

铁粉二次还原的基本原理 和工艺控制

俞燮廷*

(冶金部钢铁研究总院,北京 100081)

摘要 用氢或分解氨对铁粉进行 800~1000℃热处理的精还原工艺,已成为当今生产高水准铁粉有效的手段。文中对铁粉的脱碳、去氧、除硫和降氮等反应进行了热力学分析,并介绍了原料铁粉、气氛、温度、时间等二次还原工艺中所需控制的要点。

主题词 铁粉 二次还原

1 前言

为提高还原铁粉压缩性,必须用氢或分解氨对铁粉进行还原—脱碳—退火热处理。这种热处理一般简称为还原退火,或精还原,或终还原;相对于隧道窑固体碳的“一次还原”又广称为“二次还原”。

二次(精)还原工艺不仅作为精炼手段可使铁粉中的碳、氧、硫和氮等杂质含量大大降低,而且能软化铁粉和减少气体在粉末中的饱和度(吸附和吸收量)。

欲使铁粉达到当今国际上高水准指标:低碳含量($\leq 0.01\%$)、低氢损值(0.1%~0.3%)和高压缩性($\geq 6.7 \text{ g/cm}^3$),单纯利用铁粉的自身还原法进行还原和脱碳^[1,2],或是采用各种不同碳势的转化天然气作为还原—脱碳气氛对铁粉进行精还原^[3,4],均未能得到良好效果。

为达到上述目的,不论是固体碳还原法、转化天然气与碳的联合还原法、带式炉的氢气还原法,还是空气雾化高碳铁法、水喷高碳铁丸球磨粉的自身还原法、低碳钢的水雾化

法,最终都需用氢或分解氨在 800~1000℃下对所得铁粉进行二次还原或精还原^[5]。在现代工业纯铁粉的生产过程中,二次(精)还原工艺已成为必不可缺的重要一环。

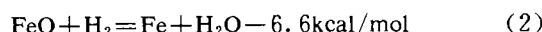
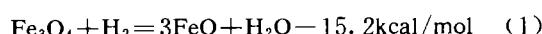
2 铁粉二次还原的基本原理

2.1 H₂ 二次还原铁粉的热力学分析

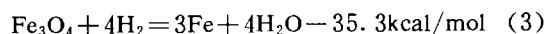
2.1.1 脱氧反应

在一次还原的海绵铁中存在的铁氧化物主要以二次氧化物 Fe₃O₄(即海绵铁在冷却过程中再次氧化所形成的铁氧化物)的形态出现,也可能有少量以浮斯体形态(即未被还原的氧化物)出现^[6]。用 H₂ 二次还原海绵铁粉时发生如下化学反应。

当还原温度高于 570℃时:



当温度低于 570℃时,Fe₃O₄ 直接还原成金属铁(见图 1):



以上(1)、(2)、(3)化学反应分别相当于图 1(Fe—O—H 系平衡图)中的曲线 b'、c' 和

* 俞燮廷,1955 年毕业于浙江大学,高工,长期从事羰基镍粉和还原铁粉的研制开发工作,是一等国家发明奖项目“乙种分离膜的制造技术”及三等国家发明奖“氮气预热法制取超细羰基镍粉末及装置”的主要发明者之一。

收稿日期:1993.11.2.

d' , 这三条曲线将 $H_2\% - T$ 平面分成三个区域 B' 、 C' 、 D' , 其中存在的稳定相分别为 Fe_3O_4 相、 FeO 相和 Fe 相。

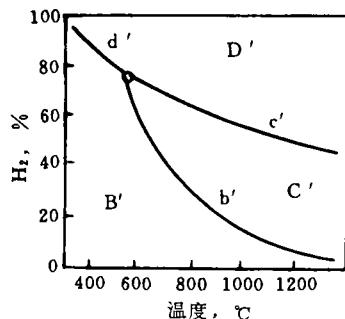


图 1 Fe—O—H 系平衡气相组成与温度的关系

Fig. 1 Relations between equilibrium compositions of gas phases and temperature in Fe—O—H system

