

# 高碳锰铁氧化脱磷的理论分析

郭培民 李正邦 林功文

(北京钢铁研究总院 北京 100081)

**摘 要** 对高碳锰铁氧化脱磷保锰进行了理论分析。CaO 系渣不能实现氧化脱磷保锰,而 BaO 系渣可实现氧化脱磷保锰,但 MnO 活度及 BaO 活度必须很高,同时锰铁中硅含量必须很低。适当降低反应温度有利于氧化脱磷保锰,高碳锰铁中碳不利于脱磷,但适当降低温度能有效提高脱磷效率。1 673 K 条件下,当 [%C] = 3.8 时,脱磷效果最佳。

**关键词** 高碳锰铁,氧化脱磷,热力学

中图分类号 TF642.1,TF611 文献标识码 B 文章编号 1001-1943(2000)03-0001-04

## THEORETIC ANALYSIS OF OXIDIZING DEPHOSPHORIZATION OF HIGH-CARBON FERROMANGANESE

Guo Peimin Li Zhengbang Lin Gongwen

(Beijing Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

**Abstract** The theoretic analysis is conducted on oxidizing dephosphorization for high-carbon ferromanganese. CaO-based Slag does not realize oxidizing dephosphorization and a good manganese recovery, while BaO-based does, which needs higher activity of MnO and BaO and lower content of silicon. Decreasing temperature of reaction suitably is advantageous to oxidizing dephosphorization and a good manganese recovery. Carbon in the ferromanganese is disadvantageous to dephosphorization, while decreasing temperature suitably can increase efficiency of dephosphorization. Under the condition of 1 673 K, effect is good when content of carbon is 3.8%.

**Keywords** high carbon ferromanganese, oxidizing dephosphorization; thermodynamics

我国高炉锰铁磷含量高达 0.5%~0.6%,直接影响钢的品种与质量,因此开展高碳锰铁合金脱磷研究,对提高钢的质量有着重要意义。

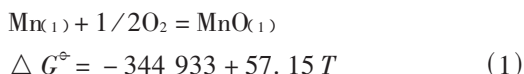
还原脱磷能有效去除锰铁中的磷<sup>[1]</sup>,但是它只能针对低碳锰铁;对于高碳锰铁,还原脱磷几乎没有作用;另一方面,还原渣中含有 Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>,遇水蒸汽产生剧毒 PH<sub>3</sub> 气体,成为公害,目前还未有好方法处理含 Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 的还原渣。因此开展氧化脱磷具有深远意义。

华东冶金学院对用 BaO 渣系的脱磷进行了

实验室研究,取得了一定成果<sup>[2-6]</sup>,但未能系统地氧化脱磷进行理论分析。本文将对高碳锰铁氧化脱磷进行理论分析,为合理选择工艺参数提供依据。

### 1 保锰条件

氧化脱磷必然使用氧化剂,为了不使锰铁合金中锰烧损或尽可能少烧损,必须对氧化气氛有一定要求。液态锰与氧气可发生如下反应<sup>[7]</sup>:



保锰条件为  $\Delta G \geq 0$ ，即  $\Delta G = \Delta G^\ominus +$

$$RT \cdot \ln \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \geq 0$$

$$\lg P_{\text{O}_2} \leq -\frac{36\,030}{T} + 5.970 + 2\lg a_{\text{MnO}} - 2\lg a_{\text{Mn}} \quad (2)$$

研究氧化脱磷保锰用的高碳锰铁成分及其质量分数见表 1。

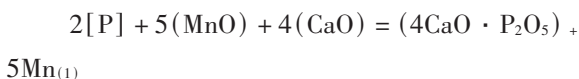
表 1 高碳锰铁成分及其质量分数

成 分	[C]	[Si]	[Mn]	[Fe]	[P]
质量分数/%	6	1	65	27.5	0.5
<i>x</i>	0.225	0.016	0.533	0.221	0.003

