

文章编号: 1009-0622(2000)01-0026-04

# 发展钨精矿、钼精矿、钒渣直接还原合金化技术

李正邦, 郭培民, 林功文, 张和生

(钢铁研究总院工艺所, 北京 100081)

**摘要:** 论述了发展钨精矿、钼精矿、钒渣直接还原合金化冶炼工模具钢的战略意义, 并对直接合金化过程中存在的技术障碍以及技术对策进行了理论分析, 最后展望了直接合金化的预期效果。

**关键词:** 直接合金化; 钨精矿; 氧化钼; 钒渣; 工模具钢

**中图分类号:** TF763.2   **文献标识码:** A

## 1 钨精矿、钼精矿、钒渣直接还原合金化的意义

钨精矿、氧化钼和钒渣是生产铁合金的原料, 我国钨精矿 50% 用于钨铁生产, 钼矿 77% 用于钼铁生产, 用它们取代铁合金冶炼合金钢, 显然是工艺上的重大革新, 缩短了工艺流程、节约能源、降低了冶炼成本。用铁合金生产合金钢传统模式是: 矿山采选—冶炼铁合金—电弧炉冶炼合金钢—炉外精炼—连铸或模铸, 此流程存在如下缺点。

(1) 工艺复杂: 取铁法及积块法冶炼钨铁, 冶炼工艺很复杂, 生产率低下, 劳动强度大, 工作环境恶劣; 用钒铁生产合金钢流程更为复杂, 涉及火法和湿法冶炼过程。

(2) 能耗高: 如取铁法生产一吨钨铁(含钨 70%)需要 75% 硅铁 127kg、沥青焦 120kg、电耗 2800kW·h, 而生产一吨 75% 硅铁需要电能 8500kW·h, 焦炭 900kg。用钨精矿、氧化钼和钒渣直接炼钢, 仅需要一定量的还原剂, 电耗明显降低。

(3) 钨、钼、钒总利用率不高: 从钨精矿、氧化钼和钒渣冶炼铁合金, 由于冶炼设备、工艺等诸多因素, 钨精矿、氧化钼和钒渣中钨、钼、钒总的回收率只有 95% 左右。而用钨铁、钼铁和钒铁冶炼合金钢, 由于高温挥发、随渣损失等因素, 钨

铁、钼铁和钒铁回收率一般也只有 95% 左右。所以从钨精矿、氧化钼和钒渣直接冶炼合金到冶炼合金钢, 钨、钼、钒总回收率只有 90% 左右。而用钨精矿、氧化钼和钒渣直接冶炼合金钢, 只要冶炼操作适当, 钨、钼、钒的回收率完全能达到 95% 左右。

(4) 环境污染严重: 生产钨铁, 尤其是生产钼铁, 要产生大量烟尘和 NO<sub>x</sub> 气体, 用钨精矿、氧化钼取代钨铁、钼铁可减少大气污染, 改善环境卫生, 避免了铅粒、硝石、硅铁等致癌物质, 生产条件得到改善。而生产钒铁不仅有上述污染, 而且在湿法冶金给周围水源带来严重污染的危险。

钨是我国具有优势的战略资源, 其工业储量(占世界总储量的 51.1%)、产量和出口量均居世界第一位。钼、钒储量在世界上也名列前茅, 在世界上具有举足轻重的地位和左右国际市场的能力。但近年我国钨、钼、钒业效益下降, 经济上陷入困境, 造成这严峻局面的因素很多, 但最主要的原因还是资源出口, 以出售精矿与中间产品为主, 如 1997 年出口钨精矿及中间产品 APT 及钨酸占金额的 85.9%, 深加工和再加工只占 14.1%。变原料出口为高速钢(如 M2、W9Mo3Cr4V)及模具钢(如 H11、H13)钢材出口, 或进一步深加工成刀具、模具出口是可持续发展的战略方向。

收稿日期: 1999-08-12

基金项目: 北京钢铁研究总院基金资助项目(98161030)

