DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.10.019

氧化铁皮生成机理与综合利用

明守禄[1,2],张　芳[1,2],彭　军[1,2],赵立杰[1,2]
(1.内蒙古科技大学 材料与冶金学院,内蒙古 包头 014010;2.内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室,内蒙古 包头 014010)

摘　要:在钢铁生产过程中,尤其是热轧钢过程中会产生大量的氧化铁皮,充分发挥氧化铁皮的潜在利用价值成为各行业所关注的问题。阐述了氧化铁皮的形成机理和影响因素,并对氧化铁皮的综合利用做了介绍。

关键词:热轧钢;氧化铁皮;综合利用

中图分类号:TG142　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)10-0915-04

Formation Mechanism and Comprehensive Utilization of Iron Oxide Scales

MING Shoulu[1,2], ZHANG Fang[1,2], PENG Jun[1,2], ZHAO Lijie[1,2]
(1. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou 014010, China)

Abstract: In the process of iron and steel production, especially in the process of hot rolling, there will be a large amount of oxide scales, so it has become a concern of all industries to give full play to the potential value of oxide scales. In this paper, the formation mechanism and influencing factors of iron oxide scales were described, and the comprehensive utilization of iron oxide scales was introduced.

Key words: hot rolled steel; tin oxide; comprehensive utilization

钢铁工业是我国国民经济重要的基础产业和支柱产业,随着科学技术的进步,各种市场对钢铁的需求量日益上升。《"十三五"节能减排综合工作方案》中指出,钢铁行业要把"绿色发展、循环发展、低碳发展、两化融合"作为实施途径,大力发展循环经济,拓宽钢铁生产流程中固体废弃物协同处置渠道[1]。

随着我国经济高速发展,能源需求持续增长与能源供应短缺的矛盾日益显著,通过高效回收利用冶金固废,可有效提高能源和资源利用率。因此充分利用氧化铁皮资源应是每个企业必须履行的义务与责任。

1　氧化铁皮的介绍

1.1　氧化铁皮的形成原因

氧化是用来表示金属受一定程度的热,通过吸收空气中的氧而转化为氧化物的过程。几乎所有金属在与氧气或氧原子接触时都会氧化,尤其是在高温下,氧化过程很强烈,而且常常是破坏性的。氧化铁皮不仅影响带钢产品的整体表面质量和除鳞效果,而且影响涂层和耐蚀性能等表面处理机制,同时也影响冷轧产品的性能[2]。

氧化铁皮大部分来自钢材锻造和热轧加工,由于钢铁与空气中的氧气反应,往往会产生大量的氧化铁皮,造成堆积,在热轧过程中生成的氧化铁皮约占钢产量的7%~10%,含铁量一般在70%以上,若不能有效利用则造成资源浪费。

钢铁的氧化是两种元素向相反方向扩散的结果。氧化铁皮形成过程是氧和铁两种元素扩散的过程,氧是由钢材表面向内部扩散,铁由内部向外扩散。外部氧的浓度大于铁的浓度,形成高价铁氧化物;钢中氧的浓度小于铁的浓度,形成低价铁氧化物。氧化铁皮是由厚度较薄的外表层 Fe_2O_3、厚度不定的中间层 Fe_3O_4、贴合在钢基体表面的内层 FeO 3种成分组成。

1.2　氧化铁皮的生长过程

钢铁氧化在不同温度下会生成不同的氧化物,根据氧化物形成的标准吉布斯自由能可以将570 ℃为节点,对氧化物的存在形式分为两类。

(1)当氧化温度小于570 ℃时,FeO不能稳定存

收稿日期:2021-06-02
基金项目:国家自然科学基金项目(51864041)
作者简介:明守禄(1996—),山东菏泽人,硕士生.研究方向:冶金资源综合利用.电话:13015158167,
Email:shoulu_ming@163.com
通讯作者:张　芳(1972—),女,内蒙古呼和浩特人,教授,博士,硕士生导师.研究方向:冶金资源综合利用研究.电话:13804729924,
Email:zhangfang2006322@163.com