反应(1)、(2)、(3)均为吸热反应, 因此从热力学观点, 二次还原的温度越高越有利于脱氧反应的进行。

从图 1 可知, 高温时某一含 H_2 量的气氛处于还原势(使反应朝还原方向进行), 但在冷却降温过程中却逐渐变成氧化性气氛, 使已还原了的铁重新氧化。例如, 在 800℃ 时含有近 30% 水蒸气的 H_2 气氛尚可使 FeO 还原为 Fe , 但如冷却至 150℃, 则同样组成的 H_2 气氛却使已还原的铁重新氧化; 其时为了防止铁的再氧化, 必须使气氛中的水蒸气含量小于其平衡气相组成(5%)^[7], 这在图 2 中更为清晰易见。

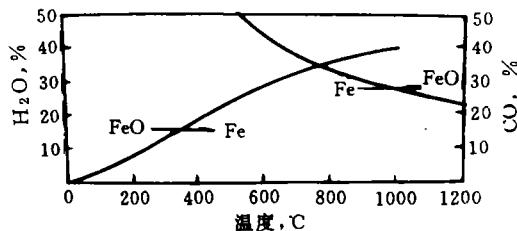
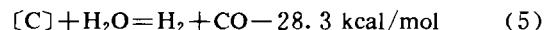
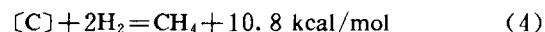


图 2 Fe—FeO、CO—CO₂ 和 H₂O—H₂ 系平衡状态图

Fig. 2 Equilibrium state diagram of Fe—FeO, CO—CO₂ and H₂O—H₂

2.1.2 脱碳反应

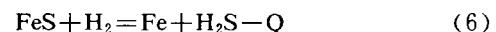
海绵铁粉中的碳主要固溶于 Fe 形成渗碳体(Fe_3C)。在铁粉二次还原过程中, 除了铁粉中的氧和碳进行自身反应脱碳外, 主要有如下脱碳反应:



反应(4)为放热反应, 对于含碳量较高的铁粉光藉靠干 H_2 的脱碳是有限而不充分的。反应(5)为吸热反应, 因此含有较多量水蒸气的湿 H_2 在高温时有助于铁粉的高度脱碳。

2.1.3 脱硫反应

在二次还原过程中还原气氛中的 H_2 与海绵铁粉所含的硫(以 FeS 形态存在)发生如下反应:



而使铁粉的硫含量大幅度降低。例如, 在用分解氨进行二次还原时, 可使海绵铁粉的硫含量从 0.011%~0.016% 降低至 0.003%~0.008%^[8]; 又在含湿的转化天然气中进行二次还原可使海绵铁的硫含量从 0.05% 降到 0.01% (此数据是冶金部钢铁研究总院于 1980 年在天津粉末冶金厂作二次还原试验时获得的)。

2.1.4 脱氮反应

海绵铁粉约含有 18~70ppm 的微量氮, 其中溶于铁中的氮(以铁的氮化物呈现)占绝大多数, 不溶解的氮少于 5ppm^[9]。氮含量对铁粉压缩性的影响比之碳含量更大。例如, 氮含量在 100~1000ppm 范围内, 每减少 10ppm 约可使铁粉的压坯密度提高 0.005g/cm³, 而对同样的碳含量来说, 相应的变化, 仅使压坯密度提高 0.001g/cm³(见图 3); 当氮含量在 30~60ppm 范围时, 影响更甚, 每降低 10ppm 约可使压坯密度提高 0.05g/cm³, 而对相同碳含量来说, 相应的变化使压坯密度的提高仍然为 0.001g/cm³ 左右。因此, 减少铁粉中的微量氮对提高铁粉压缩性具有重要作用。

