第十五届国际铁合金大会论文之五

南非铬矿用硬硼钙石作熔剂

M.W. 艾维, I.J. 赫尔登赫伊斯, M.B. 斯特凡, and M.马西岶
Mintek，兰德堡，南非

摘要——南非铬矿分别使用含有 SiO_2 和 CaO 的熔剂进行熔炼。使用 SiO_2 的目的是降低铬矿的高熔点，添加 CaO 确保冶炼成渣时的流动性，以利渣铁分离和出炉。硬硼钙石是一种硼酸盐矿，原产于土耳其，理想的名义成分为 $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$。$B_2O_3$ 易于助熔铬矿，少量的这种化合物可以起到与用 SiO_2 降低熔点时相同的作用。除此之外，硬硼钙石还含有 CaO，有助于改善炉渣流动性。

Mintek 开展了为期 18 个月的实验室规模冶炼试验。该项工作含盖了对多种含硼原料替代常规传统熔剂的评估。本文将实验室试验和模拟工作结果予以介绍。

关键词：铬矿，冶炼，铬铁，硬硼钙石，硼，能源

前言

Boflux 项目是 Mintek 和其他两个合作伙伴为响应 2014 年欧洲原材料可持续供应的第二次 ERA-MIN 联合呼吁而设立的。当时，铬矿和硼酸盐矿都在 2014 年欧盟关键原材料清单上。这份文件中，引用了南非拥有世界上 80%的铬矿资源，而土耳其拥有世界上 98%的硼酸盐矿。

该项目是基于与常规熔剂相比，在铬矿冶炼过程中，使用硼酸盐矿作为熔剂可以有多方面的工艺改善的假设。预计设想的改善包括降低杂质含量（提高铬品级）、降低冶炼温度、减少熔剂消耗、降低渣铁比和电耗。此外，哈萨克斯坦在硅铁和硅铬生产方面也开展了类似的实验室和工业规模的研究（艾克拜尔，金姆，A.S.，伊玛兹，伊兹密而和卓克夫，2013 年）。这促使人们从基础研究和实验室规模的研究入手，对南非铬矿冶炼是否能产生类似的效果进行研究，这些研究可作为进一步工作的指导方针。

本文中，以讨论铬矿常规熔剂在南非的应用情况为背景，接着是使用硼酸盐矿，特别是硬硼钙石为熔剂熔炼的原理。再后面是 Mintek 实验室的常规熔剂与硼酸盐矿试验结果对比。

南非铬矿的常规冶炼

南非铬矿资源和冶炼操作

南非（SA）铬矿主要来源于布什维尔德杂岩体。从广义上讲，开采杂岩体中 MG1，MG2 和 LG6 矿层用于铬铁冶炼用原料，而 UG2 层作为铂族金属（PGM）矿源开采。正如 14 年前预测的那样，UG2 矿石加工后 “废弃”的矿成为铬铁生产企业宝贵的原料（克莱默，巴松，纳尔逊，2004 年）。

铬矿成分变化很大，对每一种矿或精矿的综合概述超出了本文的范围。表 1 给出了一些南非铬矿典型的成分（赫尔登赫伊斯，2013 年）。

表 1：南非铬矿典型成分（所列为主要成分，质量百分比）
（赫尔登赫伊斯，2013 年）

来源	Cr_2O_3	FeO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	铬铁比
南非 LG6	46.6	25.0	10.8	15.1	0.6	1.6

南非 UG2	42.6	27.4	9.3	14.9	1.2	1.4
南非 MG	42.9	28.5	8.8	15.7	3.0	1.3

必须指出的是，表 1 中所列矿石只是行业中所用矿石的几个例子。一些冶炼操作依赖其他各种来源铬矿，它们在 Cr_2O_3, 铬铁比以及脉石含量方面都存在差异。

将南非铬矿和精矿混合以达到铬铁比足够高的原料以生产“炉料级铬铁”，一种专门等级的高碳铬铁。炉料级铬铁含铬 50-53%，含碳 6-8%，含硅 4-6%，其余是铁和其他少量杂质（如硫、磷等）（佳斯克，2013 年）。

南非并非所有铬铁都采用矿热炉工艺生产，其中有 8-10%的铬铁产品（如等离子铬，一种低碳铬铁）使用直流电炉技术生产。

电炉类型，冶炼温度及炉渣化学成分都是影响铬矿中铬回收率的因素，从而影响最终产品质量。矿石中的铬铁比很大程度上决定了给定电炉中生产产品的铬含量。表 2 给出了各种电炉铬回收率的典型数据（佳斯克，2013 年）。表中也给出了冶炼时所需电能（kWh/t 铬铁产品）。

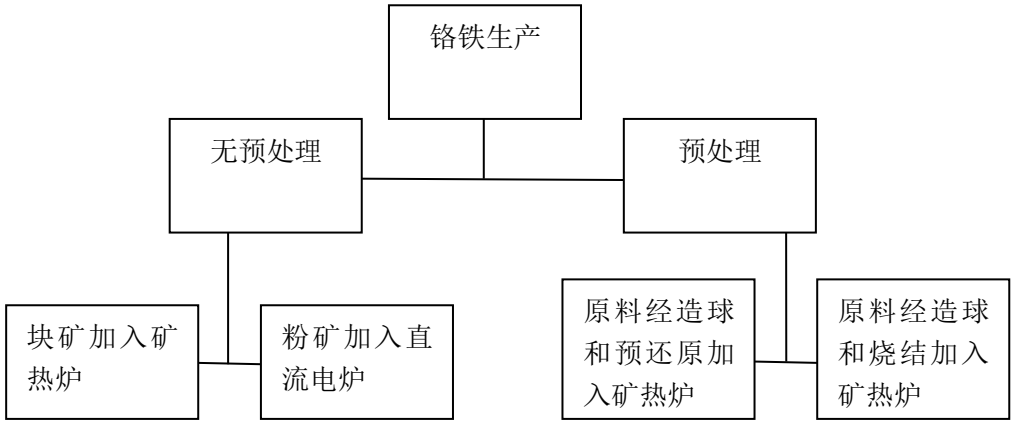
表 2：使用不同电炉生产铬铁的铬回收率及电耗，
部分数据来自（佳斯克，2013 年）和个人与生产企业的交流

电炉类型	铬回收率	单位电耗*（kWh/t）
敞口交流电炉（无原料筛分）	70-75%	4000-4300
封闭交流电炉（采用球团和预热）	83-88%	3100-3400
封闭交流电炉采用预还原	88-92%	2400**
封闭直流电炉	88-92%	3850-4200

*电耗，不包括回转窑内燃料燃烧所需能量

铬矿加入矿热炉前通常先造球然后再采用预还原或者烧结处理。南非铬铁生产大致流程如下图所示。值得注意的是，以块矿为主入炉对于大多数生产企业而言已不常见。

图 1：南非铬铁生产分类



常规铬铁生产熔炼基本原理概述

铬矿含有复杂的尖晶石矿物和辉石混合物。铬矿中大部分铬和铁以$(Fe,Mg)(Cr,Al)_2O_4$尖晶石的形式存在。尖晶石结构示意图如图 2 所示。一旦矿石经过选矿厂加工处理，留下的矿

石或精矿含有高达 95%的尖晶石。

如果一个人将一种矿石成分表示为理想的尖晶石矿混合物，例如，LG6 型矿石成分可以重新计算为约 21.3% $MgAl_2O_4$, 23.3% $MgCr_2O_4$, 42.2% $FeCr_2O_4$, 12.6% Fe_3O_4 和 0.6% SiO_2。

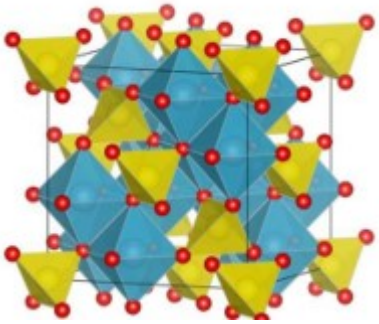


图 2：复杂尖晶石相图示 (crystallography365.wordpress.com).
通常，尖晶石= AB_2O_4. 黄色四面体= “A”, 蓝色八面体= “B”, 红色=氧离子