在,此时铁的氧化物主要分为两种:一种为直接与空气接触生成的最外层高价氧化物 Fe_2O_3;一种为与金属基体接触的内层低价氧化物 Fe_3O_4。

化学反应式为:$3Fe+2O_2=Fe_3O_4$

$2Fe_3O_4+1/2O_2=3Fe_2O_3$

(2)当氧化温度大于 570 ℃时,FeO 可以稳定存在,铁的氧化物有 3 种:最外层为 Fe_2O_3,中间层为 Fe_3O_4,最内层为 FeO。

化学反应式为:$2Fe+O_2=2FeO$

$3Fe+2O_2=Fe_3O_4$

$2Fe_3O_4+1/2O_2=3Fe_2O_3$

金属铁氧化时会出现多种氧化物,是铁离子具有多种价态的缘故,即 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}。因此金属铁氧化可以分为以下步骤:

(1)起始铁元素被氧化成低价态氧化物 FeO,吸附在金属铁的表面。

(2)表面的 Fe^{2+} 继续被氧化为 Fe^{3+},氧化物包含 Fe^{3+} 和 Fe^{2+},形成 Fe_3O_4 中间层氧化物。

(3)最外层氧化物由于氧的浓度比较大,铁元素被直接氧化为 Fe^{3+},生成氧化物 Fe_2O_3。铁的氧化机理示意图如图 1 所示[3]。

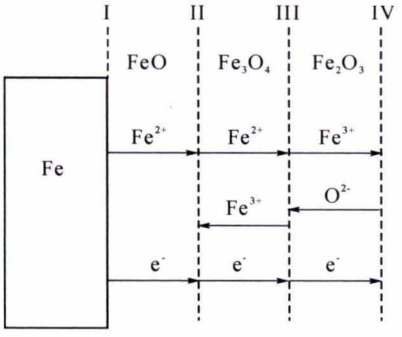

图 1 铁的氧化机理

Fig.1 Oxidation mechanism of iron

1.3 氧化铁皮生成的影响因素

(1)加热温度 钢坯生产过程中的加热温度主要根据铁碳相图中各组织转变过程所需温度而定[4-5]。温度越高,形成的氧化物越多。随着温度的升高,各组分扩散速率增大,炉气与钢坯之间的氧化反应平衡也向氧化方向移动,从而加剧钢的氧化。

(2)炉内气氛 炉内的气氛由燃料成分、空气过剩系数和燃料完全燃烧程度决定。炉内主要成分有 N_2、O_2、CO_2、CO、SO_2、水蒸气等。炉气中主要的氧化成分为 O_2、CO_2、SO_2、水蒸气等[6-8]。

(3)钢的化学成分 钢坯氧化和烧损受钢中化学成分的影响,一般来说,碳含量提高钢的氧化倾向增加,合金元素对钢氧化的影响在于能否生成连续致密的氧化物薄膜,提高钢的抗氧化能力,促进氧化物薄膜生成的元素包括 Ni、Al、Si、Cr 等氧[9]。

2 氧化铁皮的分类及用途

2.1 氧化铁皮类型

一般来说,按热轧工序的不同,氧化铁皮可分为一次氧化铁皮、二次氧化铁皮和三次氧化铁皮[10-11]。

热轧带钢在高温炉中加热至 1 200 ℃左右,并保温一段时间(通常 3～4 h),在此期间由于钢坯处于高温有氧环境中,钢坯表面的铁离子和氧离子发生双向扩散[12]。在其表面形成 1~3 mm 厚的氧化铁皮称为一次氧化铁皮,主要成分是黑色的磁铁矿组成,内部存在较大的空穴。一次氧化铁皮有着较强的结合能力,因此氧化层较厚,结构较为密集,造成的钢材浪费也较为严重。

热轧钢坯从加热炉中取出后,经过高压水去除一次鳞后进行粗轧。在粗轧过程中钢板表面生成红色的二次鳞层,称为二次氧化铁皮,二次氧化铁皮产生在粗轧之后,精轧之前,主要成分由赤铁矿和方铁矿颗粒组成,厚度较薄,其界面之间的结合力也不强。

三次氧化铁皮是热轧带钢在经过精轧、冷却、卷取等过程中在表面形成的氧化铁皮,宏观条件下不易观察需在金相显微镜下进行观察,由于精轧的时间较短,氧化铁皮的量较少,仅为薄薄的一层,结合面疏松,因此表面极易受温度和卷曲的影响发生变化,最终影响热轧钢件的表层质量[13-14]。