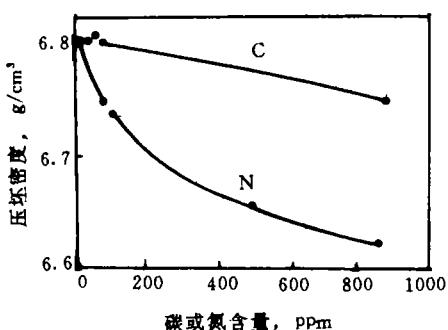


图 3 碳和氮含量对海绵铁粉压缩性的影响
(加压 500MPa, 压模润滑)

Fig. 3 Influence of carbon and nitrogen contents on the compressibility of sponge iron powder

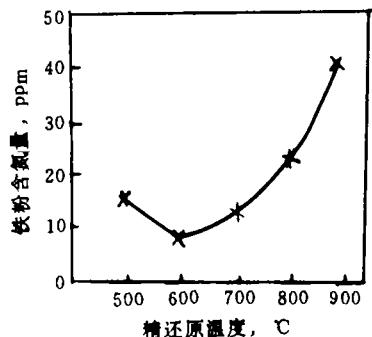


图 4 精还原温度对铁粉含氮量的影响
(在分解氨气氛中保温 70min)

Fig. 4 Influence of fine reduction temperature on nitrogen contents of iron powder

铁粉在二次还原时，气氛中的 H_2 与铁粉中的 N_2 能发生反应： $2[N] + 3H_2 = 2NH_3 + 22 \text{ kcal/mol}$ ，使铁粉中的氮脱除。由图 4 可知，在分解氨气氛保温 70min 的条件下，脱氮的最佳温度为 600°C，这时可使氮含量降至 10ppm 以下，甚至降至 4ppm 也是可能的；当温度在 500°C 以下或 800°C 以上时，脱氮不多。其理由如下：因脱氮属放热反应，反应温度愈低，脱氮反应的平衡常数愈大，有利于脱氮；但温度愈低， N_2 的扩散系数愈小，使 N_2 从铁粉颗粒内部扩散至表面的速度减慢而不利于脱氮。当温度升高时，情况恰巧相反。因

此从温度对脱氮反应平衡常数和 N_2 扩散系数的相反影响来考虑，必然存在一最佳脱氮温度。然而，在 600°C 精还原时，试验证明，铁粉中氧化铁的还原及碳的脱除不能充分进行，这就违背了主要承担脱碳、还原的精还原目的。所以，制取高密度铁粉的精还原工艺可这样处理：先在 800°C 以上的高温进行还原和脱碳处理，此后在 600°C 进行较低温的脱氮处理。日本川崎制铁所采取上述精还原工艺(配合高温的一次还原工艺)创制了牌号 KIP 270MS 的高压缩性还原铁粉，其压缩性接近一般的水雾化铁粉和电解铁粉。

2.2 H_2 二次还原铁氧化物的动力学分析

氢二次还原过程中所产生的脱氧、脱碳、脱硫和脱氮等诸反应均属于固—气多相反应。 H_2 必须首先经过周围的气体薄膜(称为外部扩散)和固体产物层(称为内部扩散)扩散到反应界面，然后发生反应，生成的气体从固体内部扩散到气相中去。因此，整个反应过程的速率可能取决于 H_2 扩散到固体表面的速度和反应生成的气体从固体内部向气相的扩散速度，也可能取决于化学反应本身的速率。一般来说，在较高温度下进行二次还原时，化学反应本身进行很快，因而对于二次还原中所产生的各反应，其整个反应过程的快慢取决于扩散速度；致使固体料层的厚度受