冶炼的目的是将尖晶石相 $MgCr_2O_4$ 和 $FeCr_2O_4$ 中的大部分 Cr_2O_3 还原成 Cr，并将其与形成渣相的主要脉石-MgO, Al_2O_3 and SiO_2 分离。

在电炉的不同区域，铬尖晶石的还原既有直接还原也有间接还原发生，该过程复杂，在海耶斯 2004 年所做的工作中有很好的描述。用碳还原铬尖晶石中铬和铁氧化物的简化总反应是：

$$FeCr_2O_4 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO \quad (1)$$
$$MgCr_2O_4 + 3C = MgO + 2Cr + 3CO \quad (2)$$

还有一个副反应，由于冶炼温度在 1700°C 到 1750°C 之间，部分 SiO_2 被还原成 Si，溶解在合金中：

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO \quad (3)$$

在通常高于 1650° C 的冶炼温度下，矿石中 Fe^{2+}和 Fe^{3+}将不可避免地会被还原，因而最终的 FeCr 产品被铁稀释了。产品被进一步稀释是还原剂中的少量氧化铁的还原以及矿石、还原剂和熔剂中的 SiO_2 还原为 Si。

尖晶石的性质使得从结构中去除氧会导致电荷不平衡，其通过阳离子迁移到还原反应产生的空位而恢复。例如，当 Cr^{3+}还原成 Cr^{2+}离子迁移到矿石颗粒的外部时，被 Al^{3+}取代。反过来，例如，结构中会形成稳定的 $MgAl_2O_4$，需要熔化以加速渣铁分离。该机理在海耶斯 2004 年的中有很好的描述。

为降低脉石熔点（液相线温度），以硅石熔剂的形式向电炉中加入 SiO_2，溶解 $MgAl_2O_4$ 尖晶石并稀释其他脉石相，即 SiO_2、CaO 等等。

从等温投影 SiO_2-MgO-Al_2O_3 相图可以明显看出 1650°C 时（图 3）典型的南非矿中的脉石并未完全熔化。MG，LG6 和 UG2 矿中脉石组分的熔点都是在 2000 °C 左右，分别是 2014°C、1987°C 和 2008°C。即使加入少量的 SiO_2 熔剂也会明显降低熔点至 1650 和 1750°C 之间，但这样渣中含有 35-40% SiO_2，并且十分黏稠。

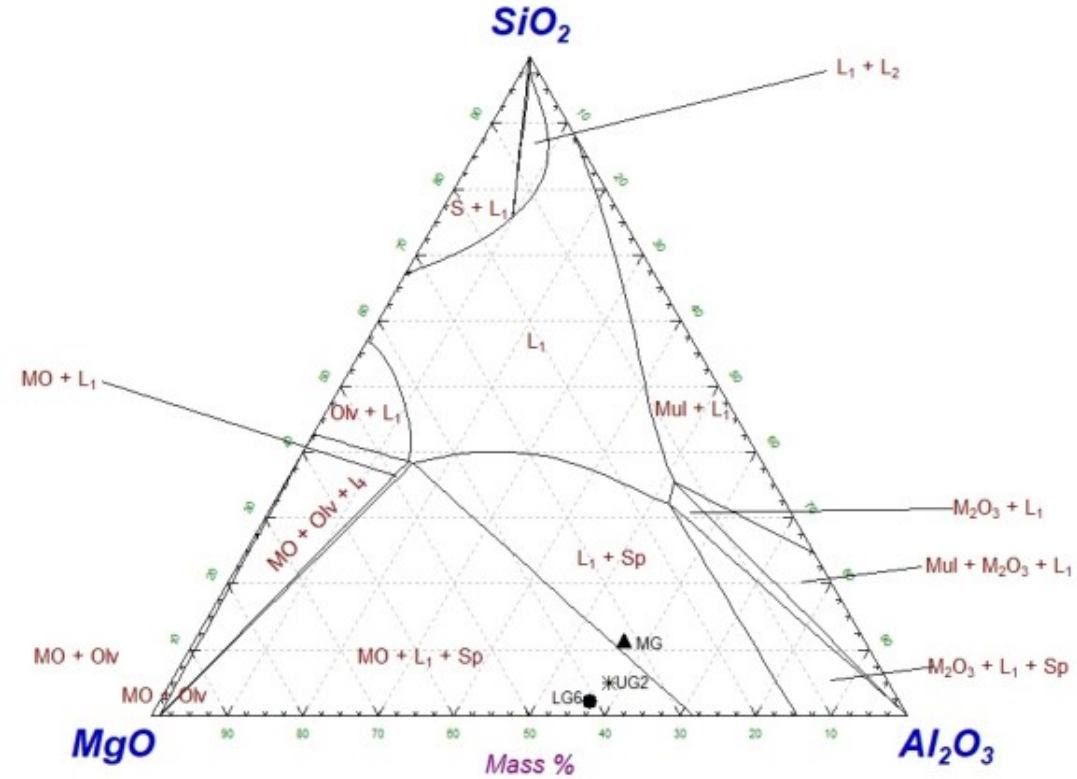


图 3：1650°C 时 SiO_2-MgO-Al_2O_3 系等温投影

（本图采用 FactSage 7.1 绘制，Sp=尖晶石, MO=一氧化物(MgO), S=SiO_2 , M_2O_3=刚玉, L=液态, Olv=橄榄石）

添加碱性氧化物 CaO 降低渣的黏稠度。在诸多操作中，CaO 含量保持在 10-15%之间可以确保出铁时炉渣有足够的流动性。

除出铁外，炉渣流动性极为重要，因为它决定了合金液滴通过炉渣的沉降速度。除物理分离之外，已知高 CaO/SiO_2 比的炉渣可以从炉渣中更好地回收铬（霍拉岫和肖，2004 年）。此外，渣中 CaO 含量越高，SiO_2 活度就越低，从而使合金中 Si 含量比低 CaO 炉渣的要低。

从某种程度上说，与直觉相反，向渣中添加 CaO 确实会导致液相线温度略有升高，但 CaO 对炉渣黏度的影响大于南非铬矿冶炼渣液相线温度的升高（琼斯和艾维，2016 年）

南非冶炼厂电炉的冶炼温度通常是在 1700°C 至 1750°C 之间，接近于炉渣液相线温度。这并非偶然，因此在为特定的矿石混合物选择正确的造渣制度方面付出了巨大的努力。炉渣成分经过精心设计，其液相线温度比合金液相线温度高出 100-150°C（琼斯和艾维，2016 年），合金在 1520 至 1580°C 间熔化。

硬硼钙石作为铬铁生产的可能熔剂

作为替代 SiO_2 熔剂和 CaO 调渣剂，硼酸盐矿被推荐用于铬矿冶炼。硬硼钙石分子式接近 $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$，纯硬硼钙石在约 400°C 以上温度下释放结晶水，留下的只是 CaO 和 B_2O_3，后者在近 930°C 时熔化。然而，硬硼钙石中也含有一些杂质，如 S, SiO_2, Al_2O_3 和 MgO。