作者简介: 李正邦(1933-), 男, 江苏扬州人, 钢铁研究总院教授, 中国工程院院士, 电渣冶金开拓者, 近年从事氧化物矿直接还原技术研究。

郭培民(1975-), 男, 安徽含山人, 钢铁研究总院博士研究生, 从事氧化物矿直接合金化研究。

## 2 钨精矿、钼精矿、钒渣直接还原合金化存在的问题

前苏联早在40年代就开始研究用白钨矿代替钨铁冶炼含钨钢，继而研究用氧化钼、钒渣代替钼铁、钒铁冶炼合金钢，其他国家如美国、加拿大、德国、日本也相继进行研究<sup>[1-3]</sup>。我国自80年代以来，也对用钨精矿、氧化钼、钒渣代替钨铁、钼铁、钒铁冶炼合金钢进行了一定量的研究<sup>[4-10]</sup>。但是单加入钨精矿，钨合金化极限量为5%<sup>[4]</sup>，钨精矿与钼精矿混合加入，W+Mo合金化极限量仅4%<sup>[6]</sup>，继续增加氧化物矿量，冶炼时间增长，耗电剧增，渣量猛增，合金收得率下降，得不偿失。钒渣也仅应用在低钒合金钢中，经济效益不明显。加入量不高，原因在于存在如下技术障碍。

(1) 反应动力学障碍<sup>[11]</sup>: 根据液液双膜理论，得到：

$$\frac{(\% \text{ Mo}_3)}{(\% \text{ Mo}_3)_0} = \exp \left[ -B \cdot \frac{A}{V} \cdot \frac{\tau}{t} \right]$$

式中：M——W或Mo；

V——熔渣的体积；

A——反应面积；

B——熔渣内的传质系数；

τ——反应时间。

可见(WO<sub>3</sub>)、(MoO<sub>3</sub>)的还原过程的限制性环节分别是WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>在熔渣中的扩散，还原进程与传质系数及反应界面有关。

冶炼工模具钢时，熔渣中存在大量氧化物，如WO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SiO<sub>2</sub>和FeO等，以及氧化物在熔渣中形成复杂的大离子团和分子团，使渣变得很稠，因此使得WO<sub>3</sub>及MoO<sub>3</sub>在渣中扩散困难。因此为了加快还原(WO<sub>3</sub>)和(MoO<sub>3</sub>)，必须提高熔渣的流动性及扩大渣金反应界面。

(2) 挥发问题：白钨矿熔点1579℃，纯WO<sub>3</sub>在1250℃时蒸发现象明显。氧化钼易升华，597℃开始升华，697℃激烈升华。因此为提高白钨矿加入量和提高钨钼回收率必须解决挥发问题。

(3) 脱磷问题：长期以来，人们使用优质白钨矿、氧化钼冶炼合金钢，而含磷高的矿或尾矿尚未应用，给进一步发展直接合金化带来困难。钒渣中含磷较高，随着V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>被还原成钒进入钢液中，钒渣中磷也

进入钢液中，使钢液增磷。当钒渣加入量不高时，增磷不明显，如果钒渣加入量大，增磷将很显著。氧化脱磷会造成铬钒等元素烧损，还原脱磷效率不高，且遇水产生剧毒气体的还原渣尚未解决，因此采用何种方式脱磷尚待研究。由于优质白钨矿、氧化钼、钒渣储存量有限，采用品位低的白钨矿、氧化钼和钒渣进行直接合金化意义重大。

(4) 渣量大问题：一般白钨矿和氧化钼选用硅铁作还原剂，如果白钨矿和氧化钼块加入量较低，渣量增加不明显，但当白钨矿和氧化钼块加入量较高时，渣量显著增大。不少厂家反映当白钨矿或氧化钼加入量高时，渣量很大，有时甚至达到钢液重量的20%以上，熔渣顺着炉门向外流，造成白钨矿或氧化钼的损失，同时渣量大加重了工人劳动强度，增加了电耗，并加重了炉衬侵蚀。

到目前为止，钒渣代替钒铁只在低钒合金钢中得到实现。使钢中增钒仅0.1%左右，因此经济效益不大。3Cr2W9V和4Cr5MoV等模具钢种含钒在0.4%左右，M2钢及W9Mo3Cr4V以及部分模具钢含钒超过1%，如果能实现钒渣代替钒铁合金化，效益将很显著。钒渣中V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>一般在15%左右，而SiO<sub>2</sub>和FeO等氧化物超过80%以上，钢中含钒高，需要加入大量钒渣，因此也带入大量渣，同时造高碱度，又需配入大量石灰，使渣量更大。

(5) 大沸腾现象：在熔化早期，白钨矿粉由于未得及反应，不少白钨矿粉上浮进入渣中，使渣呈现泡沫状，如果冶炼过程中吹氧助熔或用焦炭作还原剂将会产生大量CO<sub>2</sub>，很容易使渣出现强烈沸腾，甚至熔渣溅出炉外引发事故。如何解决大沸腾现象，对扩大白钨矿加入量很有意义。

