

选择性氧化——理论与实践

冶金物理化学教研室 魏寿昆

摘要

本文分析讨论选择性氧化过程中转化温度概念的意义及计算方法，并总结近九年来该概念在生产实践中应用的实例。

一、理论分析

火法冶金吹炼过程中选择性氧化的转化温度的概念对控制操作起着显著的作用(1)。两个元素的氧化反应的 ΔG -T线如相交，其相交点就是转化温度。Ellingham-Richardson图(图1)中C的 ΔG° -T线与W、Cr、Mn、Nb、V、B、Si及Ti等的相应线均相交。这是由于上列各元素及其纯氧化物的 S° 几乎相等，氧化物的生成焓 ΔS° 略等于 O_2 的 S° ，而其值是负值，使得各元素的 ΔG° 线几乎平行。C氧化产物CO的 S° 值相当大，使得C氧化反应的 ΔS° 为正值，而它的 ΔG° 线可以和上列各元素的 ΔG° 线相交。溶于铁液内元素的氧化反应也有类似现象(2)(图2)。值得注意的是，镍钨中Ni、S的氧化反应的 ΔG 线也有相交点(3)，因之可以进行选择性氧化(图3)。

以铁液内Cr、C的选择性氧化为例(为简便计，采用标准态计算)，二个氧化反应的 ΔG° 线相交于1570K(图4)。可以看出，在Cr、C同时和 O_2 相遇时，在小于1570K时，Cr先于C而被氧化，而大于1570K时，则C先于Cr而被氧化。此转化温度可自图中读出，也可用二步法求出：

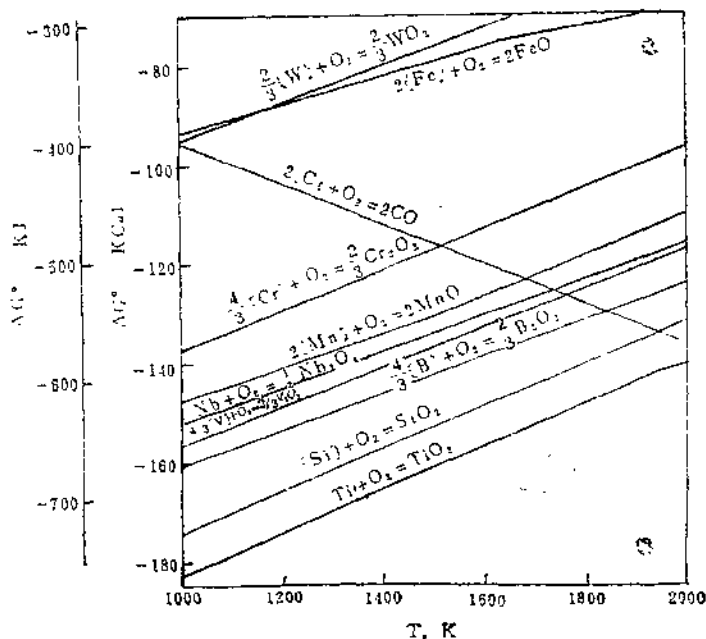
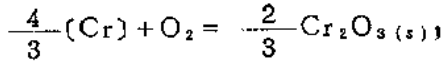
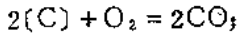


图1



$$\Delta G^\circ = -780310 + 233.59T \quad \text{J} \quad (1)$$

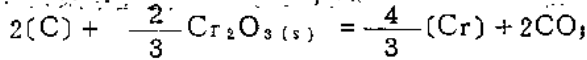


$$\Delta G^\circ = -281160 - 84.48T \quad \text{J} \quad (2)$$

在转化温度，二式的 ΔG° 相等，因之可求出：

$$T = 1570\text{K}$$

将式(1)及(2)合并为式(3)，



$$\Delta G^\circ = -499150 + 317.77T \quad \text{J} \quad (3)$$

式(3)在图4中以线4a表示，后者与 ΔG° 的零值线相交于1570K。使式(3)的 $\Delta G^\circ = 0$ ，即可求出转化温度为1570K。此即求转化温度的一步法。

