

真空冶金中金属氧化物的性质分析

刘大春, 杨斌, 戴永年

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

摘要: 对金属氧化物在真空条件下挥发性、稳定性及真空热还原进行了理论分析和讨论, 介绍了一些金属氧化物真空热还原的实验数据和进展. 通过这些分析和试验研究, 希望能对真空冶金技术在有色金属冶炼领域的应用有所帮助.

关键词: 真空冶金; 金属氧化物; 热还原

中图分类号: TF13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)02-0022-03

Analysis on the Characteristics of Metal - oxide in Vacuum Metallurgy

LU Da-chun, YANG Bin, DAI Yong-nian

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The theoretical analysis on the volatility, the stability and heat-reducing of metal-oxide in vacuum conditions is made, and some experimental data and the new development in recent years are provided, which hopefully offers some references for the wide application of vacuum metallurgy technology.

Key words: vacuum metallurgy; metal oxide; heat-reducing

0 引言

随着时代的进步,人们对各种金属材料的要求愈来愈高,因此对取得各种金属材料的冶金技术和手段也愈来愈苛刻.不仅要求新技术生产率高、成本低、资源利用率高,而且要求能耗低、对环境的污染小、产品的质量高等.真空冶金作为一种比较有特点的冶金技术,近几十年来在冶金行业,特别是在有色冶金行业得到了广泛的应用,取得了很好的经济效益和社会效益.例如:铅锡合金的分离、铅银的分离、锡精炼、锌铁合金的处理、硬锌提锌、银锌渣的处理、粗镉的精炼、稀有金属和贵金属的富集等都在应用真空冶金技术^[1].由于有色金属及其化合物的种类繁多、结构复杂,而真空冶金基础研究还处于初级阶段.需要我们对各种金属化合物在真空条件下的性质及行为进行更详实的研究工作,为真空冶金在工业上的应用铺平道路.金属氧化物只是化合物的一种形式,广泛存在于金属的矿产品、原料及中间产品中,对其在真空过程中的性质进行理论研究和实验验证具有理论和现实意义.

1 金属氧化物在真空下某些特性的分析

1.1 金属氧化物的挥发性

在真空蒸馏过程中,不管是针对金属,合金及金属化合物,每种组分都有一定的蒸气压.在一定温度及真空度下,蒸气压大的组分优先挥发,留下蒸气压小的组分,这就是真空蒸馏的依据.因此蒸气压影响氧化物的挥发性,蒸气压大的挥发性就大.

下面给出一些氧化物的蒸气压与温度关系式^[2].

$$\text{CaO} \quad \log P = -\frac{27\,400}{T} + 9.77 \quad 1\,635 \sim 1\,753 \text{ K}$$

$$\text{FeO} \quad \log P = -\frac{21\,000}{T} + 7.54 \quad 1\,853 \sim 1\,953 \text{ K}$$

收稿日期:2002-09-24.

第一作者简介:刘大春(1966.3~),男,博士研究生;主要研究方向:真空冶金.

$$\text{SiO}_2 \quad \log P = -\frac{26\,430}{T} + 13.43 \quad 2\,133 \sim 2\,503 \text{ K}$$

$$\text{SnO} \quad \log P = -\frac{13.60}{T} + 10.775$$

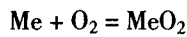
$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad \log P = -\frac{27\,320}{T} + 11.30 \quad 2\,600 \sim 2\,900 \text{ K}$$

利用氧化物的 $\lg P - T$ 关系式可画出蒸气压曲线如图 1。

分析关系式和图 1 都可看出, 金属氧化物在不同温度下有不同的挥发特性. 对于挥发性高的氧化物, 只要加热到一定温度就可汽化与挥发性低的氧化物分开, 真空条件促进挥发过程更快更容易进行. 实际生产中, 即可利用金属氧化物的挥发性不同进行某些生产过程。

1.2 金属氧化物在真空中的稳定性

金属氧化物 MeO_2 的生成反应为。



据有关热力学分析, Me, MeO_2 可视为纯凝聚态活度为 1, 则反应自由能:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (1)$$

