

文章编号: 1005-7854(2005)01-0062-04

高速钢铁鳞中钨钼等合金的回收研究

夏文堂, 张启修

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 在热力学分析的基础上, 进行了硅热还原法回收高速钢铁鳞中的 W、Mo、Cr 及 V 合金的研究, 并对还原剂、石灰用量及单位热效应对合金回收率的影响进行了探讨。研究表明: 采用硅热法回收工艺是可行的, 钨、钼回收率在 95% 以上, 铬回收率大于 72%, 钒回收率不低于 45%, 冶炼产品质量稳定, 可满足炼钢使用要求。该回收工艺具有明显的经济效益和社会效益。

关键词: 高速钢; 铁鳞; 硅热还原法; 再生合金; 综合利用

中图分类号: TF805.2; TF803.13+2 **文献标识码:** A

STUDY ON RECOVERY OF W, Mo, Cr AND V FROM SCALE OF HIGH-SPEED STEEL

XIA Wen-tang, ZHANG Qi-xiu

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: On the basis of thermodynamic analysis, the technology for recovering W, Mo, Cr and V metals in the form of secondary alloy from scale of high-speed steel by silicon-thermal was studied. The effects of lime reducing reagent and unit thermal on metal recoveries were analyzed. The results, with the W and Mo recoveries over 95%, the Cr recovery greater than 72% and V recovery not less than 45%, show that the technology is feasible for treating metallurgical materials. The product quality is stable and can meet the need of steel-making. Remarkable social and economic benefits have been gained owing to the full utilization of high-speed steel waste.

KEY WORDS: High-speed steel; Scale; Silicon-thermal process; Secondary alloy; Comprehensive utilization

高速钢铁鳞是高速钢材经高温(1150℃以上)锻打及轧制从钢材表面脱落而形成的, 其总量占高速钢材的 5%~10%。在通常情况下, 高速钢铁鳞无法直接利用, 而被作为工业垃圾废弃。由于高速钢铁鳞中含有 W、Mo、Cr 及 V 等合金元素, 并且这些合金元素加入钢中生成复杂的碳化物, 对细化钢的晶粒, 提高钢的红硬性、耐磨性、冲击强度等性能有显著作用, 它们是特钢生产中不可缺少的合金元素, 因此具有很高的回收利用价值^[1,2]。

1 实验方案的选择及热力学分析

1.1 实验方案的选择

目前, 国内外回收处理合金(含氧化物)废料的主要方法为湿法。由于湿法回收工艺具有金属回收率高、无需高温加工等优点, 被认为是行之有效的方法, 并广泛应用于生产。而对于同时含 W、Mo、Cr 及 V 氧化物的处理, 由于湿法冶金难于控制或操作成本过高, 在一定程度上限制了它们的应用^[3,4], 使高速钢铁鳞这类的废料没有得到很好的利用, 而火法冶炼工艺恰恰弥补了湿法回收合金的不足。国外对高速钢废料的处理采用了焙烧等处理方法^[5,6], 国内还没有这方面的研究。根据高速钢铁鳞的物理

收稿日期: 2004-05-20

作者简介: 夏文堂, 高级工程师、博士生。张启修, 教授、博士生导师。

特性及其化学成分,拟定采用硅热还原法冶炼回收其中的合金元素,回收的合金作为高速钢生产的原料。

硅热法冶炼再生合金产品用硅作还原剂,在高温下将高速钢铁鳞中的 WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 及铁的氧化物还原成钨、钼、铬、钒并与熔融的铁结合,同时放出大量的热,使渣铁得以分离。试验工艺路线为:

铁鳞(烘干、破碎、磁选)+工业硅+硝石+石灰
→冶炼炉点火冶炼→放渣,冷却→吊取金属锭,冷却,破碎→分析检验入库

1.2 硅热法回收合金的热力学分析

1.2.1 硅与铁鳞中氧化物反应的自由能变化

从高速钢铁鳞中回收金属的主要任务是还原各种氧化物,得到所需的合金元素。铁鳞中氧化物 WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 及 Fe_3O_4 的稳定性,即其还原的难易度,可由铁鳞中氧化物及硅的氧化物在 $\Delta G^\circ - T$ 图中的位置来判断。在这些氧化物中, SiO_2 的生成自由能最低、最稳定,因此硅具有能够还原钨、钼、铬、铁及钒氧化物的能力。