由式(3)可看出，欲使铁液中的C还原 Cr_2O_3 ，温度必须大于1570K，所以Cr、C氧化的转化温度实质上又是C还原 Cr_2O_3 的“最低还原温度”。

图4中线4b是式(3)的逆式。明显地在转化温度该反应式处于瞬间平衡，反应可向正逆两方向进行。

图4中线2a及2b是用溶解氧氧化的反应，而线3a及3b是用炉渣中FeO氧化的反应。二者的转化温度同为1570K。在排除氧化产物晶核自由能的条件下，通过图4可以看出，两个元素氧化的转化温度与氧存在的形式， O_2 、 $[\text{O}]$ 或 (FeO) ，及氧气的压力、 $[\text{O}]$ 或 (FeO) 的活度无关，而只决定于该二元素及氧化产物在熔体中的活度（如是气体，则决定于其压力）。同时，转化温度不是一成不变的温度，而是随着熔池中组成的改变而经常地在变化。

有一点须予以澄清。欲去Cr保C，熔池温度必须低于转化温度。但实际上，纵然熔池温度低于转化温度，C也要氧化一小部分。这里C的氧化是基于熔池的动力学因素。当 O_2 气和铁水相遇时，基于Fe分子的大量存在，以及Cr、C分子分散于铁水之中，很可能Fe先被氧化为FeO，后者以 $[\text{O}]$ 溶于铁水之中。当 $[\text{O}]$ 同时遇到Cr、C，纵然C分子数大于Cr，在低于转化温度时Cr将被氧化。但如果 $[\text{O}]$ 只遇到C，则CO将生成，在上升过程中如CO遇到Cr，则由于温度低于转化温度，则Cr将还原CO而夺走其氧。但如果CO在上升过程中无机会遇到Cr，特别当熔池中含Cr较少时，CO最终以气体逸出于熔池之外。这就是在低于转化温度时，C有可能被氧化一小部分的动力学原因（参阅图5）。