表 2 氧化脱磷时保锰所需的  $P_{\text{O}_2}$

Pa

<i>T</i> /K	$a_{\text{MnO}} = 1$	$a_{\text{MnO}} = 0.5$	$a_{\text{MnO}} = 0.1$
<i>T</i> = 1 573	$\leq 3.354 \times 10^{-11}$	$\leq 8.386 \times 10^{-12}$	$\leq 3.354 \times 10^{-13}$
<i>T</i> = 1 673	$\leq 7.867 \times 10^{-10}$	$\leq 1.966 \times 10^{-10}$	$\leq 7.867 \times 10^{-12}$
<i>T</i> = 1 773	$\leq 1.290 \times 10^{-8}$	$\leq 3.225 \times 10^{-9}$	$\leq 1.290 \times 10^{-10}$



$$\Delta G^\ominus = -173\,316 + 218.3T \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{Mn}}^5 \cdot a_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{a_{\text{CaO}}^4 \cdot a_{\text{P}}^2 \cdot a_{\text{MnO}}^5}$$

对于表 1 中的高碳锰铁，令  $a_{\text{MnO}} = 1$ ， $a_{\text{CaO}} =$

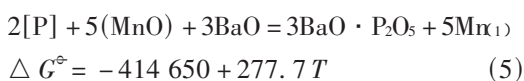
1， $a_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = 1$ ，可得：

$$\Delta G = -173\,316 + 151.7T$$

当  $\Delta G = 0$  时， $T = 1\,142\text{ K}$ ，即  $T < 1\,142\text{ K}$ ，才能实现氧化脱磷且保锰。因此用 CaO 系渣不能实现锰铁氧化脱磷保锰。

### 2.2 BaO 系渣氧化脱磷保锰的可能性

BaO 系渣氧化脱磷且保锰的化学反应式如下：



$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{Mn}}^5}{a_{\text{P}}^2 \cdot a_{\text{MnO}}^5}$$

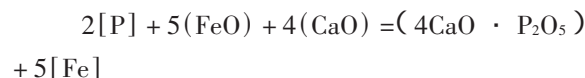
当  $a_{\text{Mn}} = 1$  时，可得  $\Delta G = -414\,650 + 211.1T$

根据  $\ln \gamma_{\text{Mn}} / \gamma_{\text{Mn}}^\ominus = \ln \gamma_{\text{Solv}} + 0.018 x_{\text{Mn}} - 2.11 x_{\text{C}} - 8.06 x_{\text{P}} - 3.3 x_{\text{Si}}^{[8]}$ ，可得  $\gamma_{\text{Mn}} = 0.35$ ，于是  $a_{\text{Mn}} = \gamma_{\text{Mn}} \times x_{\text{Mn}} = 0.187$ 。氧化脱磷时保锰所需的氧势条件见表 2。可见，渣中 MnO 活度越大，保锰所需氧势越高，锰铁熔体温度越高，保锰所需氧势越高。

## 2 渣系选择

### 2.1 CaO 系渣氧化脱磷保锰的可能性

根据：



$$\Delta G^\ominus = -767\,166 + 283.3T^{[9]} \quad (3)$$

可得：

$\Delta G = 0$  时， $T = 1964\text{ K}$ ，即  $T < 1964\text{ K}$ ，可实现脱磷保锰。因此用 BaO 系渣能够实现氧化脱磷且保锰。

### 3 锰铁合金平衡磷含量 [%P]<sub>e</sub>

根据  $\Delta G^\ominus = -RT \ln \frac{a_{\text{Mn}}^5}{a_{\text{P}}^2 \cdot a_{\text{MnO}}^5}$  可得

$$a_{\text{P}} = \sqrt{\exp(\Delta G^\ominus / RT)} \cdot a_{\text{Mn}}^{5/2} \cdot a_{\text{MnO}}^{-5/2} \quad (6)$$

由式 (6) 可计算出不同条件下的 [%P]<sub>e</sub>，见表 3。可见，在一定温度下，(MnO) 活度较高时，锰铁合金中 [%P]<sub>e</sub> 较低。而温度高时，[%P]<sub>e</sub> 也随之变

表 3 不同条件下的 [%P]<sub>e</sub>

<i>T</i> /K	$a_{\text{MnO}} = 1$	$a_{\text{MnO}} = 0.5$
1 573	0.021	0.119
1 673	0.055	0.307
1 723	0.085	0.478