B_2O_3 对铬矿中脉石(MgO 和 Al_2O_3)是一种强熔剂，如果考虑到图 4，这点很明显。

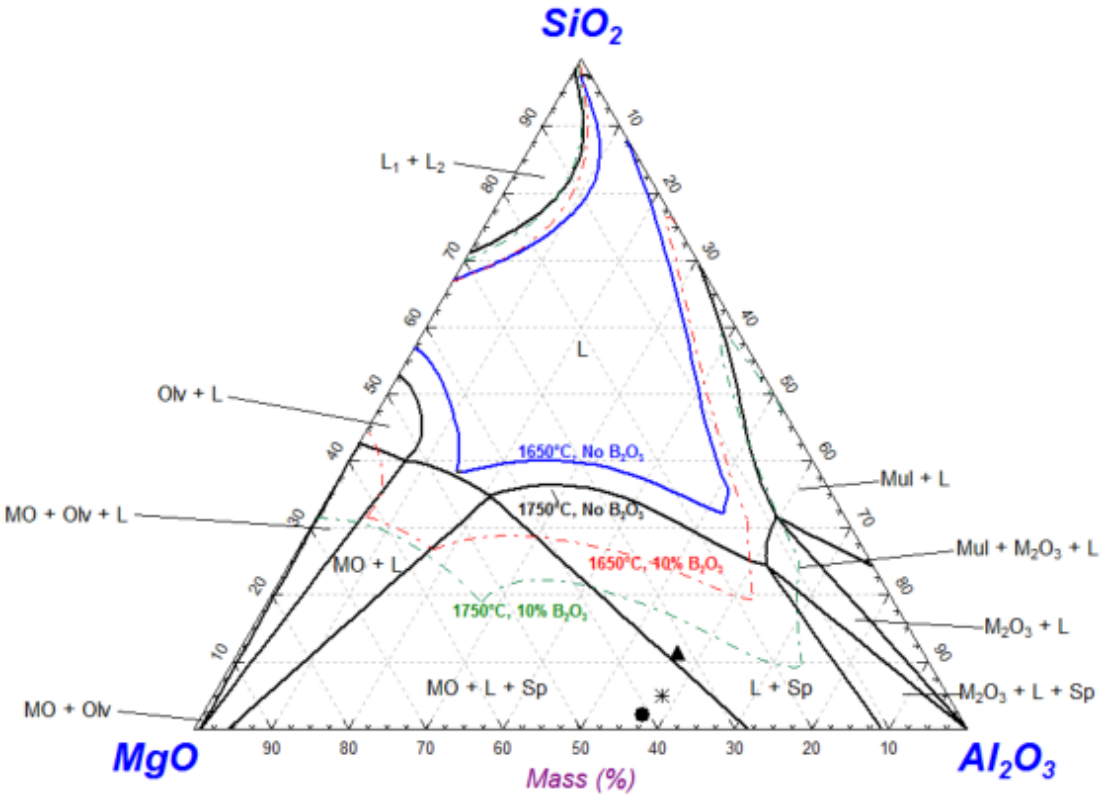


图 4：SiO_2-MgO-Al_2O_3-B_2O_3 系在 1650 和 1750 °C 时的交线投影图
（本图采用 FactSage 7.1 绘制，符号含义与图 3 相同）

图 4 是使用 FactSage 7.1 和熔融氧化物的 FTOxid 数据库计算得出的。粗黑线是在 1750°C 下对未添加任何 B_2O_3 的铬铁矿脉石混合物的等温投影线。与 1650°C（蓝线）液相线区域相比，在典型的炉子冶炼温度下，降低脉石熔点所需的 SiO_2 明显减少。除 SiO_2 含量较低外，炉渣在 1750°C 时的黏度（通常为 1.5 泊）明显低于 1650°C 时的。

然而，图 4 中显而易见的是，SiO_2-MgO-Al_2O_3 系只有 10% B_2O_3 会导致在 1650° C 和 1750° C 下呈现出更大的液相线区域，如图中虚线所示。事实上，在低至 10%B_2O_3 下，1650°C 时的液相线区域甚至比无 $B_2O_3$1750°C 时的液相线区域更大。

举一个简单例子，假定用典型的 LG6 矿石的脉石混合成分（见表 1）。向脉石中分别添加纯 CaO, SiO_2, B_2O_3 或者纯硬硼钙石(2CaO.3B_2O_3 .5H_2 O)后计算的效果如图 5 所示。

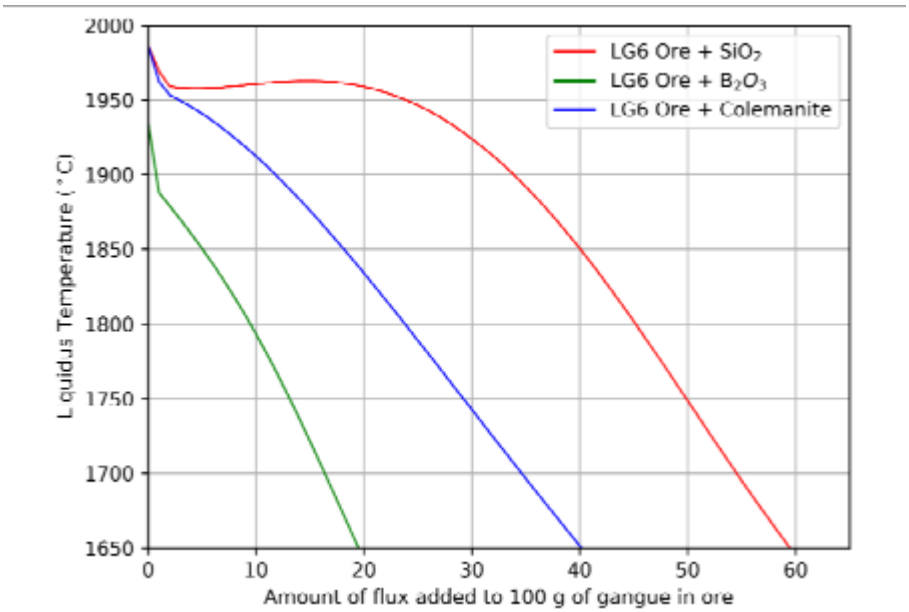


图 5：熔剂对初始成分：57% Al_2O_3, 41% MgO 和 2% SiO_2 的矿中脉石混合物熔点的影响

如图 5 所示，要达到约 1650°C 的液相线温度，B_2O_3 的需求量仅为 SiO_2 需求量的三分之一。有趣的是，硬硼钙石的需求量介于纯 SiO_2 和 B_2O_3 之间这并不意外。这是因为硬硼钙石中也含有 CaO，从而提高了 MgO-Al_2O_3-SiO_2 混合物熔点。但是，CaO 组分有助于降低炉渣黏度（见图 6）。

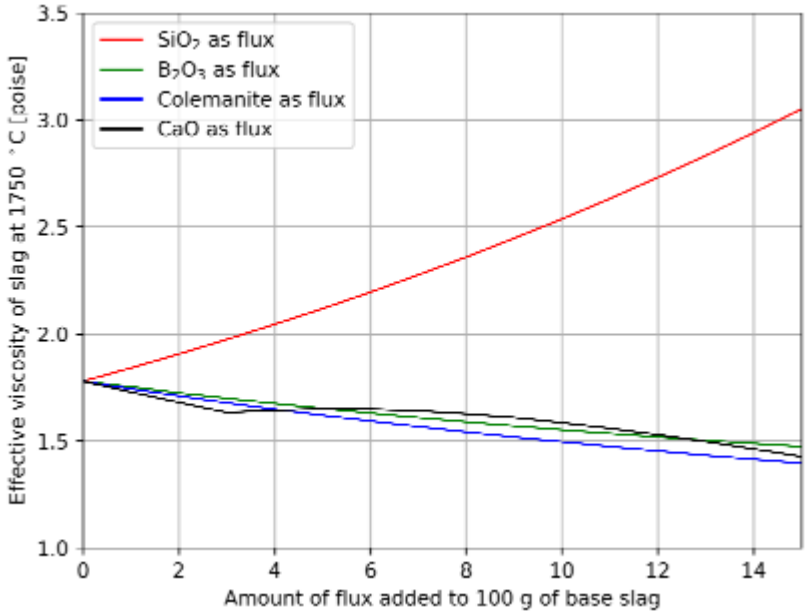


图 6：不同熔剂对基于 LG6 脉石的铬矿冶炼渣黏度的影响（使用 FactSage 7.1 计算）

然而，使用硬硼钙石熔剂冶炼铬矿还有一注意事项。不像 SiO_2，在冶炼过程中，其与 Cr_2O_3 和 FeO_x 相比，在热力学上更难被碳还原，而 B_2O_3 几乎与渣中 Cr_2O_3 和 CrO 一样易于还原，如修正的埃林厄姆-理查森图（图 7）所示。

实线代表的是单位活度下所有化合物的反应 $M+O_2=MO_2$，对应的虚线表示在非标活度下的同一反应。活度值的范围基于文中后述的热力学模拟(M = Cr, Si, B 和 C)。还有重要的