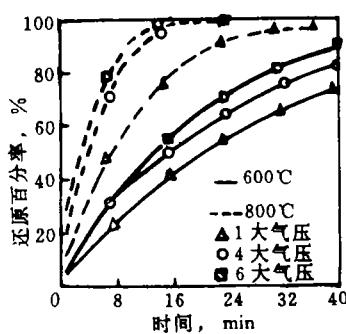


图 5 气体压力对还原动力学的影响

Fig. 5 Influence of gas pressure on reduction dynamics

到限制。

图 5 所示为氢还原氧化铁时气体压力和温度对还原动力学的影响^[7]。从图 5 可见, 气体压力和温度的增高都使还原明显加快。但过高的温度易于使铁粉烧结成硬块, 为以后的破碎带来困难; 或导致新的加工硬化。当采用高压还原时, 还原温度可大大降低, 从而还原所得的铁粉不致烧结成硬块。然而, 由于压力提高, 还原炉不易保持密封, 故在工业生产中目前尚难以采用高压还原。

3 铁粉二次还原的工艺控制

氢和分解氨都可作为铁粉二次还原用的气体, 这两种气体都不存在高碳势的组分, 完全防止了过程中渗碳现象的发生。与纯 H₂ 相比, 分解氨中具有 25% 左右的 N₂。虽然 N₂ 是惰性气体, 但它的存在减少了还原的有效组分 H₂ 的浓度, 会使气氛的还原能力有所降低。然而, 由于 H₂ 的扩散能力大于 N₂ 的扩散能力, N₂ 对 H₂ 的影响比之对 CO 小得多。实验证明, 20% 左右的 N₂ 对 H₂ 还原氧化铁的速率影响不大。另外, 由于分解氨的价格比纯

H₂ 低, 且又容易获得。所以, 尽管纯 H₂ 是最佳的二次还原用气体, 现在国外绝大多数粉末冶金厂仍然乐于采用分解氨。

作为铁粉二次还原用的炉子有低生产率的推舟炉、中等生产率的步进梁式炉、生产能力大的钢带连续传送炉(带式炉)和辊底传送炉。现今工业上普遍应用带式炉(见图 6)。

二次还原的作业简述于后: 原料铁粉由加料斗 20 装入, 铺堆于钢带 23 上, 其堆积高度一般为 20~32mm; 铁粉随钢带传送前进, 经过预热段 19、还原段 18 进入冷却段 17。冷却段设置有风冷和水冷两部分; 还原料层先通过风冷然后水冷, 以避免还原了的铁粉层从高温(850℃以上)陡然急冷至 650℃而导致粉末氧化和硬化^[10]。冷却至 100~200℃出炉的铁饼经扒料机 13 扒碎后破碎成铁粉。还原用的干分解氨必须从出料端通入炉内, 其流向与铁粉的前进方向相反(即与铁粉逆向前进), 经冷却段, 至加热段前端的排气管逸出。炉内的还原气氛应保持正压, 以防止空气吸入而引起爆炸。

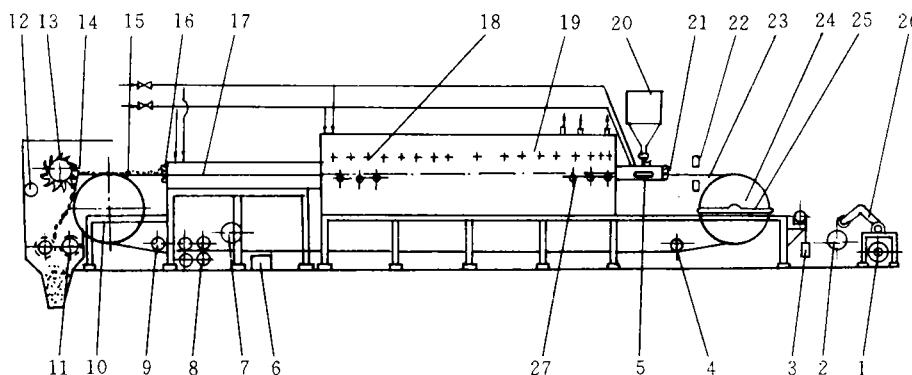


图 6 带式二次还原炉示意图

Fig. 6 Schematic diagram of belt-type secondary reduction furnace

- 1. 卷扬机 2. 卷带机 3. 张紧装置 4. 改向轮 5. 炉料对中装置 6. 焊接台 7. 备用带
- 8. 压紧传送辊 9. 改向轮 10. 炉尾滚筒 11. 辗式破碎机 12. 吸尘口 13. 扒料机 14. 铲料板
- 15. 海绵铁 16. 密封辊 17. 冷却段 18. 还原段 19. 预热段 20. 料斗 21. 密封辊
- 22. 钢带跑偏控制 23. 工作钢带 24. 炉火滚筒 25. 钢带跑偏装置 26. 压带辊 27. 钢带托辊