高。为使锰铁中  $[\%P]_e = 0.1$ , 1 573K、1 673K 和 1 723K 条件下, 渣中  $a_{MnO}$  应分别为 0.537、0.780 和 0.934。

## 4 影响脱磷保锰的因素分析

### 4.1 渣中 MnO 活度的影响

根据式(5)可计算出不同  $a_{MnO}$  下的反应自由能, 见表 4。可见, 一定温度下, 随着  $a_{MnO}$  的降低, 脱磷保锰的反应自由能升高, 当  $a_{MnO} < 0.5$  时, 实现脱磷保锰的可能性大为降低; 在一定  $a_{MnO}$  下, 反应温度降低, 脱磷保锰的反应自由能降低。因此, 低温高氧化性渣有利于氧化脱磷保锰。

表 4 式(5)的反应自由能 kJ

$T/K$	$a_{MnO} = 1$	$a_{MnO} = 0.5$	$a_{MnO} = 0.1$
1 573	-82.6	-37.3	68.0
1 673	-61.5	-13.3	98.7
1 773	-40.4	10.7	129.3

### 4.2 渣中 BaO 的影响

考虑渣中 BaO 对脱磷保锰的影响时, 根据式(5)可得:

$$a_P = \sqrt{\exp(\Delta G^\ominus/RT)} \cdot a_{Mn}^{5/2} \cdot a_{MnO}^{-5/2} \cdot a_{BaO}^{-3/2} \quad (7)$$

对于表 1 所示的高碳锰铁,  $a_P = 0.09$ 。

$$a_{MnO}^{-5/2} \cdot a_{BaO}^{-3/2} \quad (8)$$

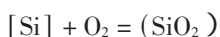
当  $T = 1 673$  K 时,  $a_{BaO}$  对  $[\%P]_e$  的影响见表 5。渣中  $a_{BaO}$  越大,  $[\%P]_e$  越低。因此氧化脱磷且保锰时, 渣中  $a_{BaO}$  和  $a_{MnO}$  都必须很高。

表 5 不同  $a_{BaO}$  所对应的  $[\%P]_e$

$a_{BaO}$	$a_{MnO} = 1$	$a_{MnO} = 0.78$
1	0.055	0.10
0.5	0.153	0.285

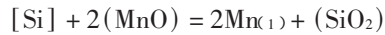
### 4.3 硅的影响

当锰铁中含有一定量硅时, 氧化脱磷时可能发生如下反应:



$$\Delta G^\ominus = -810\,740 + 212.4T \quad (9)$$

将式(1)与式(9)关联可得:



$$\Delta G^\ominus = -120\,754 + 98.1T \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_{Mn}^2 \cdot a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot a_{MnO}^2}$$

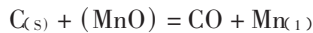
令  $a_{SiO_2} = 1$ ,  $a_{Si} = 1$ ,  $a_{Mn} = 0.187$ , 可得:

$$\Delta G = -120\,754 + 70.2T - 2RT \ln a_{MnO}$$

当  $T = 1 673$  K,  $a_{MnO} = 1$  时,  $\Delta G = -3\,309$  J。在实际渣系中  $SiO_2$  与 BaO 结合生成  $2BaO \cdot SiO_2$ , 因此  $a_{SiO_2} < 1$ , 故锰铁中的硅将被氧化生成  $SiO_2$  进入渣中。氧化脱磷时, BaO 系渣约占锰铁重量的 10%, 即 100kg/t, 当锰铁中含 1% Si, 令硅被氧化至痕迹, 生成  $SiO_2$  21.4 kg/t, 可见, 如此多的  $SiO_2$  不仅稀释渣中 BaO 和 MnO 的浓度, 而且  $SiO_2$  还与 BaO、MnO 生成稳定相  $2BaO \cdot SiO_2$  和  $2MnO \cdot SiO_2$ , 降低了 BaO 和 MnO 的活度, 因此对脱磷产生不利影响。由此可知, 氧化脱磷之前必须先脱硅, 保证脱磷时锰铁合金中  $[\%Si] < 0.1$ 。