其中 ΔG^0 为反应的标准自由能, 只是温度的函数. P_{O_2} 为反应中的氧压, 单位为大气压, 在真空中小于标准大气压, 则可能为 $10^0, 10^{-1}, 10^{-2}, \dots$, 用 10^{-m} atm 表示. 则(1)式变为:

$$\begin{aligned} \Delta G - \Delta G^0 &= -RT \ln 10^{-m} \\ &= 1.987 \times 2.303 mT = 4.576 mT \end{aligned} \quad (2)$$

分析(2)式可看出: 当一定温度下 (T 为定数), 系统的真空度提高 (m 增大), P_{O_2} 减小, ΔG 增大, 金属氧化物不易生成, 也就是说它的稳定性降低了. 当真空度为定数, 温度升高, 得到同样结论. 因此提高真空度和温度使金属氧化物的稳定性降低, 变得容易分解。

1.3 金属氧化物在真空中的还原性

我们进行冶炼的目的是为了得到金属材料, 因此就要把金属氧化物还原为金属. 有许多金属对氧的化学亲和力非常大, 极不容易还原, 除非提高还原温度. 但工业上的高温不易达到, 而且不经济, 在真空条件下降低了体系中还原产物蒸气的分压, 也就降低了最低还原温度^[3]. 因此, 一些有色金属和稀有金属的生产就采用了真空热还原法。

不同的氧化物发生的还原反应, 根据氧化物、还原出的金属和还原剂相态不同, 系统在反应中物料的增容程度也不同, 从而使得真空度对还原反应的影响也不同。

对于反应 $\text{MeO} + \text{X} = \text{Me} + (\text{XO})_g$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln P_{x_0} \\ &= \Delta G^0 + 4.576 \lg P_{x_0} \end{aligned} \quad (3)$$

在真空条件下 $P_{x_0} \approx P_{\text{系统}} = 10^{-m}$ atm

$$\text{则得到: } \Delta G - \Delta G^0 = -4.576 mT \quad (4)$$

从上式可看出: 温度一定时, 真空度增大 (m 增大), 反应的自由能减小, 使得还原反应更容易进行. 而不同温度时真空度对反应自由能的影响可由图 2 所示。

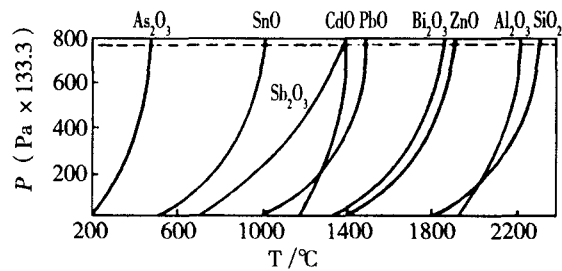


图 1 各种金属氧化物的蒸气压曲线

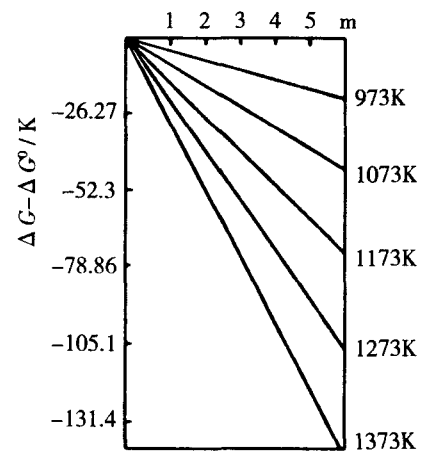


图 2 氧化物还原的 $(\Delta G - \Delta G^0) - m$ 关系图

2 几种金属氧化物真空热还原的实验情况

昆明理工大学真空冶金及材料研究所近年来对金属氧化物在真空下的变化规律(主要是真空热还原)进行了大量的研究工作, 取得了相当的实验数据^[4-6], 有些项目已取得了突破, 正在进行成果转化。

2.1 氧化锌在真空中的碳还原

在常压下,火法炼锌中用碳还原氧化锌得到锌蒸气,但降温时锌蒸气很快会被 CO_2 氧化成氧化锌(兰粉),因此很难得到液态锌,除非采用强化冷凝的方法.真空中氧化锌的还原就不存在这一问题,而且可以降低反应的温度.

