

· 专题讨论 ·

发展钨精矿、氧化钼、钒渣直接合金化技术

郭培民 李正邦 林功文
(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘要 发展钨精矿、氧化钼、钒渣直接合金化技术对冶炼工模具钢具有战略意义, 并对直接合金化过程中存在的技术障碍、技术对策及预期效果进行了分析。

关键词 直接合金化 钨精矿 氧化钼 钒渣 工模具钢

Developing Technology of Direct Alloying of Scheelite , Molybdenum Oxide and Vanadium Slag

Guo Peimin , Li Zhengbang and Lin Gongwen
(Central Iron and Steel Research Institute , Beijing 100081)

Abstract The strategic significance of developing tool and die steels smelting with direct reducing-alloying of scheelite , molybdenum oxide and vanadium slag is discussed , and the technical obstacles , the measures and the expected effect for the direct alloying process are analyzed theoretically in this paper.

Material Index Direct Alloying , Scheelite , Molybdenum Oxide , Vanadium Slag , Tool and Die Steel

1 钨精矿、氧化钼、钒渣直接合金化意义

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, 缩短了工艺流程, 节约能源, 降低了冶炼成本, 是工艺上的重大革新。用铁合金生产合金钢存在如下缺点 (1) 工艺复杂: 取铁法及积块法冶炼钨铁, 工艺复杂, 生产率低, 劳动强度大, 工作环境恶劣, 钒铁生产流程更为复杂, 涉及火法和湿法冶炼过程。(2) 能耗高: 如取铁法生产 1 t 钨铁 (含钨 70%) 需要 75% 硅铁 127 kg、沥青焦 120 kg、电耗 2 800 kWh, 而生产 1 t 硅铁 (含硅 75%) 需要电能 8 500 kWh, 焦炭 900 kg。(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、氧化钼和钒渣冶炼铁合金到冶炼合金钢, 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, 只要冶炼操作得当, 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_x 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。

我国钨的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、钒储量在世界上也位居前列。但近年我国钨、钼、钒业效益下降, 其主要原因是资源出口, 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 H21, 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。

2 钨精矿、氧化钼、钒渣直接合金化存在的技术障碍

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,其它国家如美国、加拿大、德国、日本也相继进行研究^[1-14]。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^[15-21]。但是单加入钨精矿,钨合金化极限量为 5%^[15],钨精矿与钼精矿混合加入,W + Mo 合金化极限量仅 4%^[17],继续增加氧化物矿量,冶炼时间增长,电耗剧增,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^[22]

根据双膜理论,得到:

$$\frac{(\% \text{MO}_3)}{(\% \text{MO}_3)_b} = \exp\left[-\beta_s \cdot \frac{A}{V_s} \cdot \tau\right]$$

式中 M—W 或 Mo

V_s ——熔渣的体积

A——反应面积

β_s ——熔渣内的传质系数

可见(WO_3)(MoO_3)的还原过程的限制性环节分别是 WO_3 、 MoO_3 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_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Al_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 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, WO_3 及 MoO_3 在渣中难以扩散。因此为了加快还原(WO_3)和(MoO_3),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 1 579 °C,纯 WO_3 在 1 250 °C 时蒸发现象明显。氧化钼 597 °C 开始升华,697 °C 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_2O_5 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

用何种方式脱磷值得研究。

(4) 渣量问题

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,渣量增加不显著,但当白钨矿和氧化钼块加入量较高时,渣量显著增大,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。 $3\text{Cr}2\text{W}9\text{V}$ 和 $4\text{Cr}5\text{MoV}$ 等模具钢种含钒在 0.4% 左右, $\text{M}2$ 钢及 $\text{W}9\text{Mo}3\text{Cr}4\text{V}$ 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。

(5) 大沸腾现象

在熔化早期白钨矿粉由于未来得及反应,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,很容易使渣出现强烈沸腾,甚至熔渣溅出炉外引发事故。