二次还原工艺控制的要点如下：

(1) 对原料铁粉的要求

二次还原工艺条件应根据一次还原铁粉中的含铁量(一定程度上反映含氧量)和含碳量确定。对于高质量铁粉的制取,精还原一般要求原料铁粉的含铁量 $\geq 97\%$,含碳量 $\leq 0.4\%$ 。武钢粉末冶金公司采用不夹生、又未严重过烧渗碳的一次还原粉(总Fe $\geq 98\%$,C=0.2%~0.3%)作为二次还原的原料^[1]。如原料铁粉的含碳量 $\geq 0.4\%$ ~0.6%,则需使用增湿气氛才能达到降碳至 $\leq 0.01\%$ 的要求。总铁量过低(例如为96%)的原料铁粉,其氧含量过高,要经过两个循环的精还原才能使总铁量达到 $\geq 99\%$ 。

(2) 二次还原温度与保温时间

从以上二次还原的热力学和动力学分析已知,提高温度可使还原程度和还原速率大大提高。对于海绵铁粉,一般采取的还原温度为800~950°C,最好是高于850°C。当精还原温度超过950°C时,还原后的铁粉会烧结成硬铁饼,产生多量粗颗粒,而使其破碎造成困难;若予以强行破碎,则由于再次发生加工硬化,其综合性能指标——压缩性急剧下降,以

致无法使用。对于水雾化铁粉,由于其颗粒密实而无孔隙,加以表面粗糙度也较小,不易烧结成块,所以其精还原温度可以较高,一般为1000°C。有时为了制得低松装密度、较高成形性的水雾化铁粉,例如德国mannesmann公司WPL200铁粉(松装密度为2.6g/cm³,兼有还原铁粉高成形性的特点),所采取的精还原温度更高,达1050~1100°C,使细颗粒团聚成海绵状的粗颗粒而达到上述目的。

二次还原的保温时间一般在60min以上,为脱碳时间和脱氧时间之和。若原料铁粉的含碳量高,则需要延长脱碳时间;若含氧量高,则需要延长脱氧时间。所以,在一个还原炉的加热段范围内如何区分脱碳区和脱氧区,以及如何调节它们的长短,对于处理碳含量或氧含量较高的铁粉是至关重要的。合理的方式是,主要用于脱碳的增湿气体从炉子的进料端通入,而主要用于脱氧的干气体从出料端通入;两种气氛在炉子的排气管处汇集一起排出。因此,排气管所在位置决定了脱碳区和脱氧区的长短,也即决定了脱碳和脱氧的时间。这就是说,还原炉的前半部(进料端部分)是处于脱碳性气氛内,其后半部(出

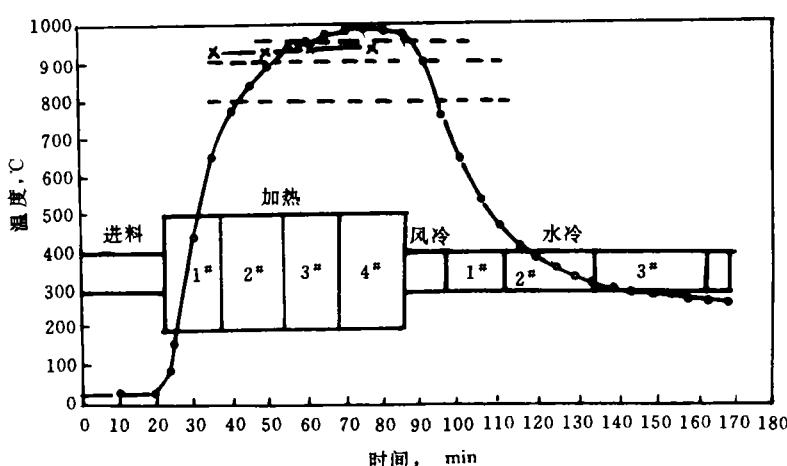


图7 二次精还原马弗炉内铁粉层温度实测曲线

●—马弗炉内铁粉温度； ×—控温仪表温度(马弗炉上面测温点)