二、工业上实践

1. 镍钨是火法冶金提镍的中间产物，其组成为Ni65—70%，S20—25%，其余为Fe，

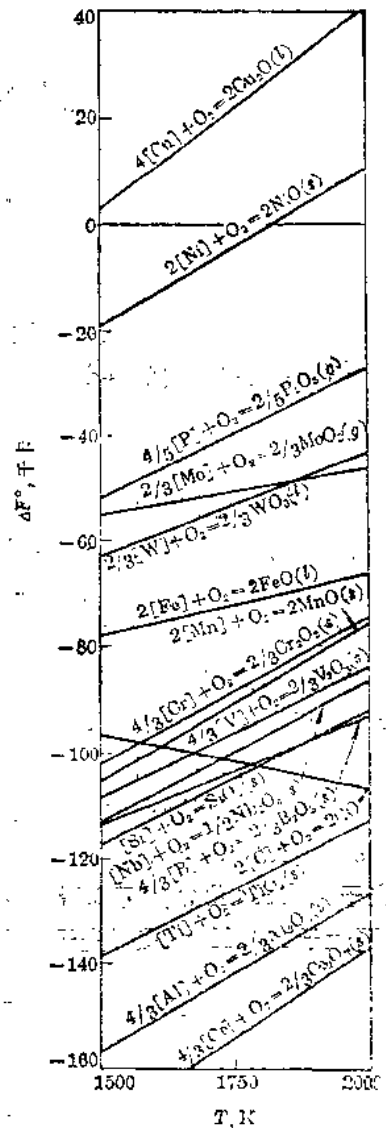


图2 溶于铁液内元素直接氧化时 ΔG°

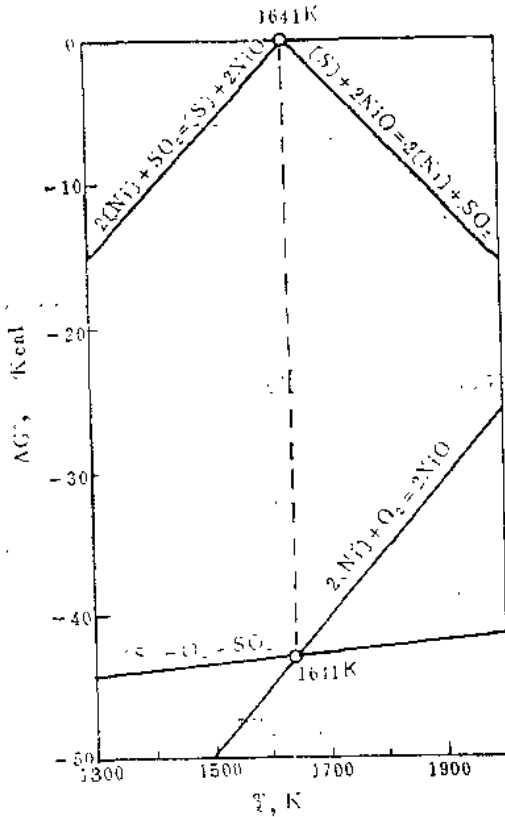


图3 Ni、S氧化的转化温度

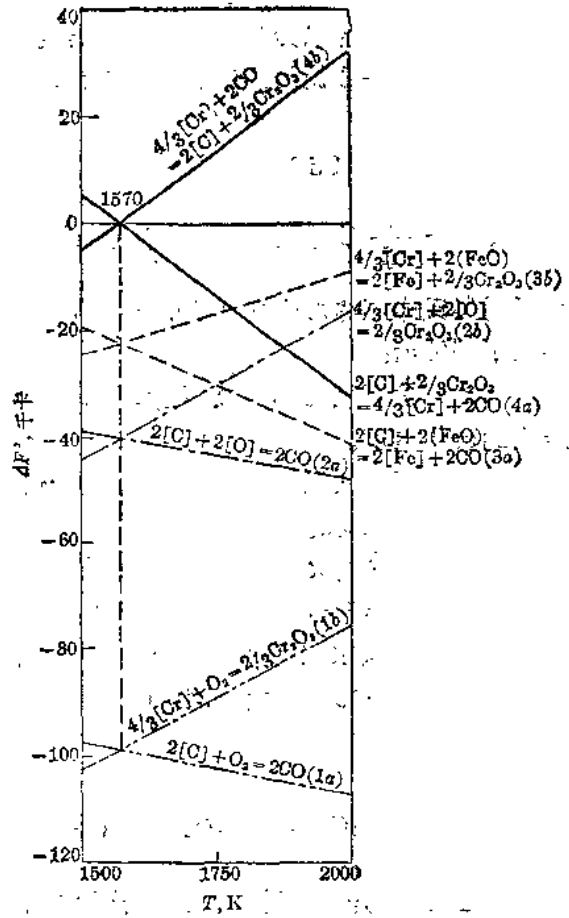
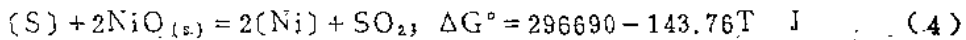


图4 Cr、C氧化的转化温度

Cu及Co等。1971年在小型Kaldo炉用O₂吹炼镍钨进行去S提Ni的初步试验(4)。当时曾遇到下列困难(5)：(1) S脱到4—5%以下比较困难；(2)吹炼末期生成大量NiO硬壳，累积在炉口，有时迫使炉子停止吹炼；(3) Ni回收率最高只能达75—80%。利用Ni、S选择性氧化的转化温度的概念，作者(6)以式(4)进行



热力学分析，明确了去S保Ni的条件是：

(1) 对给定组成的镍钨，开吹温度必须高于该熔体组成Ni、S氧化的转化温度，一般不能低于1400℃。

(2) 吹炼操作必须迅速进行，使得熔池温度上升的速度永远高于因熔池组成改变而造成的转化温度上升的速度。

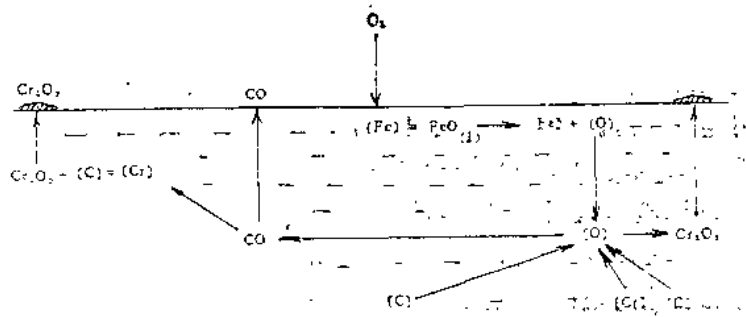
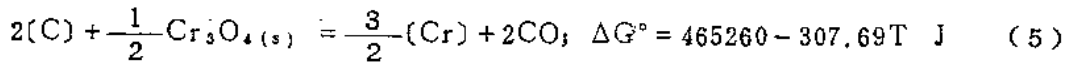


图5 铁液内Cr、C选择性氧化机理(熔池温度小于转化温度)

1973—74年间在1.5吨Kaldo炉由金川有色金属公司组织进一步试验,采取相应的吹炼制度以保证上列的热力学条件,试验结果非常成功(7)。镍硫含S量顺利地降到1—2%,满足后工序进一步提纯的要求。实测的熔池温度基本上高于理论计算的转化温度。Ni的总回收率超过95%。

2. 利用式(5):



作者对奥氏体不锈钢冶炼(包括AOD法)中C、Cr氧化的转化温度进行热力学分析(8),得出下列结论:

