

文章编号:1000-582X(2002)06-0078-03

铝硅热法冶炼 FeWMo 合金*

蒋汉祥, 孙善长, 张廷波, 赵秀华, 刘中柱

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要:根据 Si、Al 还原 WO_3 、 MoO_3 和 FeO 的 $\Delta G^\ominus - T$ 图, 论证了铝硅热法生产 FeWMo 合金是完全可能的。由 $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ 渣系熔度图和粘度图, 获得在较低熔化和较低粘度状态下渣系的化学组成; 结合单位炉料的热效应进行配料。研究表明, 影响 W、Mo 回收率的主要因素是单位炉料的热效应、还原剂比例及配比、石灰和萤石配比等。采用下列工艺条件: Q 为 2 700 ~ 2 800 kJ/kg 炉料, $k = 58\% \sim 60\%$, 石灰配比为 3% ~ 5% 左右, 可以获得含 W35% 左右、Mo30% 左右的 FeWMo 合金。元素回收率达到 $\eta_w 91.2\% \sim 92.8\%$ 、 $\eta_{Mo} 92.0\% \sim 93.8\%$ 。产品完全可以用于生产 WMo 系列合金钢, 该法熔炼设备和工艺简单, 生产成本低, 经济效益好, 开发应用前景良好。

关键词:铝硅热法; 钨钼铁合金; 回收率

中图分类号: TF125.1

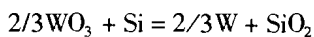
文献标识码: A

许多高速钢、模具钢含有 W 和 Mo, 冶炼时以 FeW 和 FeMo 形式加入, 由于 FeW 比重大, 熔点高, 导致冶炼时间长, 钢中 W 严重偏析。自然界中 WMo 共生矿多, 如果直接冶炼 FeWMo 复合铁合金, 比采用选矿法分离成钨精矿、钼精矿, 钨精矿熔炼成 FeW, 钼精矿生成 MoO_3 再熔炼成 FeMo 的工艺流程短得多, 生产成本低, 经济效益好。

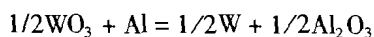
1 还原熔炼的基本原理^[1-2]

1.1 金属氧化物还原

黑钨矿 $(Fe, Mn)WO_4$ 受热分解为 FeO、MnO 和 WO_3 。 WO_3 熔点 1 473 °C, 850 °C 显著升华, 密度 7.157 g/cm³。由 Fe-W 相图可知, W 与 Fe 形成 Fe_2W 和 Fe_3W_2 , 含 33% 的 FeW 的熔点 1 540 °C, 且随 W 含量增加而升高。用 Al、Si(或 FeSi)作还原剂, 其反应为:

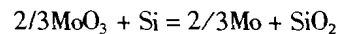


$$\Delta G_1^\ominus = -81\,300 + 6.8T \lg T - 19.630T$$

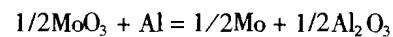


$$\Delta G_2^\ominus = -136\,200 + 4.3T \lg T + 0.350T$$

氧化钼 MoO_3 熔点 795 °C, 密度 4.50 g/cm³, > 795 °C 显著升华。由 Fe-Mo 相图可知, 含 Mo36% 的 FeMo 熔点 1 440 °C, 含 Mo > 50% 时, 其熔点迅速升高。用 Al、Si(或 FeSi)作还原剂, 其反应为:

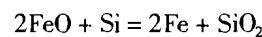


$$\Delta G_3^\ominus = -108\,040 + 3.07T \lg T - 1.50T$$

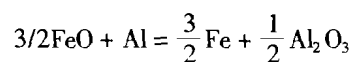


$$\Delta G_4^\ominus = -150\,390 + 0.57T \lg T - 11.280T$$

氧化亚铁 FeO, 用 Al、Si(或 FeSi)还原, 其反应为:



$$\Delta G_5^\ominus = -104\,360 + 19.483T$$



$$\Delta G_6^\ominus = -159\,200 - T \lg T + 39.820T$$

某些氧化物用 Si、Al 还原的 $\Delta G^\ominus - T$ 见图 1、图 2。

由图 1、图 2 可知, 在标准状态下, 硅能还原 FeO、 WO_3 和 MoO_3 。铝能还原 MnO、FeO、 WO_3 和 MoO_3 。铝比硅的还原能力更强。