2.2 氧化铁皮的用途

钢铁企业对于氧化铁皮主要用作烧结原料和炼钢冷却剂,还有一部分进行深加工用于生产海绵铁、粉末冶金用铁、化工行业的铁红颜料等等。

(1)用作烧结辅助含铁原料或炼钢助熔化渣剂 氧化铁皮在钢材轧制过程中产生,FeO 含量最高达 50%以上,是烧结生产较好的辅助含铁原料。氧化铁皮中的 FeO 被氧化成 Fe_2O_3 燃烧时放出大量热量。理论计算结果表明,1kgFeO 氧化成 Fe_2O_3 放热 1 972.96 J,1 kg 金属铁氧化成 Fe_2O_3 放热 7 348.44 J[15]。由于氧化铁皮的粒径较大,可提高烧结料层的透气性,降低固体燃料消耗,提高烧结生产率。

用作炼钢造渣材料的氧化铁皮是一种高效的冶炼助熔剂,炼钢效率可得到提高,转炉炉衬的使用寿命延长。

(2)用于生产海绵铁或制取还原铁粉 随着电炉炼钢产量的不断提高,海绵铁的作用更加重要[16]。矿粉生产海绵铁设备投资成本大、工艺流程复杂,经济性差,而用煤粉还原氧化铁皮可以生产出 Fe 含量

高，含杂少，成分稳定的海绵铁，比用矿石生产的海绵铁更适合作优质废钢。

氧化铁皮还原铁粉的生产过程分为两个步骤：粗还原和精还原。粗还原的生产过程为：先将氧化铁皮干燥、磁选、分级之后备用，焦炭粉、石灰干燥粉碎混合与备用的氧化铁皮装罐进行还原，从而完成粗还原。在粗还原过程中，铁氧化物被还原，铁粉颗粒烧结渗碳，提高还原温度或延长保温时间有利于氧化铁的还原和铁粉颗粒的烧结，但会发生局部渗碳。精还原的生产过程为：将粗还原的海绵铁粉碎至 100 目以下，在分解气氛氨气或纯氢气中，在 800~ 1 000 ℃的温度下进行精还原，即退火、脱硫。在精还原过程中，将铁粉块轻微烧结、粉碎、筛分、粒度调整，得到最终产物—铁粉[17]。

李敬民[18]利用氧化铁皮制备还原铁粉，进一步用于制备磁流变液。将氧化铁皮溶解在硫酸溶液中提纯，经过一系列提纯净化工艺得到硫酸亚铁溶液，然后加入沉淀剂制备 α-Fe_2O_3，由氢气还原得到还原铁粉，经加工处理即可得到磁流变液。

林常平[19]研究了以 Fe_2O_3 为原料，经合理配料，H_2 作为还原剂利用低温快速还原的方法制备超细铁粉。氧化铁皮的组分由 Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeO 组成，利用氧化铁皮在 O_2 气氛下进行氧化反应，使 Fe_3O_4 和 FeO 氧化成 Fe_2O_3，更好地为低温还原制备超细铁粉提供原料，达到氧化铁皮再次利用的价值。

(3)用于生产颜料　氧化铁颜料主要指以氧化铁红、铁黑、铁黄、铁棕、透明氧化铁等颜料为基础材料的氧化物颜料，传统上用作防锈颜料的云母氧化铁，用作耐热的铁酸盐颜料和用作磁性记录材料的磁性氧化铁也属于氧化铁颜料的范畴。氧化铁颜料由于颜色多、色谱广、无毒、廉价的特点，广泛应用于涂料、建材、塑料等各行业[20]。

氧化铁红是氧化铁颜料的一种，其化学式为 α-Fe_2O_3，是人类使用最早的着色颜料。制备氧化铁红的主要原料是氧化铁皮，制备方法为液相沉淀法，首先将浓硫酸和氯酸钠溶液加入硫酸亚铁溶液中进行亚铁氧化，将生成的硫酸铁用氢氧化钠中和沉淀，再加入硫酸亚铁和铁皮进行转化，对产物进行水洗、表面处理、二次水洗、过滤、干燥，即可得到产品[20]。为获得特殊性能的氧化铁颜料，采用包核法制备氧化铁颜料被广泛应用。徐旭晨等[21]分析了当今社会氧化铁红在市场的需求量，随着新材料合成和高新技术的快速发展，氧化铁红的应用领域在不断开发和应用。