Fig. 7 Practically measured curve of temperature of iron layer in fine secondary reduction muffle furnace

料端部分)处于还原性气氛内,而这两种气氛的接界处就是排气管的安装位置。日本川崎铁粉厂所用精还原炉的脱碳区或脱氧区可予以调节,其具体措施是:在离进料端 500~3000mm 的加热段前段分别安置了三根不同距离的排气管^[12],根据需要可随意开关,这样也就可有三个不同长度的脱碳区或脱氧区。

目前,国内所有铁粉厂的二次还原作业均只采用一种未增湿的还原气体从出料端通入炉内,其流向与炉内铁粉的前进方向相反。因此,虽然也可大致上区分脱氧区(依赖于还原气氛脱氧)和脱碳区(依靠铁粉脱氧还原后所形成的水蒸气进行脱碳),但该二区所占炉子的长短比例却难以判定。从而,在精还原过程中只能依靠原料铁粉的前进速度控制总的精还原保温时间,而且为了充分利用加热段长度得以在较短保温时间内制得高质量的铁粉产品,对原料铁粉也提出颇高的要求。例如,武钢铁粉厂在采用 $\text{Fe} \geq 98\%$ 、 $\text{C} = 0.2\%$ ~0.3%的一次还原铁粉条件下,控制的较佳精还原温度和保温时间分别约为 900℃ 和 60min。图 7 示出武钢精还原带式炉内铁粉层的实测温度与其运行时间的关系曲线。

(3) 对气氛露点(含水量)的要求

对于从出料端进入的干还原气体,要求其水蒸气含量少于 4%;对于含碳量高达 0.6%的原料铁粉,要求从进料端通入的增湿气体的含水蒸气量多于 6%^[13]。这样,既可保证铁粉在加热段后半部分的有效脱氧和在冷却段中不致再氧化,又可保证铁粉在加热段前半部分的大量脱碳。例如,在精还原温度为 800~950℃、加热时间在前半部为 10~150min、后半部为 30~170min 的条件下,采用上述二种不同分解氨气氛及其通入方式,可使含碳 0.1%~0.6%、金属铁 93%~98% 的原料铁粉精还原成含碳小于 0.01%、氢损值小于 0.2%、总铁等于或大于 99.0% 的高级铁粉,其压块密度可高达 6.76g/cm³(在

500MPa 压制下)。

文献[11]指明,二次还原用分解氨的露点应根据下列原则确定:(1) 分解氨气的露点应低于还原反应的平衡露点;(2) 由于干燥气体从冷却端向进料端流动,与铁粉逆向而行,炉膛内气氛露点会由冷却端至进料端方向逐渐升高,这有利于高温区的脱碳反应;(3) 随着冷却,炉料温度降低,还原反应中与之相平衡的露点也随之降低,因此需考虑冷却过程中反应向生成氧化物方向进行而产生的“低温氧化问题”。图 8 以图解形式清楚地示明还原反应中分解氨的平衡和铁粉的低温氧化情况^[14]。所以,由出料端进入的分解氨露点必须低于与出口温度相平衡的气氛露点,也即当出口温度为 100℃ 时,进入气体的露点应 $\leq -11.5^\circ\text{C}$, 200℃ 时露点应 $\leq 13.5^\circ\text{C}$, 以避免铁粉的低温氧化。武钢粉末冶金公司所用分解氨的露点可低至 -73°C , 防止了铁粉的低温氧化,确保了高水准(低氧、低碳)铁粉的获得。