3 钨精矿、氧化钼、钒渣直接合金化对策

3.1 铁浴还原

从动力学分析可知(WO_3)(MoO_3)的还原过程的限制性环节分别是 WO_3 、 MoO_3 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面提高反应速度。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的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 $\text{CaWO}_4(\text{s})$ 、 MoO_3 、 V_2O_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 SiO_2 ,配碱度又需加入大量 CaO ,因此渣量较大,而碳与氧化物反应产生 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,并保持渣量不高。

3.3 脱磷

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磷,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 W^{6+} 、 Mo^{6+} 等离子通过电解效应进入钢液中,钢液中的P、S、O形成阴离子进入渣中。同时借助K、Na、Ca碱金属的氟化物及氯化物,使氧化物充分溶解,增强电解效应。

参考文献

- 1 Кутевих и дру. Сталь, 1975 (1) 40
- 2 山瀬治, 福味纯一, 中村博已等. 福山制铁所における溶铁预备处理としスウグ吹炼技术. 日本钢管技报, 1987 (118): 1
- 3 Осмровский Д. Я., Павлов А. В., Григорян. Известия Черная Металлия, 1993 (8) 34
- 4 Liu Xiaocheng, Yin Yan, Huang Wudi. Direct Alloying with Vanadium Slag in Converter Steelmaking. HSLA Steel '85, Beijing, China, 1985 423
- 5 Arthur Linz (to Climax Molybdenum Co) Canada 400971 No V25, 1941, 113
- 6 Ярцев М. А. Сталь, 1961, 7, 613
- 7 Sims C. E. Electric Furnace Steelmaking, 1962, (1) 290
- 8 Эморюев В. М., Вольфрам В. Стали, 1962 (1) 58
- 9 Иванов Э. А. Известия вуз Черная Металлургия, 1967, 9, 30
- 10 Вогольбов В. А. Сталь, 1963 (2) 126
- 11 Чирков Н. А. Сталь, 1965 (3) 228
- 12 Чирков Н. А. Сталь, 1967 (3) 219
- 13 Лаптев В. К. Сталь, 1966 (9) 797
- 14 Кумыш И. С. Сталь, 1968 (4) 322
- 15 陈宗祥, 李金荣. 用白钨精矿代替钨铁炼钢的研究. 钢铁, 1992, 27(11): 15

4 预期效果

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,为此我们应该利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。1 t大断面(100~280 mm)高速钢M2国内价格约3万元,国际价格约6 000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 降低冶炼成本

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M2Al钢获得成功,使吨钢成本降低3 100元。全部用钨精矿和钒渣代替钨铁和钒铁冶炼1 t 3Cr2W9V钢成本降低3 400元,用氧化钼和钒渣代替钼铁和钒铁冶炼1 t 4Cr5MoV成本降低1 300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高。另外,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低钼、低钨钢,经济潜力很大。

- 16 李文超,王俭,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. 钢铁, 1993, 28(11): 18
- 17 李金荣,毛杰. 电炉炼钢钨、钼混合氧化物直接还原合金化. 特殊钢, 1997, 18(1): 40
- 18 诸国雄. 用钒渣直接合金化炼出新钢种06Vt. 钢铁, 1990, 25(4): 28
- 19 张国富,岑永权. 电弧炉/钢包钒渣直接还原合金化工艺. 特殊钢, 1997, 18(5): 42
- 20 李承秀. 钒渣代钒铁直接合金化的试验研究. 上海金属, 1991, 13(5): 1
- 21 李正邦,郭培民,张和生. 用白钨矿、氧化钼和钒渣冶炼合金钢的热力学分析. 钢铁研究学报, 1999, 11(3): 14
- 22 李正邦,郭培民,张和生等. 白钨矿和氧化钼直接还原合金化的理论分析及工业试验. 钢铁, 1999, 34(10): 20

郭培民,男,25岁,在读博士生。从事钨精矿、钼精矿及钒渣直接合金化研究。

收稿日期:2000-02-17