### 4.4 碳的影响

高碳锰铁合金中含碳高, 碳接近饱和。碳与 (MnO) 发生如下反应:



$$\Delta G^\ominus = 240\,160 - 146.98T \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_{Mn}}{a_{MnO} \cdot a_C}$$

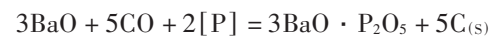
对于表 1 中的高碳锰铁,  $\Delta G = 240\,160 - 160.92T - RT \ln a_C - RT \ln a_{MnO}$

当  $T = 1 673$  K 时, 假定  $a_C = 1$ ,  $a_{MnO} = 1$ ,

$$\Delta G = -29\,058$$

当  $T = -1 673$  K 时, 假定  $a_C = 1$ ,  $a_{MnO} = 0.5$ ,  $\Delta G = -19\,417$  J

可见, 锰铁中碳比锰更容易氧化。将式(5)和式(11)关联, 可得:



$$\Delta G^\ominus = -1\,615\,450 + 1\,012.6T \quad (12)$$

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_C^5}{a_{BaO}^3 \cdot a_P^2} \quad (13)$$

当锰铁中碳饱和时, 令  $a_{BaO} = 1$ , 可得  $\Delta G = \Delta G^\ominus - 2RT \ln a_P$

在  $T = 1 673$  K 条件下, 当  $[\%P] = 0.5$  时,  $\Delta G = 83\,813$  J; 当  $[\%P] = 0.3$  时,  $\Delta G = 98\,023$

J。在  $T = 1\ 573\ \text{K}$  条件下, 当  $[\% \text{P}] = 0.5$  时,  $\Delta G = -17\ 756\ \text{J}$ ; 当  $[\% \text{P}] = 0.3$  时,  $\Delta G = -4\ 396\ \text{J}$ 。可见, 在锰铁中碳饱和条件下, 当  $T = 1\ 673\ \text{K}$  时, 碳能还原渣中 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 但当  $T = 1\ 573\ \text{K}$  时, 碳不能还原渣中 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )。

实际上高碳锰铁中碳未达到饱和, 其活度系数可根据  $\ln \gamma_{\text{C}} = -1.635 + 10.889 x_{\text{C}} + 1.467 x_{\text{Fe}}$  估算<sup>[10]</sup>, 如表 1 所示的高碳锰铁,  $\gamma_{\text{C}} = 3.251$ , 即  $a_{\text{C}} = 0.732$ 。代入式(13)可得:

$$\Delta G = -1\ 615\ 450 + 999.6 T - 2 RT \ln a_{\text{P}}$$

根据上式可计算出  $\Delta G$ , 见表 6。当  $\Delta G = 0$  时,  $T = 1\ 598\ \text{K}$  ( $[\% \text{P}] = 0.3$ )。

表 6 式(12)的  $\Delta G/\text{J}$  ( $a_{\text{C}} = 0.732$ )

$T$	1 573 K	1 623 K	1 673 K
$[\% \text{P}] = 0.5$	-38 206	11 770	62 064
$[\% \text{P}] = 0.3$	-24 845	25 715	76 274

因此对于高碳锰铁, 在  $1\ 673\ \text{K}$  条件下, 用  $\text{BaO}$  系渣氧化脱磷时,  $[\text{C}]$  比  $[\text{P}]$  易氧化, 虽然  $[\text{C}]$  氧化反应生成  $\text{CO}$  改善脱磷动力学条件, 但高碳锰铁中碳含量高, 这将消耗大量氧化剂, 另外脱磷时间不能过长, 否则容易产生回磷现象。减少回磷的途径之一是降低反应温度, 如  $T < 1\ 598\ \text{K}$  时, 可保证  $[\% \text{P}] = 0.3$  时不因为碳还原 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 而回磷。