一点是，在更高温度下，B_2O_3 还原为挥发性 B_2O_2 气体也是可能的，尽管这在图中并未出现，也没有出现涉及到硼化物、碳化物或者碳硼化物的任何反应。然而，简言之，从图中可以明显看出 CrO, Cr_2O_3, SiO_2 和 B_2O_3 都在争夺 C（未包括 FeOx）。

除污染成品外，B_2O_3 还原将消耗过量的还原剂，并将 B_2O_3 从渣中去除，降低其助熔效果。

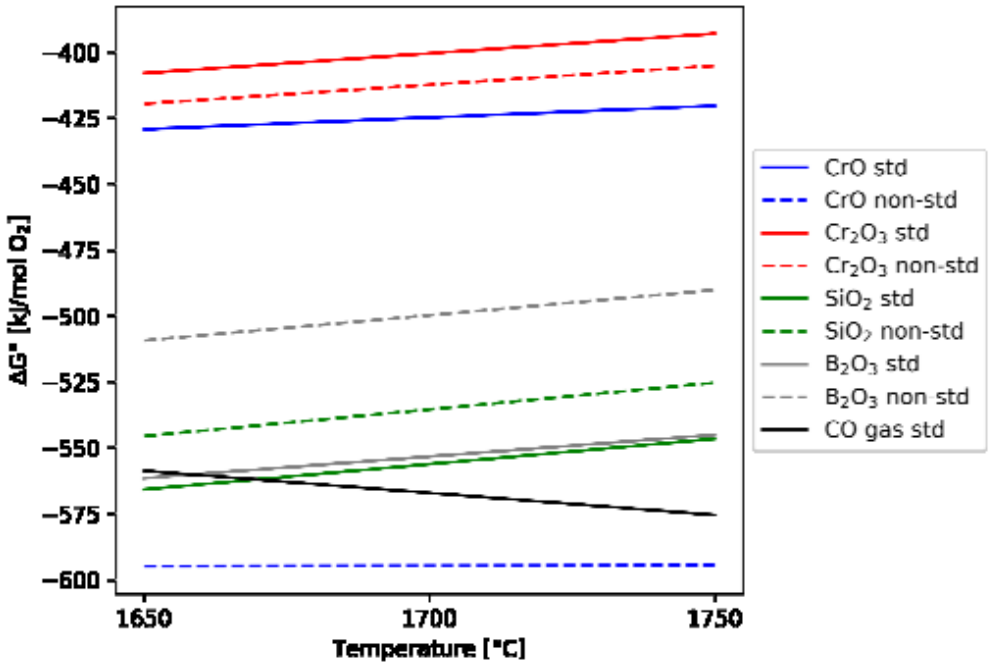


图 7：各种化合物与 1 摩尔 O_2 反应的自由能变化

硬硼钙石作为熔剂的潜在影响

预计使用硬硼钙石熔剂将降低冶炼所需能量，因其会将冶炼温度降低至 1650°C，降低合金中 Si 含量（通常是 4-6%），从而会提高合金 Cr 含量，减少渣量，实现增产。此外，因为炉渣潜在黏度低，还可以减少渣中夹带合金的损失。但要求使用硬硼钙石作为熔剂的潜在效益必须始终能抵消其成本的增加。

铬矿冶炼电耗和生产成本

由于印度、哈萨克斯坦、芬兰、中国和土耳其等其他国家在过去三年中都增加了铬铁产量，南非铬铁年产量已从 2014 年的约 377.4 万吨下降到 359.6 万吨。其中最大的问题是南非高昂的电力成本。过去十年里南非电价几乎翻了两番（帕里泽，2017 年）。

南非铬铁直接现金生产成本包含三大主要项：电力、铬矿和还原剂。所有其他成本（人工、维修、电极糊、熔剂等）占成本的比例相对较小（15%）。

表 3：2016 年南非铬铁生产成本（帕里泽，2017 年）

		百分比（%）
汇率，兰特/美元	14.71	
铬铁含铬量	49.6	
可变成本	成本（美分/每磅铬）	
原材料		
铬矿	13.87	29.1
还原剂	7.31	15.3
其他[1]（熔剂，电极糊）	1.46	3.1
电	18.15	38.1
辅材及操作开支	1.69	3.5
半固定成本		
人工费	3.51	7.4
管理及维修费	1.71	3.5
直接现金生产成本合计	47.69	

[1] 出厂价

很明显，南非铬铁生产最大运营成本项是电力——2016 年占总生产成本的 38.1%，令人震惊。熔剂和电极糊仅占成本的 3.1%，但熔剂在降低冶炼电耗上可发挥重要的作用。

林达伦（2015）对铬铁电炉电耗平衡进行了深入的评估。在他们工作中（以及 Mintek 的类似计算中），已经确定炉内消耗的大部分电能（约占总电耗的 75%）发生在温度高于 1200°C 以上区域，其中铬矿还原和脉石及金属的熔化都发生在焦炭层里面。

特别重要的是不同参数对电炉整体电耗产生的影响。表 4 中列举一些。

表 4：矿热炉生产铬铁时节约的电耗（改编自林达伦，2015 年）

参数	冶炼电耗节约
炉渣温度降低 100°C	～60kWh/t
预热原料温度升高 100°C	～76kWh/t
降低渣中未溶解铬矿（Cr_2O_3 降低 5%）	～122kWh/t
原料烘干，水分由 5%将至 2%	～81kWh/t
合金中硅含量降低 2%	～72kWh/t

相对整体冶炼电耗 3.5-4.0 MWh/t，单项节省的电耗看似不多，但如果能将这些加合起来便实现了可观的节约。

热动力模型和参数空间研究

热力学模型的建立有助于指导本项目的试验工作。模拟使用 FactSage™ 7.1（巴莱，2016 年）完成。数据库采用 FTOxid（用于氧化物溶液，包括炉渣），SGTE（用于生成的合金相）和 FactPS（用于气体，纯氧化物和纯元素）。模型采用 ChemAppForPy API (0.1.4 版本)通过 ChemApp v 6.4.5 建立。ChemApp 是一个自由能最小化模块，也是 FactSage 模块“平衡”的

主干，因此这两个模块可以互换使用，因为它们会产生相同的结果。自由能最小化是一种用于在特定条件下（在这里指温度和压力），将系统中总吉布斯自由能最小化，以确定多种物质组合成份的方法。使用热力学模型时考虑了几千种排列组合。

熔剂理想情况为：

- 冶炼温度降低到 1650°C 或以下。
- 全部脉石矿（主要是 $MgAl_2O_4$ 尖晶石）都被溶解。
- 合金产品不被污染（至少不比正常多）。
- 炉渣黏度尽可能低。
- 冶炼电耗尽可能低。

以加入的还原剂和熔剂的量作为变量，在不同的冶炼温度下进行了模拟。下面介绍模拟结果的一个子集示例。文中所举例子是针对一种冶金级铬矿，采用高品位硬硼钙石熔剂和无烟煤。模拟用的特定温度是 1650°C。本报告的实验一节中列出了矿石详细的实际成分。

需要注意的是电耗是基于炉渣、合金和炉气在同一温度来计算的。对于实际运行而言，这并不真实，但可以在所考虑的不同情况下进行相对一致的比较。

三维图中的每根细条用作一个离散模拟。首先，冶炼中所需电耗如图 8 (a)所示。正如预期的那样，随着更多熔剂的使用，熔炼电耗也会增加。值得注意的是，本文后面将与常规冶炼例子加以对比。

图 8（b）中显示了未溶解的尖晶石。如期所料，硬硼钙石的用量较高会导致时在还原剂用量较低时，降低未溶解的尖晶石量。还原剂的最少量是用化学计量计算出矿石中全部铬及氧化铁还原的碳需求量，最大量是比化学计量计算量高 50%。值得注意的是，当硬硼钙石用量较低时，未溶解尖晶石量最初随着还原剂量增加而下降，随后再次增加。这归因于碳还原 B_2O_3，使得熔剂无法溶解尖晶石。这进一步证据是合金中铬和硼的回收率，如图 8（d）和（f）所示。