## 3 钨精矿、钼精矿、钒渣直接还原合金化的技术对策

### 3.1 铁浴还原

从动力学分析可知，(WO<sub>3</sub>)、(MoO<sub>3</sub>)的还原过程的限制性环节分别是WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>在熔渣中的扩散，还原进程与传质系数及反应界面有关。采用铁浴还原可显著扩大反应界而提高反应速度。所谓铁浴还原即将白钨矿、氧化钼放在炉底，在电弧熔化废钢形成熔池时，由于密度差，白钨矿、氧化钼将上浮，在上浮过程中利用与钢液接触面积大特点加速了还原反应。

### 3.2 合理选择还原剂配比

常用还原剂为硅铁和碳粉(或焦炭), 硅铁熔化温度低, 与  $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  反应放热, 其反应能力优于碳, 但硅铁与氧化物反应产生大量  $\text{SiO}_2$ , 配碱度又需加入大量  $\text{CaO}$ , 因此渣量较大, 而碳与氧化物反应产生  $\text{CO}$  搅拌熔池, 易于混匀熔池, 渣量又少, 但碳与氧化物反应吸收大量热量, 使其反应速度受到一定影响, 因此选好还原剂配比很重要。选择原则是: 还原早期充分利用硅铁(或碳化硅)进行还原, 后期用碳还原, 并保证渣量不高。

### 3.3 脱磷

针对炉料中磷含量的不同可采用不同的冶炼方法。如果磷含量小于钢中目标磷含量, 可采用不氧化法进行冶炼, 取消氧化期从而缩短冶炼时间。如果磷含量较高, 利用氧化法脱磷, 预脱氧后应扒渣造新渣。氧化脱磷时, 应注意装料时少加含易氧化元素(钒、铬等)的物质, 可根据脱磷时的炉渣来决定加多少高碳铬铁或返回钢。在氧化期应考虑还原期加钒渣直接合金化时钒渣增碳, 氧化期末扒渣干净以免还原期回磷。

### 3.4 反应器改造

当白钨矿、氧化钼或钒渣加入量高时, 渣量增大, 部分渣顺着炉门向外流, 造成白钨矿、氧化钼或钒渣的损失, 为此加白钨矿等冶炼时应该挡住炉门, 不让渣向炉门外流, 而氧化脱磷进行流渣操作时, 应放开炉门, 让含磷高的渣流出。这样可设计升降式炉门挡板。

如果用直流电弧炉冶炼工模具钢, 可设计电极极性转换装置。在熔化期炉底接阳极, 在还原期进行极性转换, 炉底接阴极, 使渣中  $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$  等离子通过电解效应进入钢液中, 钢液中的  $\text{P}^+$ 、 $\text{S}^+$ 、 $\text{O}^-$  形成阴离子进入渣中, 同时借助  $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$  减金属的氟化物及氯化物, 使氧化物充分离解, 增强电解效应。

## 4 预期效果

综上所述, 用钨精矿、氧化钼和钒渣取代钨铁、钼铁和钒铁冶炼合金钢是符合当前炼钢工业技术发展方向, 与铁合金炼钢相比, 有着明显的社会经济效益。

### 4.1 变资源出口为成品出口

长期以来, 我国就是资源出口大国, 以出售精矿与中间产品为主, 而深加工, 再加工产品出口甚少,

造成资源严重浪费, 而发达国家应用我国的资源进行深加工成品后再出售给我国, 既造成民族工业出现危机, 又使我国的大量外汇流向国外, 特别是当我国加入世界贸易组织后, 对我国的民族经济冲击会更大。为此我们应该用自己的资源进行直接合金化冶炼成品合金钢占领国际市场。一吨大断面(100~280mm) 高速钢 M2 国内价格约 3 万元, 国际价格约 6000 美元, 如将大断面 M2 钢出口到国外可获得更好的经济效益。

### 4.2 冶炼成本降低

用白钨矿、氧化钼、钒渣代替钨铁、钼铁、钒铁冶炼工模具钢可使冶炼成本大幅度降低。比如作者在重庆特殊钢集团公司进行全部用白钨矿、氧化钼代替钨铁、钼铁冶炼 M2A1 钢获得成功, 使吨钢成本降低 3100 元, 全部用钨精矿和钒渣代替钨铁和钒铁冶炼一吨 3Cr2W9V 成本降低 3400 元, 用氧化钼和钒渣代替钼铁和钒铁冶炼一吨 4Cr5MoV 成本降低 1300 元。如果全部用钨精矿、氧化钼和钒渣冶炼高速钢经济效益更大。另外, 不少低钼或低钨钢, 如果选用品位一般、磷含量较高的钨精矿、氧化钼来直接合金化, 经济潜力无穷。