当  $T = 1\ 673\ \text{K}$  条件下,  $\Delta G = 0$  时, 有

$$\ln a_{\text{C}} = 0.4 \ln a_{\text{P}} - 1.132$$

当  $[\% \text{P}] = 0.3$  时, 可得  $a_{\text{C}} = 0.244$ , 即可算出  $[\% \text{P}] = 3.8$ , 可知, 锰铁中  $[\% \text{C}] = 3.8$  时, ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 不被  $[\text{C}]$  还原, 此时  $[\text{P}]$ 、 $[\text{C}]$  都会被氧化,  $[\text{C}]$  被氧化产生  $\text{CO}$  可改善氧化脱磷的动力学, 当  $[\% \text{C}] < 3.8$  时, 随着  $[\% \text{C}]$  的降低, 锰铁中锰活度提高, 锰氧化损失增加。因此  $[\% \text{C}]$  在  $3.8$  左右时, 氧化脱磷效率最高, 这与文献[6]的研究结果相一致。

## 5 结 论

5.1 对于高碳锰铁, 氧化脱磷且保锰的氧势条件为:

$$\lg P_{\text{O}_2} \leq -\frac{36\ 030}{T} + 5.970 + 2 \lg a_{\text{MnO}} - 2 \lg a_{\text{Mn}}$$

当  $T = 1\ 673\ \text{K}$ ,  $a_{\text{MnO}} = 1$  时,  $P_{\text{O}_2} < 7.867 \times 10^{-10}\ \text{Pa}$ 。

5.2  $\text{CaO}$  系渣不能实现氧化脱磷保锰,  $\text{BaO}$  系渣可实现氧化脱磷保锰。

5.3 对于  $\text{BaO}$  系渣, 渣中  $\text{BaO}$  和  $\text{MnO}$  活度很高时才可能实现氧化脱磷保锰, 在  $T = 1\ 673\ \text{K}$ ,  $a_{\text{BaO}} = 1$ ,  $a_{\text{MnO}} = 0.78$  条件下,  $[\% \text{P}]_{\text{e}} = 0.1$ 。

5.4 适当降低反应温度, 有利于氧化保锰脱磷。

5.5 高碳锰铁中硅含量必须很低才能有效氧化脱磷保锰, 否则脱磷效果很差, 甚至无脱磷效果。

5.6 高碳锰铁在  $1\ 673\ \text{K}$  条件下,  $[\text{C}]$  比  $[\text{P}]$  更易与 ( $\text{MnO}$ ) 反应, 因此降低了氧化剂利用率, 同时还能产生回磷现象。适当降低温度, 可有效减少  $[\text{C}]$  的氧化, 同时提高脱磷效率。

5.7  $1\ 673\ \text{K}$  下, 当  $[\% \text{C}] = 3.8$  时, 脱磷效果最佳。

## 参 考 文 献

- 汪大洲, 邵象华. 锰铁脱磷的实验研究. 钢铁, 1983, 18(4): 14
- 郭上型, 董元篪.  $\text{BaCO}_3$  基对高炉脱硅脱磷联动处理的工艺研究. 钢铁研究学报, 1999, 11(1): 3
- 朱本立, 邓美珍.  $\text{BaCO}_3\text{-BaCl}_2$  熔剂对锰铁熔体氧化脱磷的实验研究. 钢铁研究学报, 1996, 8(4): 6
- 郭上型, 董元篪. 锰铁合金用  $\text{BaO}$ - 卤化物渣系脱磷的实验. 钢铁, 1998, 33(1): 26
- 郭上型, 董元篪.  $\text{P}$ 、 $\text{Mn}$  在  $\text{BaO-BaF}_2\text{-MnO}$  渣和  $\text{Mn-Fe-C-P}$  熔体间的平衡分配. 钢铁研究学报, 1997, 9(6): 5
- 郭上型, 董元篪. 锰铁合金碳含量对  $\text{BaO-BaF}_2\text{-MnO}$  渣和锰铁合金熔体间  $\text{P}$ 、 $\text{Mn}$  平衡分配的影响. 华东冶金学院学报, 1997, 14(3): 209
- Turekdogan E. T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press, New York, 1980.
- 王世俊, 董元篪. 锰铁熔体中磷和锰的热力学性质. 钢铁研究学报, 1996, 8(2): 1
- 黄希祜. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 202
- 董元篪. 锰铁合金氧化脱磷的研究. 冶金物理化学论文集, 北京: 冶金工业出版社, 1997: 212 ~ 217