因此，需要仔细控制还原剂量、熔剂量和温度的平衡。这与使用普通熔剂(SiO_2 和 CaO)的控制原理是一样的，但当使用硼酸盐矿时，需要更加注意。

除了产品的硼污染之外，如果碳和熔剂加入量不平衡，同样也会出现渣中夹带合金损失。虽然在这种情况下，不是全部都损失（见图 8(h)）。尽管渣中 B_2O_3 含量较低，但在几乎所有情况下，随硬硼钙石加入炉的 CaO 有助于降低炉渣黏度。

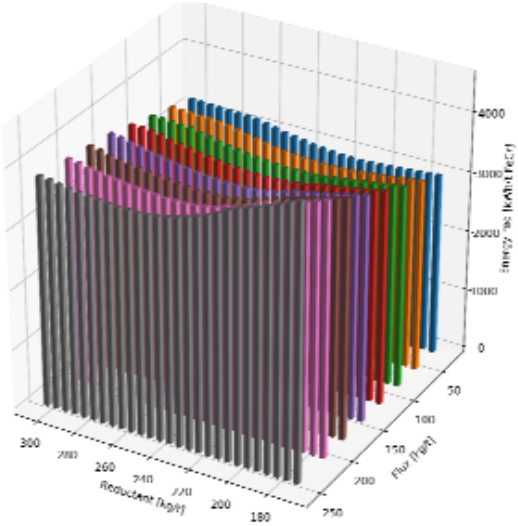


图 8(a)电耗

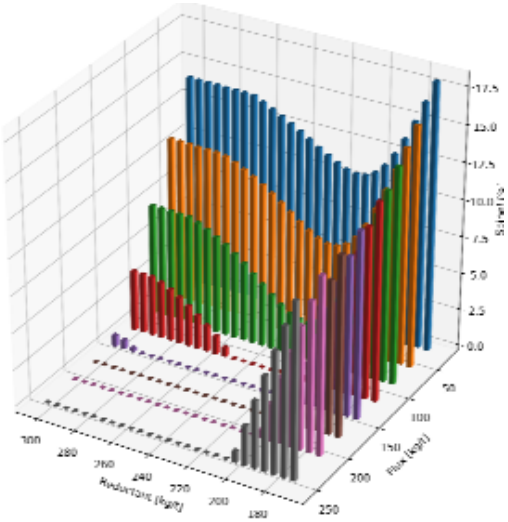


图 8 (b)未溶解尖晶石

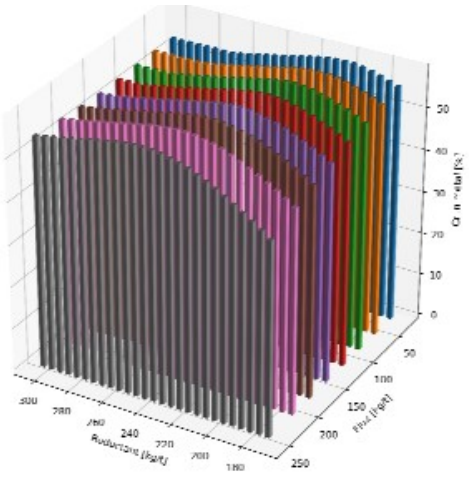


图 8 (c)合金中铬

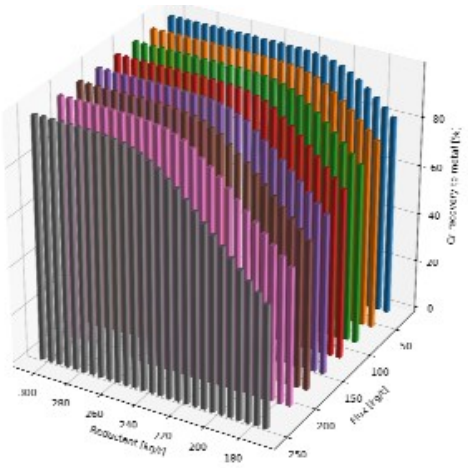


图 8（d）铬回收率

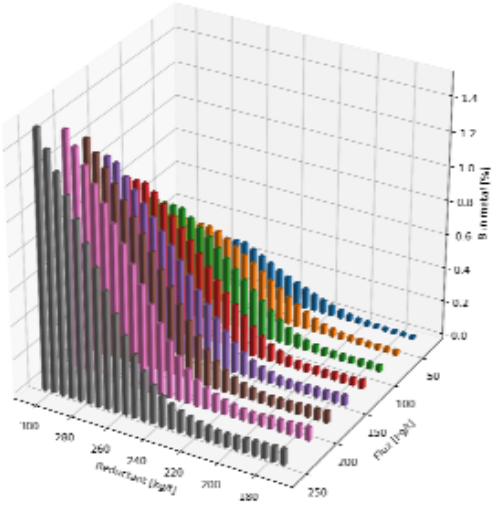


图 8(e)合金中硼

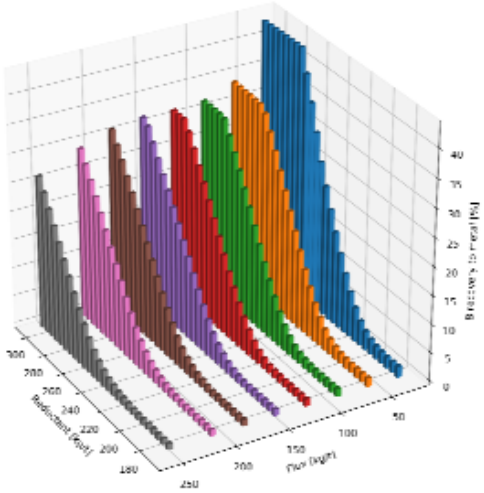


图 8(f)硼回收率

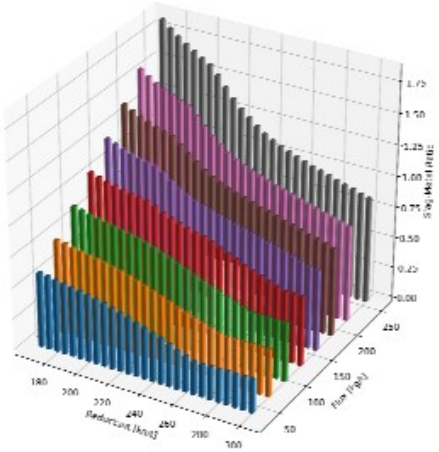


图 8(g)渣铁比

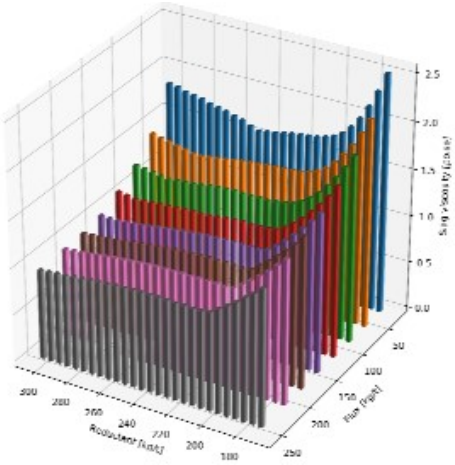


图 8(h)有效炉渣黏度

根据所有模拟结果，考虑到所有因素，如电耗，炉渣黏度和产品可能受到的硼污染（随

之而来的炉渣中硼含量下降），计划了试验工作。添加的熔剂量取决于铬矿石和硬硼钙石资源。本文仅列出了一小部分结果。

试验方法

总体而言，实验室规模的坩埚试验开展了约 18 个月。试验了不同品位的铬矿和各种类型硼酸盐矿。其中包括纯 B_2O_3，不同品级的纳硼解石($NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$)及硬硼钙石。本文中仅给出了所有结果的一个子集，这里是两种等级的铬矿和硬硼钙石。用硬硼钙石进行的试验与只用 SiO_2 或只用 B_2O_3 及传统冶炼制度为基准对比。

必须指出的是，冶炼用坩埚试验有内在局限性，如果一种熔剂优于另外一种熔剂，则需要进行大的试验厂规模试验来评估所有可能的益处。然而，基于坩埚试验工作对于评估一种冶炼制度对另一种冶炼制度的相对性能具有重要价值。因为许多变量可以固定，其他参数可以系统改变，以观察其对冶炼性能的影响。