随着科学技术的不断提高，超细氧化铁颜料和耐高温氧化铁颜料相继出现，并逐渐满足市场需求，它们都可以提高粉末的耐热性和分散性，可以更好地适应粉末涂料的发展。随着环保政策的实施，提倡环境友好型颜料，氧化铁颜料需要不断地向高端产品发展，因此，涂料用氧化铁颜料既要满足使用性能要求，又要满足环境要求，对以后的探究工作是一项挑战。

(4)用于粉末冶金生产　粉末冶金在制造业中起着重要作用，粉末冶金工业的良好发展，有利于地方经济的健康发展。以莱钢粉末冶金为例，它建立了以氧化铁皮高附加值利用为核心的粉末冶金生产基地，实现了轧钢氧化铁皮的全面应用。宝钢采用冷轧和热轧产生的氧化铁红(Fe_2O_3)和铁磷(Fe_3O_4)生产软磁铁氧体料粉和软磁铁氧体磁芯，成为全国最大的生产软磁铁氧体料粉单位，宝磁在国内软磁铁氧体料粉和软磁氧化铁红市场占有重要地位[22]。

(5)用于净化硫化氢　硫化氢是 1 种有毒有害的气体，主要来源石油化工、污水处理等工作中。不仅对人体健康造成危害，还会对环境造成巨大的污染，因此硫化氢气体的治理受到了人们的关注。王秋迎等[23]提出利用物资丰富、成本低廉的氧化铁作为净化硫化氢的活性组分。这种新工艺区别于传统工艺，克服了传统工艺中设备工艺复杂造成的处理成本过高等问题。氧化铁皮中的氧化铁(Fe_2O_3)可与 H_2S 快速反应，具有较高的反应活性，可达到 90%的脱硫效果。将氧化铁作为吸附剂与转轮吸附设备相结合处理硫化氢，对不同工业类型产生的硫化氢气体进行处理。

(6)用于制备多孔不锈钢　以氧化铁皮为含铁原料，可以充分发挥氧化铁皮中全铁含量高，杂质含量低的优势，有效回收利用氧化铁皮生产高附加值的铁基金属制品，可有效缩短多孔不锈钢的工艺流程，节约成本，提高生产效率[24]。首先将氧化铁皮研磨成颗粒，溶于去离子水中进行磁选，烘干备用。根据 316 不锈钢中化学成分的要求，加入石墨粉、金属粉末进行配料，均匀混合，放入模具中压制成一定厚度的圆柱状，然后放入石英坩埚中在真空炉内进行固相烧结及还原。将产物进行室温冷却后放入通有流动性保护气体的条件下脱碳渗氮，最终形成多孔不锈钢。该工艺缩短了多孔不锈钢的制备工艺流程，实现了资源的高效利用，减少了环境污染。

3　氧化铁皮的利用现状

我国钢铁企业产生的氧化铁皮基本上返回冶金流程再利用，少部分进行深加工。劳德平等[25]提出利

用粉煤灰焙烧熟料和氧化铁皮浸出液为原料制备复合型混凝剂—聚硅酸铝铁混凝剂。粉煤灰中含有较多的铝、硅等元素，氧化铁皮中的铁元素含量较高是制造混凝剂的理性原价原料。利用它们制备混凝剂可加大对粉煤灰和氧化铁皮的综合回收利用，降低无机高分子混凝剂成产成本，提高环境价值。利用粉煤灰和氧化铁皮制备混凝剂不仅解决了粉煤灰占地资源问题，还降低了混凝剂的成产成本，达到以废治废的目的，符合循环经济理念[26]。

赵久长[27]提出在热轧带钢生产过程中，通过氧化铁皮控制技术研制出一种“免酸洗”汽车结构用钢，采用含 Fe_3O_4 氧化铁皮直接冲压。该钢已广泛应用于卡车生产，取消酸洗工序，促进了汽车生产节能减排。我国自主研发的氧化铁皮控制技术在厚度控制方面完全可以达到 6~8 μm 的水平，在结构控制方面，生产无酸洗钢时，Fe_3O_4 含量可达 80%以上，符合日本对“免洗酸”钢的标准要求。氧化铁皮控制技术对环境的保护效果更加明显，对促进我国钢铁工业持续健康发展具有积极作用。

4 结束语

氧化铁皮是在热轧钢生产过程中无法避免的氧化物，是一种利用价值非常高的固废。目前氧化铁皮正逐步向高利用价值方向发展，不仅应用于冶金冶炼流程、制备还原铁粉以及生产铁红颜料等，而且会随着科技的发展，从能源、环境角度生产出更加符合建设生态文明、提高经济效益的高质量产品。

参考文献：

[1] GAO Y, XIA J. Chromium contamination accident in China:viewing environment policy of China [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(20):8605-8606.