对于硅热还原铁鳞中氧化物的反应,如 $2Me_xO_y + ySi = 2xMe + ySiO_2$,根据资料[7~9]中的数据,其自由能随温度的变化如图1所示。各反应 ΔG° 负的越大,反应进行得越彻底,被还原氧化物的残余量就越少;反之亦然。因此,采用硅热还原法回收铁鳞中的金属是一种选择性还原。

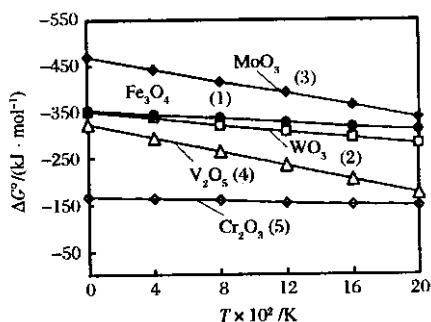


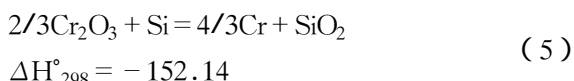
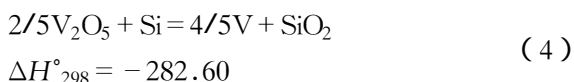
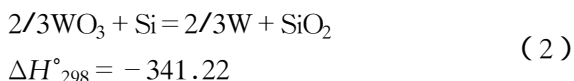
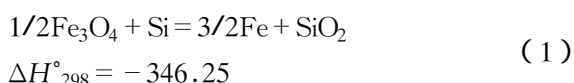
图1 硅还原氧化物反应的自由能

Fig.1 Free energy of oxide reduced by silicon
(1)~(5)分别为文内相应的(1)~(5)反应式

1.2.2 硅热还原的化学反应热效应

采用硅作还原剂回收铁鳞中的合金元素,实际上是一个化学反应的过程。反应是在凝聚系统内进行的,而且反应产品的热容量差别不大且压力不变,可以利用反应热的数值来判定反应的进行^[10]。硅还原铁鳞中的氧化物 WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 及

Fe_3O_4 的反应热效应值^[7~9](kJ/mol 硅)如下:



根据谢穆楚施尼的研究^[11] 如果每摩尔还原金属元素的热效应负值等于或大于 302kJ,则金属热反应自动进行,且金属收得率高,渣铁分离良好。由上述反应热力学数据可知, WO_3 、 MoO_3 及铁的氧化物与硅的反应均符合自动进行的条件要求,而 Cr_2O_3 及 V_2O_5 与硅的反应在借助放热副反应($NaNO_3 + Si = 1/2Na_2SiO_3 + 1/2SiO_2 + 1/2NO + 1/4N_2$, $\Delta H^\circ_{298} = -723.69$ kJ/mol 硅)的条件下,也可自动进行。

热力学的分析表明:硅具有还原高速钢铁鳞中氧化物的能力,其还原具有选择性,借助于放热副反应,铁鳞中的 V_2O_5 及 Cr_2O_3 也可被还原。采用硅热还原法回收铁鳞中的金属元素是可行的。

2 实验原料及设备

2.1 试验原料

高速钢铁鳞:选用 $W_9Mo_3Cr_4V$ 铁鳞,其化学成分为 6.53% W、2.15% Mo、1.94% Cr、1.03% V 及 61.30% TFe。

工业硅:含 Si 大于 97%,粒度为 0.074 ~ 0.177mm。

石灰:有效 CaO 大于 85%,粒度小于 5mm,无粉化。

硝石:含 $NaNO_3$ 大于 99%,不得板结,不受潮。

2.2 主要设备

熔炼炉:主要尺寸炉壳直径为 1230mm、高度 1650mm,炉膛直径为 1000mm。

对辊破碎机:1台,用于破碎高温加热烘烤后的高速钢铁鳞。

混料机:1台,其有效容积 1.5m³。

磁选机:去除非金属夹杂的电选机 1台。

直流光谱分析仪:用于检测再生合金的化学成分。

3 实验结果及讨论

3.1 实验结果

在配料比为高速钢铁鳞 100kg、工业硅 25 ~

表 1 再生合金的化学成分及合金元素回收率

Table 1 Chemical composition and metal recoveries in secondary alloy

编号	合金成分/%				回收率/%			
	W	Mo	Cr	V	W	Mo	Cr	V
030311	9.81	3.30	2.30	0.33	96.18	98.21	75.91	50.00
030312	9.84	3.29	2.26	0.32	96.47	97.92	74.59	49.09
030411	9.79	3.21	2.28	0.32	95.98	95.54	75.25	48.48
030412	10.10	3.33	2.28	0.34	99.02	99.11	75.28	51.52
030511	9.83	3.30	2.22	0.31	96.37	98.21	73.24	47.58
030512	9.77	3.33	2.20	0.33	95.78	99.11	72.61	49.24
030611	9.91	3.36	2.31	0.31	97.06	100.00	76.24	46.97
030612	9.87	3.40	2.28	0.34	96.76	99.40	75.25	50.91