原料

使用两种铬矿进行测试：一种是典型的用于炉料级铬铁生产的高铬铁比铬矿，另一种是低铬铁比铬矿。本文中仅介绍了高铬铁比铬矿的试验结果，其他结果将于未来发表。文中熔剂原料指试剂级 SiO_2, CaO 和 B_2O_3 和两种等级的硬硼钙石，即高品位硬硼钙石（HGC）和低品位硬硼钙石（LGC）。所有情况下使用的还原剂都是从当地采购的无烟煤，通常用于铬矿冶炼作业。每种原料成分详见表 5 和表 6。

表 5(a) 标准化后试验矿石平均成分 （质量百分比）

矿石	C_2O_3	Al_2O_3	CaO	FeO	SiO_2	MgO	MnO	TiO_2	Cr/Fe
高铬铁比矿石	44.12	12.61	0.81	22.77	6.61	12.3	0.22	0.56	1.71

表 5(b) 标准化后试验硼酸盐矿平均成分[2] （质量百分比）

熔剂	CaO	FeO	SiO_2	MgO	LOI[3]	B_2O_3	Na_2O
高品位硬硼钙石	27.0	0.04	4.0	3.0	25.46	40	0.5
低品位硬硼钙石	26.0	-	13.0	-	34	27.0	-

表 6：所有试验中使用的还原剂成分（质量百分比）

固定碳	水分	挥发物	灰分	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	TiO_2
80.5	1.6	6.2	11.7	2.9	0.5	0.7	0.1	5.4	0.2

试验条件

无烟煤作为还原剂的需求量是基于将 Cr_2O_3 (如 $FeCr_2O_4$ 和 $MgCr_2O_4$), FeO_x (如 $FeCr_2O_4$ 和 Fe_3O_4)分别全部还原成 Cr 和 Fe 所需的总碳量计算得来的，这些情况被称为低配碳量（这里还原剂占 18%）。因预期有部分 SiO_2 和 B_2O_3 还原，也做了一组关于高配碳量的试验，无烟煤加入量是配低碳量高 1.5 倍(即 27%)。常规炉料配比中，无烟煤的加入量是 25%。

[2] 用 ICP-OES 测定（Mintek 开发公认的方法）

[3] 结晶水，水分和任何挥发分

熔剂需求量是根据 FactSage 进行热化学计算预测的渣中残留的 $MgAl_2O_4$ 全部溶解的需求量确定的，与常规炉料配比相比，为检验使用不同数量的熔剂对冶炼工艺的敏感度，高品位硬硼钙石量在 3%-9%之间变化。试验用熔剂：

- 只有 SiO_2 (10%)
- 不同量的纯 B_2O_3 (3, 4.3, 5 和 8%)
- 不同量的 HGC (3, 6 和 9%)
- 固定量低品位硬硼钙石（根据预测是合适的）
- $CaO+SiO_2$ (常规炉料配比 9.5% SiO_2+7.5% CaO)

在 1650°C 和 1750°C 下对所有含有硼酸盐矿进行试验，而常规炉料配比仅在 1750°C 时进行试验。

电炉设置和试验程序

头天晚上原料在马弗炉 105°C 下烘干，然后经振动磨磨碎。矿石经过称重后装进小塑料袋混合，混合后的原料放入高密度纯 MgO 或者石墨坩埚中。然后在坩埚中用经过械压实，在原料层中做些小孔以便试验过程中的气体逸出。

准备好的坩埚分成四批装进 30 kW 感应炉中。这四个坩埚放置在一个大石墨坩埚内，该坩埚被用作感应炉水冷线圈内的衬托。大衬托采用轻质氧化铝和保温浇铸料绝缘。最后用一石墨盖罩在石墨衬托上。炉内温度通过一根穿过石墨盖子的 B 型热电偶来测量，另用一根刚玉管穿过盖子通入氩气驱除空气。石墨盖子上使用陶瓷毯保温以避免过多的热辐射损失。电炉功率最初设定在 2.5 kW，每隔 30 分钟增加 0.5kW，直到达到要求的试验温度 1650°C 或 1750°C。在所需试验温度下运行一小时，然后停下电炉，让其冷却一夜。

砸开坩埚，收集坩埚中的合金和炉渣。由于炉渣侵蚀坩埚，因而有时不能被完全收集。尽可能收集所有合金块，然后称重。合金和炉渣采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）对铬、铁、硅、锰、钛、钒元素进行分析，红外碳硫测定仪（LECO）对碳和硫进行分析，电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）对硼元素进行分析。

结果与讨论

实验室规模坩埚试验

将冶炼试验的三项结果进行对比。包括生成的合金块的相对量，合金的铬含量和主要杂质（硅和硼）。生成的合金块相对量作为促进渣铁分离有效性的一个指标。

生成的合金块量指的是试验后沉积在坩埚底部的可回收合金块。渣相中夹带合金通常难以物理分离，根据 Minteck 以往的经验，实验室规模试验认为不合适对比。由于大多数情况下炉渣中夹带有合金（如本节后面所述），因此在所有计算中都忽略了炉渣成份。因此，也不计算铬回收率。合金块相更均匀（很少夹带有渣粒），因此用于对比。出于所有实用目的，对比研究合金的质量更为合适，因为工业过程中的元素回收率总是不同于实验室试验。

图 9：冶炼试验中形成和收集的大块合金粒样本（亮灰/银色=合金）

对比了合金中的铬含量。要认识到铬的绝对值会受分析方法影响。本项目中，所用方法的铬含量标准偏差是±0.15。

主要杂质含量对高碳铬铁的价值起着重要作用。当原料不满足技术要求时，除铬以外，所有其它元素超标都要处以罚金。为了可比性，选择总硅含量和硼含量，因为它们是相互关联的。硅和硼分析误差的标准偏差分别是±0.1%和±10 ppm。

结果以条形图形式呈现，易于对比。如果图中没有显示条形，则试验（或一组试验）失败。试验失败是指由于渣中严重夹带合金而无法辨别和分离合金和渣相。这些“失败”的试验至少重复一次以保证结果一致。图上顶部的误差线表示特定数量的标准偏差。如果没有误差线存在，则是特定情况只进行了单个试验。这些试验的变异性通常再由一个类似例子证实。这样做有两个原因：第一，使试验更接近实际电炉操作的工业状况；第二，试验次数受项目预算限制。

