报, 2010, 10(增刊1): 68)
- [3] Shen H, Forssberg E. An overview of recovery of metals from slags. *Waste Manage*, 2003, 23(10): 933
- [4] Wei F R, Zhang Y L, Wei W J. Chemical composition of dust from stainless steel smelting and existing forms of Cr and Ni. *Chin J Process Eng*, 2011, 11(5): 786
(魏芬绒, 张延玲, 魏文洁, 等. 不锈钢粉尘化学组成及其Cr、Ni存在形态. 过程工程学报, 2011, 11(5): 786)
- [5] Ma G J, Xue Z L, Cheng C G. Characteristics and treatment technologies of solid wastes in the ferrochromium plant. *Ferroalloys*, 2009(2): 40
(马国军, 薛正良, 程常桂. 铬铁合金厂固体废弃物的特性及处理技术. 铁合金, 2009(2): 40)
- [6] Khedr M H. Isothermal reduction kinetics of Fe_2O_3 mixed with 1–10% Cr_2O_3 at 1173–1473 K. *ISIJ Int*, 2000, 40(4): 309
- [7] Chakraborty D, Ranganathan S, Sinha S N. Investigations on the carbothermic reduction of chromite ores. *Metall Mater Trans B*, 2005, 36(4): 437
- [8] Peng B, Song H C, Wang J, et al. Reduction process of Cr_2O_3 / carbon pellets. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2005, 36(4): 571
(彭兵, 宋海琛, 王佳, 等. Cr_2O_3 含碳球团的还原过程. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(4): 571)
- [9] Xu R J, Ni R M. Reduction kinetics of chromite pellet with carbon. *J Iron Steel Res*, 1995, 7(5): 1
(徐荣军, 倪瑞明. 含碳铬矿球团还原动力学的研究. 钢铁研究学报, 1995, 7(5): 1)
- [10] Deng C H, Zhu Y G, Feng Q M, et al. Experimental research on low and high intensity magnetic separations of chromite ore with high iron content. *Min Metall Eng*, 2010, 30(2): 44
(邓传宏, 朱阳戈, 冯其明, 等. 弱磁-强磁工艺选别高铁铬铁矿的试验研究. 矿冶工程, 2010, 30(2): 44)
- [11] Wei F R. *Fundamentals on the Recycling of Cr from Stainless Steel Dust* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2011
(魏芬绒. 不锈钢粉尘中Cr资源回收利用的基础研究[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2011)
- [12] Soykan O, Eric R H, King R P. Kinetics of the reduction of bushveld complex chromite ore at 1416 °C. *Metall Trans B*, 1991, 22(6): 801
- [13] Liu Y, Zhang Y L, Wei W J. Morphology of products from the carbon reduction of Fe–Cr–O systems. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2014, 36(2): 167
(刘洋, 张延玲, 魏文洁. Fe–Cr–O体系碳还原产物的形态. 北京科技大学学报, 2014, 36(2): 167)
- [14] Görnerup M, Lahiri A K. Reduction of electric arc furnace slags in stainless steelmaking: Part 1. Observations. *Ironmaking Steelmaking*, 1998, 25(4): 322
- [15] Wei W J, Zhang Y L, Liu Y. Isothermal reduction kinetics of synthetic FeCr_2O_4 with graphite // *Metallurgical Reaction Engineering meeting 16th*. Tangshan, 2012: 411
(魏文洁, 张延玲, 刘洋. 碳还原合成 FeCr_2O_4 的等温过程动力学//第十六届冶金反应工程学术会议. 唐山, 2012: 411)
- [16] Mori T, Yang J, Kuwabara M. Mechanism of carbothermic reduction of chromium oxide. *ISIJ Int*, 2007, 47(10): 1387
- [17] Li W C. *The Physical Chemistry of Metallurgy and Materials*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001
(李文超. 冶金与材料物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2001)
- [18] Takamitsu N, Sun H P, Kunihiro N, et al. Reduction rate of Cr_2O_3 in a solid powder state and in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ slags by Fe–C–Si melts. *ISIJ Int*, 2001, 41(9): 915