根据试验数据,用硅热法冶炼的再生合金成分波动小,对冶炼高速钢及其它合金钢非常有利。

3.2 讨论

硅热法冶炼再生合金产品是一个复杂的物理化学过程,影响技术指标的因素较多,经多次试验,认为主要取决于以下工艺参数。

3.2.1 单位炉料热效应

要保证硅热法冶炼再生合金产品顺利进行,保证炉料组间充分还原和完全熔化,使合金液和渣液得到良好的分离,必须有足够的单位热效应。试验的单位炉料热效应与 W、Mo、Cr、V 回收率的关系见图 2。单位炉料热效应值在 2250~2450kJ/kg 范围为佳。硅热法冶炼再生合金产品,钨和钼有较高的回收率指标,而铬和钒的回收率相对较低。

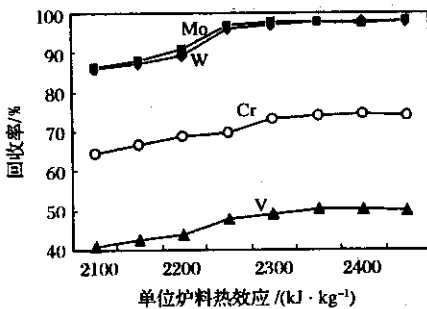


图 2 单位炉料热效应对回收率的影响

Fig.2 Effect of heat value per unit weight on metal recoveries

3.2.2 还原剂配入量的影响

炉料中还原剂硅的配入量是影响再生合金产品技术指标的重要因素之一,配硅系数与再生合金产品含硅量的关系如图 3 所示(配硅系数为硅配入量为理论配入量的百分数)。

30kg、石灰 5~8kg、硝石适量的条件下,硅热法冶炼回收再生合金产品的化学成分及回收率指标如表 1 所示。

随着配硅量的增加,合金产品中硅含量呈增加趋势,当达到一定程度,合金产品中硅含量明显增加。试验表明,配硅系数为 99%~102% 能满足高速钢配料要求($Si < 1.2\%$),并且合金回收率较高。

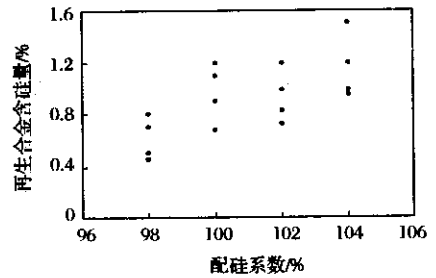


图 3 配硅系数与产品含硅量的关系

Fig.3 Relationship between coefficient of burden silicon and silicon content

3.2.3 石灰加入量的影响

用硅热法还原高速钢铁鳞再生合金产品的反应过程中,WO₃ 和 MoO₃ 与还原剂硅的反应进行的比较彻底,但 V₂O₅、Cr₂O₃ 及铁的氧化物与硅的反应只能进行到合金液与氧化物渣达到平衡,有一部分金属氧化物则留在渣中,其反应生成的 SiO₂ 将阻止反应向金属生成方向进行,因此必须添加石灰来影响平衡。由于 CaO 与 SiO₂ 结合形成了硅酸钙,从而有利于反应向合金生成方向进行,同时也改善了渣的黏度和流动性,使合金元素及铁的还原程度增加,提高了出铁量。石灰配入量[(石灰加入量/高速钢铁鳞投入量)×100%]与铁、铬及钒回收率的关系如图 4。通过实验和生产实践表明,合适的石灰配入量为高速钢铁鳞投入量的 5%~8%。

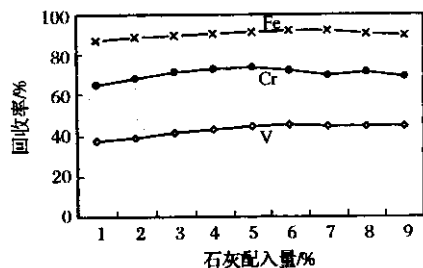


图4 石灰配入量对回收率的影响

Fig.4 Effect of lime addition on Fe, Cr and V recoveries

4 结论

(1)热力学分析表明,硅具有还原高速钢铁鳞中氧化物的能力,其还原具有选择性,借助于放热副反应,铁鳞中的 V_2O_5 及 Cr_2O_3 也可被还原,从理论上是可行的。