使用高铬铁比铬矿试验结果

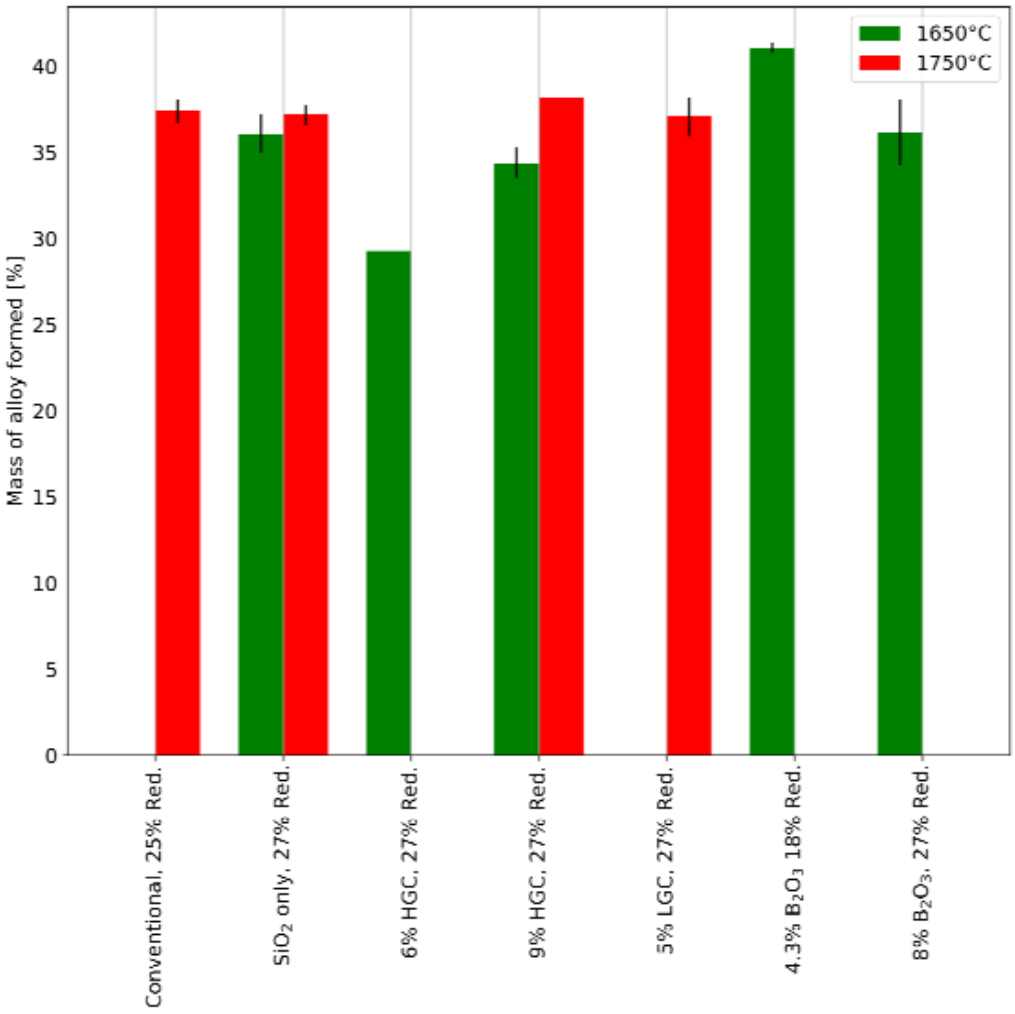


图 10：高铬铁比铬矿结果汇总（合金生成量）（误差线表示试验的标准偏差）。所述的百分比值指的是添加的原料熔剂占矿石量的百分比（例如，“6%高品位硬硼钙石, 27%还原剂”指的是 100 克矿中加入 6 克熔剂和 27 克还原剂的情况）。

在 1650°C 条件下，使用常规配比或者低于 6%低品位或高品位硬硼钙石时，都不能生成任何可分离的合金块。就合金量而言，最佳结果是使用 4.3%纯 B_2O_3 时得到的。使用 B_2O_3 作为熔剂是否是具有成本效益尚待探讨，因为它比硬硼钙石或者常规熔剂组合更昂贵。

从 1750°C 下的试验来看，使用低品位或者高品位硬硼钙石与常规熔剂相比在统计学上无显著差异。在 1750°C 温度运行也会违背了本项目在较低温度下运行这一主要目标。

合金生成量不是唯一需要考虑的参数。品级不仅由产品中总的 Cr 含量来评价，还有杂质含量，这里指的是硅和硼，它们影响下游客户的使用。

每种情况下生成的合金块中 Cr 含量如图 11 所示。研究发现，除一种情况下，其他情况下都可以达到最少 50%含铬量的炉料级铬铁。对比 1750°C 时的常规冶炼与 1650°C 时使用 9%高品位硬硼钙石或者 5%低品位硬硼钙石，仅就合金生成量而言，从统计上看似乎无可辨别的差异。然而，使用 HGC 在 1650°C 时能生成合金事实是很有前景的，因为这意味着整体运行温度可以下降，产生的结果或多或少与 1750° C 时使用常规熔剂的结果相同。

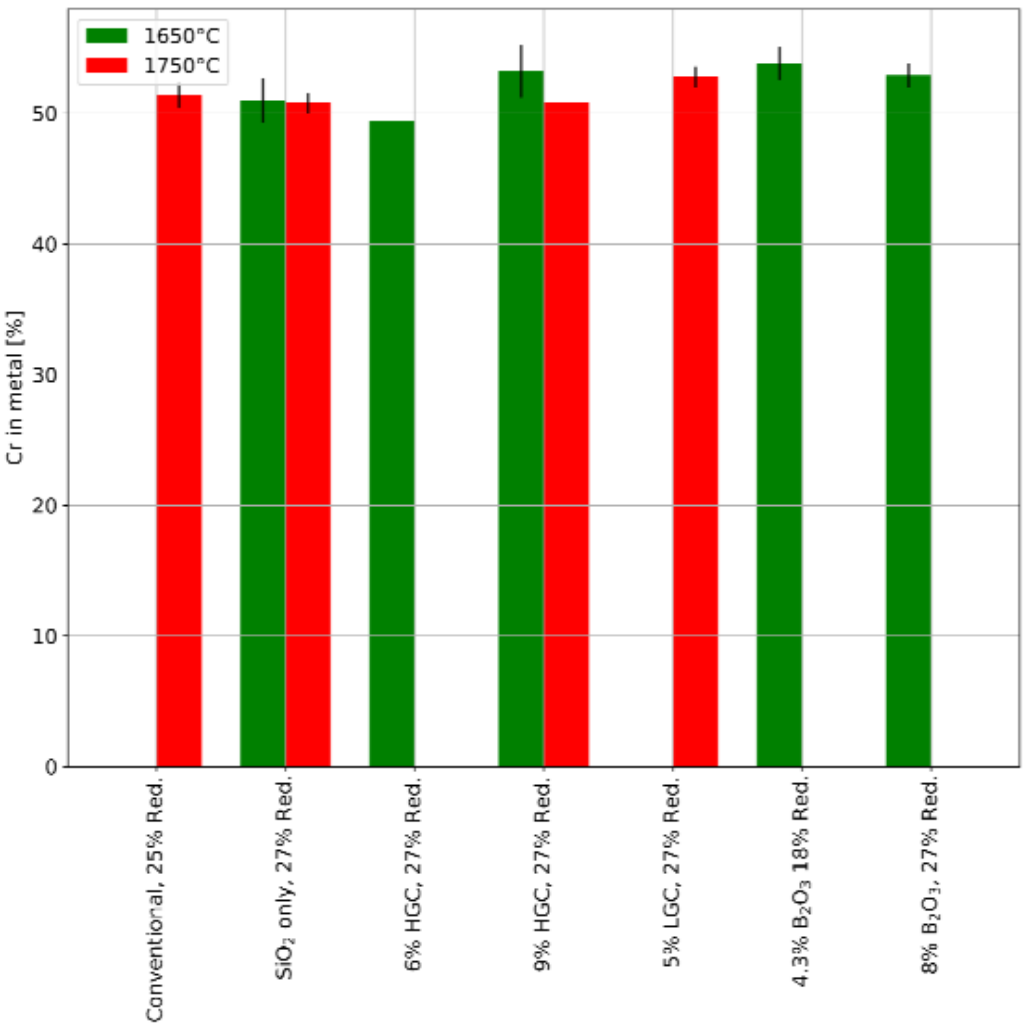


图 11：高铬铁比铬矿的结果汇总（Cr 品位）（误差线表示试验的标准偏差）

作为 FactSage 7.1 热动力计算的一部分，还计算了冶炼所需的电耗。计算结果见表 8。还使用 FactSage 7.1 粘度模块计算了预测的炉渣粘度。1650°C 时使用 9%HGC 冶炼铬矿与 1750°C 时使用常规熔剂冶炼相比，可以节约大概 3%的电能。该值低于预期的原因是由于硬硼钙石按质量算约有 25-30%的结晶水。入炉前将硬硼钙石煅烧可以进一步降低能耗。然而，如果从长远来看，降低运行温度对冶炼厂大有益处。

表 8：理论炉渣粘度和冶炼电耗

熔剂	1650°C		1750°C	
	炉渣粘度[泊]	电耗 [MWh/t 铬铁]	炉渣粘度[泊]	电耗 [MWh/t 铬铁]
常规	1.8	3.15	1.7	3.45
仅 SiO_2	2.7	3.29	1.8	3.60
6%HGC	1.5	3.27	0.9	3.60
9%HGC	1.3	3.33	0.8	3.64
5%LGC	1.8	3.25	1.1	3.58

最后，需要评估产品的杂质量。表 9 给出了合金中主要杂质 Si 和 B 的含量。如期所料，在使用硼酸盐矿的试验中，Si 含量会减少。这归因于两点——首先，降低了渣中 SiO_2 的含量；其次，B_2O_3 优先于 SiO_2 还原。1750°C 时合金中 B 含量高于 1650°C 时的含量，这也是符合预期的。