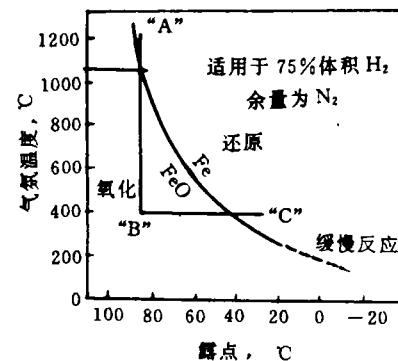


图 8 氧化—还原平衡图

Fig. 8 Equilibrium diagram of oxidation-reduction

(4) 分解氨中残氨量和原料液氨中含油量的限定

分解氨中的残氨量愈少愈好,以避免铁粉因氮化而降低其压缩性。必须防止液氨中所含的油进入氨分解炉,不然,油随着氨气在分解炉内裂解,其结果是,一方面油中所含的硫会使分解炉中的触媒中毒, NH_3 得不到充

分分解而产生高的残氨量;另一方面由于气氛中含有油的裂解物(碳氢化合物),不仅有碍分解氨对铁粉的脱碳作用,严重时反而可能导致铁粉的渗碳。在武钢粉末冶金公司引进的分解氨制造装置系统中,配有氨气的过滤除油器,它能使氨气中的含油量降低至1.0ppm;另配有分解氨的双塔分子筛干燥器,它使分解氨中的残氨量不大于5ppm。这

样就杜绝上述有害情况的发生。

(5) 附加铁粉脱氮的二次精还原处理

为了制造高密度制品用的还原铁粉,最好先将原料铁粉在高温($\geq 850^{\circ}\text{C}$)下进行脱氧、脱碳的首次精还原,然后在 600°C 保温70min进行脱氮的低温精还原,以使铁粉的氮含量降到10ppm以下。

4 参考文献

- 1 Э Я Попиченко. Порошковая Металлургия, 1977, (11): 5~9.
- 2 А Ф Жорняк, Идругие. Порошковая Металлургия, 1983, (8): 103~104.
- 3 俞燮廷等. 中国金属学会1979~1980年优秀论文选集,第二分册. 北京:冶金工业出版社. 84~98.
- 4 俞燮廷. 国外金属材料, 1983, (9): 56~64.
- 5 Donald H Antnsen, et al. Metals Handbook, Vol 7. New York: American Society for Metals, 1984. 80~92.
- 6 Б А Капустин, Идругие. Порошковая Металлургия, 1974, (6): 17~21.
- 7 黄培云. 粉末冶金原理. 北京:冶金工业出版社, 1982. 39~40.
- 8 李森蓉等. 我国的铁粉生产与建设. 1991年全国粉末冶金学术会议论文. 15.
- 9 森岡恭昭. 粉体および粉末冶金, 1976, 22(8): 247~256.
- 10 铁粉生产技术. 对日本川崎铁粉生产技术座谈小组, 1978. 11.
- 11 李森蓉等. 金属粉末技术进展. 北京:冶金工业出版社, 1990. 158~167.
- 12 刘传习等. 粉末冶金工艺学. 北京:科学普及出版社, 1987. 38~39.
- 13 日本公开专利. 昭52-156714. 1977. 12. 27.
- 14 俞燮廷. 还原铁粉的辊底炉装置. 国外金属材料, 1987, (1): 62~64.

FUNDAMENTAL AND TECHNOLOGICAL CONTROL FOR SECONDARY REDUCTION OF IRON POWDER

Yu Xieting

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The fine reduction technology for the heat treatment of iron powder at 800—1000°C in hydrogen and associated ammonia gas has become an effective means to produce high standard iron powder presently. The paper has given thermodynamics analysis for decarbonization, deoxidation, desulphurization and denitrification, and outlined the key points to be controlled, such as starting iron powder, atmosphere, temperature, holding time etc. in the process of secondary reduction.

Key Words iron powder secondary reduction