[2] 景鹤. 热轧带钢氧化铁皮性质影响因素的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

[3] PINDER L W, DAWSON K, TATLOCK G J. High Temperature Corrosion of Low Alloy Steels[J]. Shreir's Corrosion, 2010, 1(1-2): 558-582.

[4] 朱长宽. 简析铁碳相图及钢的热处理[J].中国金属通报，2018(2): 62-63.

[5] 唐凤屏. 碳铁相图的简单分析及其应用 [J]. 科技创新导报，2018,15(02):104-105.

[6] 张宏昌，姚政，陈志桐，等. 热轧带钢表面边部与中部氧化铁皮颜色差异探究[J]. 轧钢，2019,36(6):83-85.

[7] 赵小龙，王雍期，唐兴昌，等. 钢坯在加热过程中的氧化机理及其研究综述[J]. 轧钢，2019, 36(6):66-68，82.

[8] 刘占增，宋中华，丁翠娇. 炉内气氛对钢坯氧化烧损影响的试验研究[J]. 武汉工程职业技术学院学报，2015, 27(3):4-6.

[9] CHANG Y N, WEI F I. High temperature oxidation of low alloy steels[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(1):14-22.

[10] CHEN R Y, YEUN W Y D. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen[J]. Oxidation of Metals, 2003, 59(5-6): 433-468.

[11] 陈连生，卢珺玮，宋进英，等. 钢板表面氧化铁皮缺陷形貌及产生原因分析[J]. 钢铁钒钛，2013, 34(1):86-92.

[12] 刘晓凤，孙彬，王建明，等. 热轧时钢铁材料高温氧化铁皮的研究进展[J]. 热加工工艺，2018, 47(1):10-14，19.

[13] 宋亮. 热轧时钢铁材料高温氧化铁皮的类型与影响因素分析[J]. 安徽冶金科技职业学院学报，2019, 29(4):34-35，43.

[14] 陈月木. 热轧高强钢氧化铁皮控制技术研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.

[15] 张则岗，王强，陈洁. 钢铁厂工业废弃物的综合利用[J]. 新疆钢铁，2002(4):19-21，24.

[16] 王莉馨，董宏. 用氧化铁皮转炉烟尘生产海锦铁[J]. 山西冶金，1996(4): 63-64.

[17] 韩凤麟. 由轧钢铁鳞制取还原铁粉 [J]. 粉末冶金技术，2001(1): 33-44.

[18] 敬民，晁月盛，周丹晨，等. 利用氧化铁皮制备还原铁粉磁流变液[J]. 机械工程材料，2010, 34(10):46-49.

[19] 林常平. 低温还原制备超细铁粉的机理研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2017.

[20] 周宏民，刘跃进，熊双喜. 国内合成氧化铁颜料生产技术概况及发展趋势[J]. 化学世界，2000(8):395-398.

[21] 徐旭晨，陈涛，夏渊，等. 我国氧化铁红行业发展现状分析[J]. 涂层与防护，2020,41(10):55-62.

[22] 李景云. 钢铁企业含铁废弃物资源化利用的探讨 [J]. 中国钢铁业，2013(4):15-18.

[23] 王秋迎，郭斌，任爱玲. 利用氧化铁净化硫化氢的新工艺研究现状及展望[J]. 应用化工，2021, 50(3):817-820，824.

[24] 张芳，彭军，王永斌，等. 用氧化铁皮制备多孔不锈钢的方法[P]. CN110918997A, 2020-03-27.

[25] 劳德平. 粉煤灰与氧化铁皮制备复合型混凝剂及混凝性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.

[26] 路红霞. 利用粉煤灰制备聚合氯化铝铁絮凝剂的实验研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2010.

[27] 赵久长. 热轧带钢表面氧化铁皮控制与消除 [D]. 沈阳: 东北大学, 2009.

欢迎到当地邮政局(所)订阅 2022 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号:52-64 国外发行号:M855 国内定价:25 元/本 海外定价:25 美元/本