表 9：高铬铁比铬矿生成的合金杂质含量

熔剂	T=1650°C		T=1750°C	
	%Si(±SD)	%B(±SD)	%Si(±SD)	%B(±SD)
常规	-	-	1.03±0.22	-
仅 SiO_2	5.38±1.47	-	7.71±0.8	-
6%HGC	1.26±0.07	-	-	-
9%HGC	2.98	1.21	3.1	4.9
5%LGC	-	-	1.8±0.6	0.18±0.01

关于合金的 B 污染问题。笔者未在任何标准或文献中找到有关高碳铬铁中硼的正规技术要求。然而，在不锈钢生产过程中，硼含量有一个非常严格的规定。这超出了本文的范围，目前正在进行研究。为去除硼，笔者对高碳铬铁精炼做了初步试验。

这里并未给出有关脱碳试验的详细情况，结果有待证实。简言之，试验生产的一个铬铁样本是在感应炉中的氧化铝坩埚内进行脱碳的。用氧化铝喷枪向熔体中吹入纯氧。定期将 40%CaO-40%SiO_2-10%MgO 和 10%Al_2O_3 合成渣加入熔体中以助精炼过程。温度维持在 1600°C。取样然后分别采用 ICP 和 LECO 分析合金元素和碳元素。表 10 给出了合金样本的初始和最终成分。

表 10：采用纯氧脱碳时合金熔体初始和最终成分

t(min)	%C	%Si	%Mn	%Fe	%P	ppm(万分之) B	%Cr	%Ti
0	8.54	1.23	0.27	44.4	0.04	1815	46.2	0.27
32	7.32	0.63	0.23	48.0	0.20	480	48.7	0.21

硼含量随时间变化的曲线图（图 12）表明，硼的去除是遵循指数关系而不是线性关系，表明脱硼可能是一级动力学方程。吹氧 32 分钟后，熔体中硼含量降低到初始值的 25%，这表明从熔体中去除硼确实是可能的。该工艺的副作用是增加了杂质（如 P）的浓度，这必须在后续吹炼或者单独的工艺步骤中去除。也意味着炼钢在使用含硼铬铁时必须调整其操作参数。

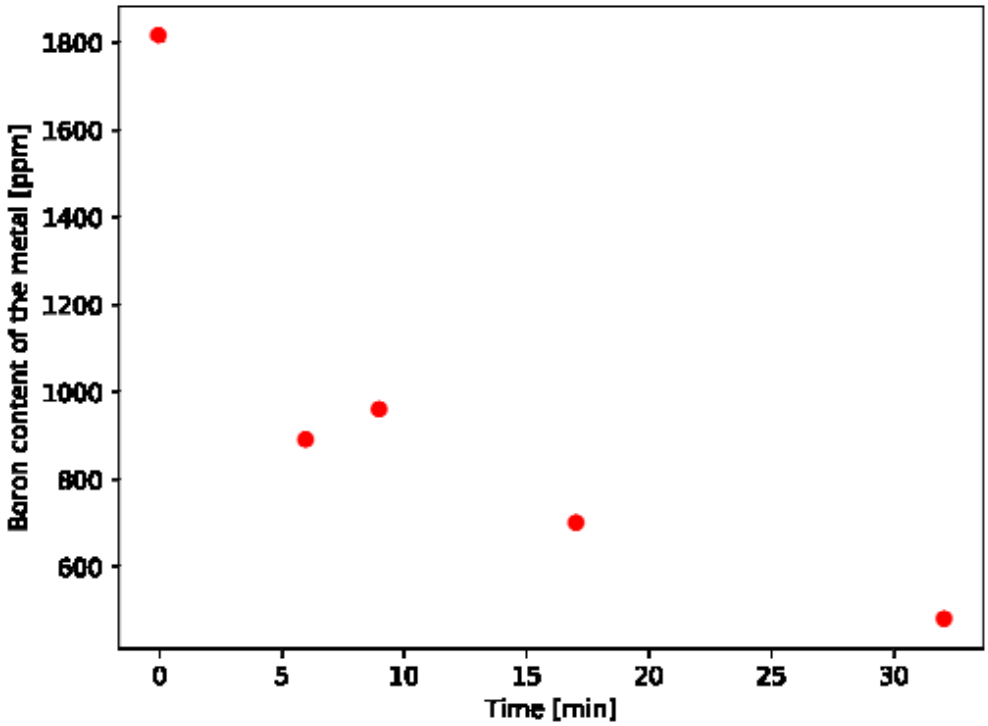


图 12：铬铁在 1600°C 与合成渣接触时去除硼

结论及未来工作

铬矿熔炼使用硼酸盐矿作熔剂是有前景的，但要从中获得最大收益，需要考虑许多因素。实验室试验结果表明，使用硬硼钙石替代常规熔剂确实可以将冶炼温度由 1750°C 降到 1650°C。1650°C 时，使用硬硼钙石做熔剂生成的合金数量和等级与用传统熔剂在 1750°C 时生成的合金大致相同。在某些情况下（如用纯 B_2O_3 作熔剂），合金含铬量提高 1-2%，这意味着需要进行更多的硼酸盐矿试验工作，以便全方位了解其潜在好处。合金硼含量达到 1% 会成为严重问题，但去除硼似乎是可能的，这还需进一步详细研究。

此外，需要开展更长时间的试验厂规模试验，以证实验室试验发现的结果。这对于确定与电炉操作相关的最佳熔剂和还原剂量以及考虑其他的因素（如当 B_2O_3 存在时，炉渣的导电率）尤为重要。使用硬硼钙石作为熔剂能否最终成功在很大程度上将取决于熔剂相对成本与实现短期和长期效益间的平衡，特别是常规熔剂价格低廉且可以就地取材，但硼酸盐需要外购，如从土耳其进口。

谢辞

本文经 Mintek 许可出版。笔者感谢 Mintek，ERAMIN 和南非科技部赞助该项工作。向为此做出贡献的我们的同事们表示诚挚的谢意！

最后，笔者感谢 Boflux 社团所有合作伙伴（艾梯麦有限公司，芬兰和西亚达铬业有限公司）在项目期间给予的原料支持及无限讨论——如果没有他们，该项目不可能实现。Mintek 也对 NIPMO 在持续维护其知识产权方面的支持表示感谢！

参考文献

艾克贝尔，A.，金姆，A.S.，伊玛兹，O.，伊兹密而，G.和卓克夫，V.，2013.铁合金生产

中的硼。

第十三届国际铁合金会议，哈萨克斯坦，阿拉木图 P325-334.

检索于：http://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXIII/0325-Akberdin.pdf

欧盟，2014，来自 http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0297&from=EN accessed 2018-02-12.

克莱默，L.,巴松，J., 和纳尔逊，L，2004.（UG2 矿生产铂金对南非铬铁生产的影响）。JSAIMM，104(9), P517-527。

佳斯克, M., 2013。铁合金手册：理论与技术。沃尔瑟姆，美国：爱思唯尔。

赫尔登赫伊斯, I., 2013. Mintek 关于直流电炉铬矿冶炼方面概述。第十三届国际铁合金大会：哈萨克斯坦，阿拉木图，P31-47。

海耶斯,P.(2004)直流电弧炉冶炼铬铁方面。第十届国际铁合金大会，南非，开普敦，P1-14。

霍拉岶,L., 和肖, Y, 2004，8 月。铁合金炉渣生产现状综述。JSAIMM, 104(7), P 429-438。

琼斯，R.T.和艾维 M.W.,2016。使用 Pyrosim 和 FactSage 模拟直流电弧炉生产铁合金。相图计算（55），P20-25。

帕里泽, H., 2017.重新定位南非。在 SAIMM 铬矿座谈会上的演讲，2017，6 月 19-20，Mintek, 兰德堡，南非。

林达伦, E.R., 2015, 福巴萨生产高碳铬铁时的能耗。第十四届国际铁合金大会，P668-675。乌克兰，基辅。

瓦克劳斯卡, I., 1988.硬硼钙石的热分解。热化学学报，126，P307-318。

翻译：陈　虹（吉林铁合金）

校对：阎贵春（埃赫曼（上海）贸易有限公司）