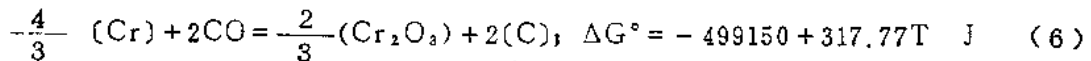
(1) 矿石氧化不能做到去C保Cr,其原因在于该氧化反应不能提高熔池温度超过脱C所需的转化温度。

(2) 返回吹氧法不能将含Cr量一次配足,如若配足,则熔池温度必须提高到炉衬远远不能承受的很高的转化温度。

(3) 氩氧混吹(AOD法)实质上大大降低了转化温度。

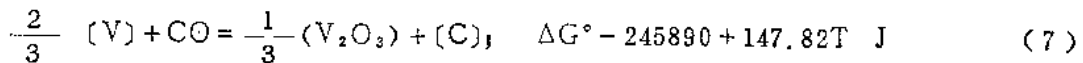
(4) 高C配足Cr、Ni的铁水有足够低的转化温度能保证脱C保Cr。

3. 含Cr铁水炼钢必须先行脱Cr,以便能控制钢的最后成分。但在转炉炼钢,必须保C。根据1974—75年间由上钢一厂组织的10吨摇包含Cr4%铁水脱Cr试验的数据,利用式(6):



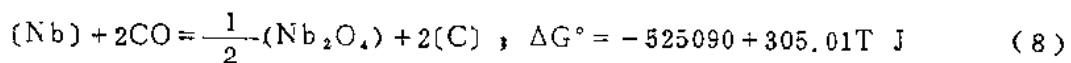
假定熔池在C焰开始上升的温度处于瞬间平衡并认为此开始上升温度为Cr、C氧化的转化温度,作者进行反算,得出 $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 的估计值为 1.8×10^{-6} (9)。当时摇包的终点温度经常难以控制在1450—1500℃之下,铁水的Cr只能降到0.8—1.0%。由 $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 估计值计算出的转化温度说明,欲使Cr继续下降,摇包温度必须小于1350—1400℃。当时由于十年动乱,降温建议无法被采纳。1977—78年由冶金部组织北京钢铁学院等单位恢复铁水脱Cr试验(10)。采用连续测温、停吹空转及同时加冷却剂的措施,使熔池温度控制在Cr、C氧化的转化温度之下,Cr成功地降到0.2—0.5%, $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 的估计值其数量级为 10^{-5} 。根据上钢一厂1.5吨摇包脱Cr试验的数据(11),作者对 $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 又进行计算,得出估计值 $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1.4 \times 10^{-6}$ (12),和以前的估计值颇一致。 $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 值如是之小,说明 Cr_2O_3 和FeO结为牢固的铬尖晶石,后者可能在渣内呈饱和状态。

4. 铁水提V国内已在工业上进行,一般采取雾化提V或侧吹转炉提V。利用式(7):



作者(13)根据工业上数据对 $\gamma_{\text{V}_2\text{O}_3}$ 进行估算,其数量级为 10^{-8} 。吹炼温度应低于V、C氧化的转化温度。

5. 含Nb铁水用 O_2 气或空气吹炼,可使Nb进入炉渣。利用式(8):



作者(14)采用工业上数据曾估计 $\gamma_{\text{Nb}_2\text{O}_4}$ 值的数量级为 10^{-9} — 10^{-10} 。假定氧化物为 Nb_2O_5 ，林宗彩等(15)根据实验室数据估计 $\gamma_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 为 4.37×10^{-11} ，而张庆宜(16)由1966年半工业试验的数据计算， $\gamma_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 估计值为 0.6×10^{-9} 。Nb、C氧化的转化温度在相似组成下一般略高于V、C氧化的转化温度。

6. 自高碳锰铁在转炉吹炼成为中、低碳锰铁，邵象华(17)曾进行一系列计算，其结果为：

锰 铁	转化温度 $^{\circ}\text{C}$	锰挥发损失
1% C	1640	占金属量的0.5%
0.1% C	1980	占金属量的2.5%
0.1% C	1680 ($p_{\text{CO}} = 0.1 \text{ atm}$)	占金属量的3.0%

利用0.8吨顶吹氧气转炉吹炼高碳锰铁，在1750—1960 $^{\circ}\text{C}$ 的吹炼温度下，已得出0.39—1.43% C的中、低碳锰铁，锰回收达80%(18)。关于 γ_{MnO} 的数值则未进行报导。