(2)用硅热法从高速钢铁鳞中冶炼回收再生合金产品,工艺技术可行,再生合金元素含量高,化学成分稳定,能够满足炼钢生产的配料要求。

(3)采用工业硅作还原剂,配硅系数为 99%~102%,石灰配入量为高速钢铁鳞投入量的 5%~8%,借助添加适量的硝石,单位炉料热效应值在 2250~2450kJ/kg 范围时,渣铁分离良好,再生合金产品致密,W 和 Mo 的回收率在 95% 以上,Cr 回收率大于 72%,V 回收率不低于 45%。

(4)该工艺具有操作方便、占地面积小、产量高、投资少、见效快的特点,该工艺不仅解决了高速钢铁鳞回收的技术难题,而且可以推广到其它合金铁鳞的回收,变废为宝符合国家产业政策。

(上接第 81 页)

5 结论

由上述计算结果与分析,对于本文的计算工况,可以得出以下几点结论:

(1)漏斗形反应器 1 内的两相流动过程可以描述为:铁水切向流入漏斗形反应器,边旋转边向下流动,形成旋涡流动,固体颗粒从上方喷入,被旋涡中心卷吸,与铁水一起向下流动。

(2)当反应器角度 α_1 为 45° 时,颗粒与铁水混合得最好,但颗粒附壁的可能性也较大。建议在实际设计中 α_1 控制在 $55^\circ \sim 40^\circ$ 之间为宜。

(3) h_1 越大,反应器内旋流越强,对于本文的计算工况,建议 h_1 取 0.3~0.4m 为宜。

(4)对于本文的计算工况, h_4 应控制在(2.5~

参考文献:

- [1]夏文堂.从铁鳞及废钢屑中回收难熔金属[J].中国物资再生,1995(3):12-13.
- [2]Ding Peidao,Zhou Shouzi,Pan Fusheng,et al. Ecotechnology for high-speed tool steels[J]. Materials and Design, 2001, 22(2):137-142.
- [3]张邦胜,肖连生,张启修.沉淀法分离钨钼的研究进展[J].江西有色金属,2001,15(2):26-28.
- [4]刘政,李春芹.关于钨钼分离的研究进展[J].江西冶金,2002,22(6):21-24.
- [5]Kiparisov S S,Padalko O V,Levinskij Yu V,et al. Resource Saving and nature-protection potential of powder materials and technologies:realization in the sphere of secondary resources recycling[J]. Poroshkovaya Metallurgiya,1993,6:1-4.
- [6]Hara Yoshiaki,Isiwata Natsuo,Itaya Hiroshi,et al. Smelting reduction process with a coke packed bed for steelmaking dust recycling[J]. ISIJ International,2000,40(3):231-237.
- [7]Turdogan E T. Physical Chemistry of High Temperatures Technology[M]. Academic Press,New York,1980.
- [8]廖世明,柏谈论.国外钒冶金[M].北京:冶金工业出版社,1985.
- [9]叶大伦.冶金热力学[M].长沙:中南工业大学出版社,1987.
- [10]穆拉契 H H,等.金属热还原[M].昆明工学院冶金系译.北京:冶金工业出版社,1960.
- [11]Volkert G, Frank K. 铁合金冶金学[M].俞辉,顾镜清译.上海:上海科学技术出版社,1978.

5.0 d_3 的范围内为宜。

(5)对于本文的计算工况,当 $d_2/d_3 = 1/3$ 时,两相流场最为理想,建议在实际设计中 d_2/d_3 控制在 0.35~0.20 范围内。相应地,建议实际设计中 α_2 控制在 $55^\circ \sim 40^\circ$ 之间、 h_3 控制在 $0.714(d_3 - d_2) \sim 0.419(d_3 - d_2)$ 范围内为宜。

参考文献:

- [1]欧阳守忠.铁水脱硫预处理及其有关技术的新发展[J].炼钢,1995,11(6):61-65.
- [2]张荣生.钢铁生产中的脱硫[M].北京:冶金工业出版社,1986,91-93.
- [3]横谷真一郎.旋回流による精炼プロセスへの适用[J].材料とプロセス,2000,13:81-89.
- [4]田中敏宏,原茂太,丸川雄净,等.高温融体物性论の立場から見た高效率反应プロセス[J].材料とプロセス,2004,17:37-39.