通过对锌原料进行真空碳还原研究^[1,6],获得了还原的规律.例如:对含锌质量分数为 5.9×10^{-1} 和 6.35×10^{-1} 的焙砂,在 $920 \sim 980^\circ\text{C}$ 和 $1.3 \times 10^{-1} \sim 6.67 \times 10^2 \text{ Pa}$ 真空中,加入碳粉(C:Zn 摩尔比 $1.5 \sim 3:1$),时间为 $55 \sim 170 \text{ min}$ 的条件下,锌的挥发分数可达到 $0.944 \sim 0.996$.

可见在真空中还原蒸发锌,由含氧化锌物料提取锌效果较好.

2.2 氧化镁的真空还原

对于氧化镁的真空碳还原,自 20 世纪 50 年代以来,国外的一些研究者做了大量的工作,取得了一些进步,但至今也还没有适用于生产的结果,因此还有必要进行更深入的研究.

实验通过对纯 MgO 、煅烧白云石($0.59\text{CaO}, 0.396\text{MgO}, 0.019\text{Fe}_2\text{O}_3$)与破碎的冶金焦粉混合,得到的实验结果如图 3 和图 4 所示^[5].

由图可看出,在 $13 \sim 667 \text{ Pa}$,温度高于 1400°C 时,可得到镁蒸气.

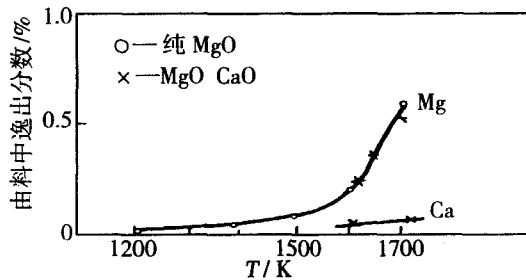


图3 反应 3 h 后料中钙、镁的逸出与温度的关系

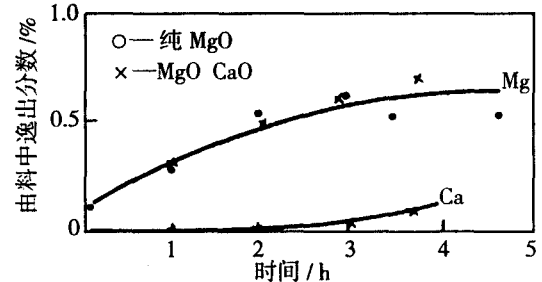


图4 1700 K 时料中镁、钙逸出与时间的关系

2.3 氧化锂的真空还原

锂作为密度最小的金属,近年来的应用愈来愈广泛.但由于其性质的特殊性,对它的生产方法许多研究者都在进行积极的探索.通过对碳酸锂进行真空热分解,得到的氧化锂再进行真空硅还原、真空精炼等步骤,得到较纯的锂($\text{Li} > 99.9\%$)^[1,4].

除了对上述几种金属氧化物的研究外,对 Al_2O_3 , SeO 等的真空还原目前还在实验研究中,以期能得到新的冶炼方法并造福于人类社会.

3 结语

真空冶金经过多年的研究和实践,充分显示了它的优越性.由于流程短、能耗低、对环境无污染、生产成本低等特点,在某些金属的冶炼过程中所起的作用愈来愈大.但是,制约真空技术在冶金中更大范围应用的因素也还很多,需要我们冶金工作者进行更多的基础理论及真空技术方面的研究,以扩展真空冶金技术在新的金属冶炼领域的应用.

参考文献:

- [1] 戴永年,杨斌编著.有色金属材料的真空冶金[M].北京:冶金工业出版社,2000.14~17.
- [2] 戴永年,赵忠编著.真空冶金[M].北京:冶金工业出版社,1988.234~235.
- [3] 傅崇说著.有色冶金原理[M].北京:冶金工业出版社,1984.47~51.
- [4] 杨斌,戴永年著.真空冶炼法提取金属锂的研究[M].昆明:云南科技出版社,1999.199~201.
- [5] 钟胜.氧化镁真空碳热还原研究[博士学位论文][D].昆明:昆明理工大学冶金系,1998.
- [6] 郭先健,李淑兰,戴永年.氧化锌真空还原基本规律的研究[J].有色金属,1988,(5):56~59.