7. 关于炼钢过程中P、C的氧化顺序已进行过分析讨论(19)(20)。碱性平炉在熔化期中在较低温度以高氧化铁低碱度渣能脱P 90%以上，这样操作便于高拉碳出钢。侧吹转炉有类似的前期脱P。 $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 值(21)对炼钢渣为 10^{-14} — 10^{-15} 。

8. 我国华南铁矿含W。含W铁水在顶吹转炉进行初步的吹炼试验(22)，由含W 0.13—0.20%的铁水可炼成含W 0.03—0.06%的钢，炼钢渣中 $\gamma_{\text{W}_2\text{O}_3}$ 的估计平均值为 5×10^{-7} 。W的行为与P相似，有可能在低于W、C氧化的转化温度在高碱度下将W富集在前期渣内而加以提取。

三、小 结

下列表格作为本文的小结

项 目	$\gamma_{\text{M}_x\text{O}_y}$	文献及年限
1. 镍钨提镍去硫	$\gamma_{\text{NiO}} = 1$	(6), 1973
2. 不锈钢去碳保铬	$\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$	(8), 1974
3. 铁水脱铬	$\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1.8 \times 10^{-6}$ $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_6} = 10^{-5}$	(9), 1975 (10), 1979
4. 铁水提钒	$\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1.4 \times 10^{-6}$ $\gamma_{\text{V}_2\text{O}_5} = 10^{-5}$	(12), 1980 (13), 1976
5. 铁水提铌	$\gamma_{\text{Nb}_2\text{O}_4} = 10^{-9} - 10^{-10}$ $\gamma_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 4.37 \times 10^{-11}$ $\gamma_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 0.6 \times 10^{-9}$	(14), 1977 (15), 1980 (16), 1980
6. 高碳锰铁去碳	γ_{MnO} 未提供数值	(17), 1977
7. 炼钢前期去磷	$\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = 10^{-14} - 10^{-15}$ (炼钢渣)	(21), 1953
8. 铁水提钨	$\gamma_{\text{W}_2\text{O}_3} = 5 \times 10^{-7}$ (炼钢渣)	(22), 1981

(1) 热力学指出,选择性氧化的转化温度的概念对指导生产实践有重大的意义。选择性氧化吹炼可以在两方面有利地进行:(1)在高于转化温度的条件下进行,例如表格内第1、2及6项;(2)在低于转化温度的条件下进行,例如表格内第3、4、5、7及8。

- (1) 魏寿昆:第一屆中美双边冶金学术会议, P.45—60 (1981)。
- (2) 魏寿昆:冶金过程热力学, P.21, 上海科学技术出版社, 1980。
- (3) 魏寿昆、洪彦若:有色金属33 (1981), No.3, 50。
- (4) 转炉氧气斜吹硫化镍探索性试验总结, 内部资料, 1971年7月。
- (5) 韩其勇:个人通讯, 1973。
- (6) 魏寿昆:回转炉氧气吹炼冰镍的物理化学, 未发表资料, 1973年10月; 另见文献(2)第三章, P.99—125。
- (7) 见文献(3)。
- (8) 魏寿昆:冶炼过程热力学P.2—1至2—33, 北京钢铁学院冶金物化教研室讲义, 1974; 另见文献(2), P.73—83。
- (9) 北京钢铁学院物化专业:72年级冶炼学习汇报资料汇编, P.5—8至5—11, 1975。
- (10) 林宗彩、周荣章:钢铁14 (1979) No3, 1。
- (11) 1.5吨摇包脱Cr补充试验, 内部资料1978。
- (12) 见文献(2), P.70。
- (13) 魏寿昆:含钒铁水炼钢的一些物理化学问题, 攀钢技术质量处单印本, 1976年五月。
- (14) 魏寿昆:钢铁冶金原理P.2—99, 北京钢铁学院冶金物化教研室讲义, 1977; 另见文献(2), P.90。
- (15) 林宗彩、周荣章等:北京钢铁学院学报, 1980, No2, 25。
- (16) 张庆宜:钢铁15 (1980), No8, 13。
- (17) 邵象华:金属学报13 (1977), 182。
- (17) 张惠棠、贾宗生等:钢铁16 (1981), No5, 15。
- (19) 魏寿昆:金属学报7 (1964), 240。
- (20) 见文献(14), P.4—90至4—96; 另见文献(2), P.276—282。
- (21) E. T. Turkdogan and J. Pearson: J. Iron Steel Inst. 175 (1953), 398。
- (22) 李名生、尹伯扬:含Cu、As、W铁水炼钢时的某些特点——热力学分析与实践, 广东省金属学会1981年会论文。