### 4.3 脱贫致富的好途径

我国不少贫困地区资源丰富, 但长期以来贫困地区资源利用不好, 未能摆脱贫困状态。贫困地区应利用丰富的矿产资源, 积极进行白钨矿、氧化钼和钒渣直接合金化冶炼工模具钢, 利用资源早日脱贫致富。

### 参考文献:

- [1] Пугач И. Н., Мурин Ф. И., Багдасарян Г. Г., Пытливые способы получения сталя Р6М5 с применением молибденового азотистого сплава. Сталь, 1975, (1): 40~43.
- [2] 山瀬治, 植木純一, 中村昇巳, 等. 福山創鉄所における溶銑予備処理とレスラスクリーニング吹煉技術. 日本钢管技報, 1987, 118: 1~7.
- [3] Борисовский А. С., Напольный А. В. Нормализация зернистости зернистого рабочего слоя в распределительной печи при переходе между методом и шлаком. Известия черной металлургии, 1993, (8): 34~35.
- [4] 陈宗祥, 李金荣. 用白钨精矿代替钨铁炼钢的研究[J]. 钢铁, 1992, (11): 15~18.
- [5] 李文起, 于俊, 公茂秀. 用氧化物矿直接还原、调整钢中合金成分的物理化学分析[J]. 钢铁, 1993, 28(11):

- 18~23.
- [6] 李金采.电炉炼钢、钒混合氧化物直接还原合金化[J].特殊钢,1997,18(1):40.
- [7] 诸玉雄.用钒渣直接合金化炼出新钢种06VTi[J].钢铁,1990,25(4):28~31.
- [8] 张国富,岑永权.中弧炉/钢包钒渣直接还原合金化工艺[J].特殊钢,1997,18(5):42~44.
- [9] 李承秀.钒渣代钒铁直接合金化的试验研究[J].上海金属,1991,13(5):1~6.
- [10] 李正邦,郭培民,张和生.用白云矿、氧化钒和钒渣冶金合金钢的热力学分析[J].钢铁研究学报,1999,11(3):14~18.
- [11] 李正邦,郭培民,张和生,等.自钨矿和氧化钒直接还原合金化的理论分析及工业试验[J].钢铁,1999,34(10):20~23.

## The Technology of Direct Reducing and Alloying the Concentrate of Tungsten, Molybdenum Oxide and Vanadium Slag

LI Zheng-bang, GUO Pei-min, LIN Gong-wen, ZHANG He-sheng

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

**Abstract:** Strategic significance of developing tool steel and die steel smelting with direct reducing and alloying the concentrate of tungsten, molybdenum and vanadium slag is discussed in this paper, and theoretic analysis is conducted for technical obstacles and measures in the process of direct alloying. Finally desired results of direct alloying are forecasted.

**Key words:** direct alloying; tungsten concentrate; molybdenum oxide; vanadium slag; tool steel and die steel

(上接第14页)

销售的条款和条件都没有公开。美国国会的压力会让储备钨的销售大打折扣,而市场却期盼着这种第三供应来源。

对中国钨工业内部的调整和原来竞争激烈的公司合并成组后显而易见的效果,我们不想加以评论,类似的情况在一些别的国家也在发生,而且有越来越多的国家紧随其后。无论中国的工业结构是什么样子,它同样存在出口供应的竞争,以及其本国的钨精矿供应商为了在下滑的产品销售中得到更高利润的竞争,全世界的消费者竞相购买钨的原材料:价格——因为某些原因,已经不是那么重要了;而重要的是货源的供应是否能得到保证,他们是否能够用比他们的竞争对手更便宜的价格来购买钨品。这一切同样符合中国的情况,因为中国是一个钨的消费大国,所以其本国工业自己的发展动力使得它和其他的国际组织没有什么两样。

而独联体的情况则不一样,尽管它的储备和美国的储备有相似之处。首先,把自己用不完的原料拿去换钱;然后是占有市场份额,而占有市场份额也仅是其中一个极为次要的原因;用钨原料生产成品,以满足国内及出口工业产品的需求则是更为次要的原因,真正最重要的是尽可能得到最多的外汇返还,补充可以保持收支平衡。

撇开政治和经济因素,钨的一些新用途被发现,以前的钨曾大量用于生产弹药,而这部分钨现在正大量转为民用品的消费,供应商将继续左右市场的发展。众所周知,把独联体的储备,美国对储备的处理政策(2000年以后),中国现有矿藏的开采量(和储备的水平)以及边界钨品的价格反馈给市场,供应商以此来决定钨的价格。由于一些未知的原因的存在,不可能对未来下什么预言。但是,我们知道钨的原料供应得不到解决,钨市场的复苏就难以持久。

曾 萍 编译 邱银兰 校