* 收稿日期: 2002-02-21

作者简介: 蒋汉祥(1943-), 男, 江苏丹阳人, 重庆大学副教授, 从事有色金属和合金钢的研究。

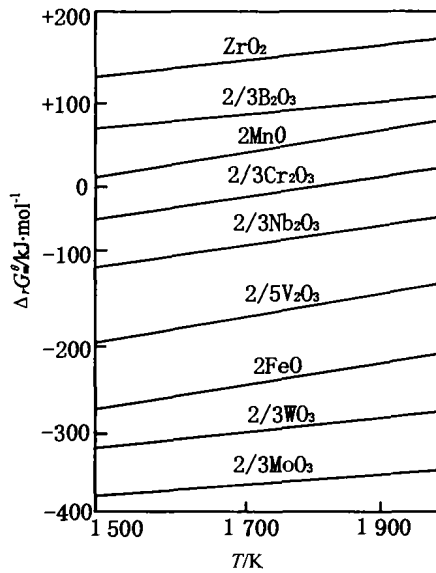


图 1 硅还原氧化物的 $\Delta rG_m^\ominus - T$ 图

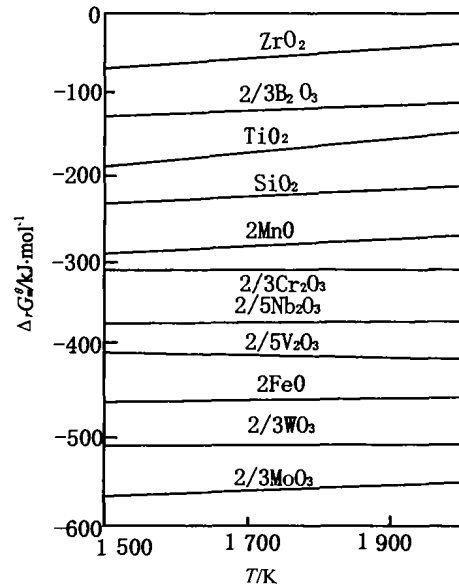


图 2 铝还原氧化物的 $\Delta rG_m^\ominus - T$ 图

1.2 熔炼渣系

熔渣的熔点、密度和粘度主要取决于渣的成分，它对熔炼合金元素的回收率影响很大。冶炼 FeWMo 合金，要求炉渣熔点低，粘度小，流动性好，适当加入石灰和萤石，可以降低渣的熔点和粘度。

炉渣中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量由配料计算确定，石灰的加入比例由 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 渣系的熔度图和粘度图得出。

在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:3$ 加入石灰量为渣量的 10% 时，渣的熔点约 1760 °C 左右，粘度约 0.22 Pa·s 左右， $\text{FeW}_{35}\text{Mo}_{30}$ 熔化温度为 1826 °C，熔炼温度大约在 1850 °C，渣的熔化温度允许适当高一些，石灰配加量可降低一些。

1.3 炉料热效应

德国 Weil. W. M 提出熔炼 FeW 时，要求单位炉料热效应大于 2718.2 kJ/kg，我国学者认为应在 3073.7 kJ/kg 左右；熔炼 FeMo 要求单位炉料热效应在 2341.9 kJ/kg 左右。根据要求的单位炉料的热效应值，熔炼 FeWMo 合金成分及渣系成分来进行配料，配加石灰和铁鳞调节热效应值，以满足熔炼热平衡之需要。

2 主要原材料

熔炼所需的原材料有黑钨矿、白钨矿、氧化钼、铁矿、硅铁、铝粉、铁鳞、石灰萤石和硝石等。

1) 黑钨矿 (%)： WO_3 65.00、 MnO 9.82、 FeO 10.22、 SiO_2 6.54、 S 0.56、 P 0.50；

2) 白钨矿 (%)： WO_3 66.19、 CaO 17.59、 FeO 1.25、 SiO_2 0.75、 MoO_3 0.086、 MnO 0.05、 S 0.56、 P 0.053；

3) 氧化钼 (%)： MoO_3 72.75、 SiO_2 7.98、 FeO 2.50、 CaO 2.70、 CuO 0.38、 S 0.18、 P 0.05；

4) 铁矿 (%)： T_{Fe} 66.75、 FeO 8.60、 SiO_2 1.52、 S 0.085、 P 0.018；

5) $\text{FeSi}75:\text{Si}75\%$ ；

6) 铝粉： $\text{Al} > 98\%$ ；

7) 石灰粉： $\text{CaO} > 90\%$ ；

8) 萤石： $\text{CaF}_2 > 90\%$ ；

9) 硝石： $\text{NaNO}_3 > 98\%$ ；

10) 铁鳞： $\text{Fe} > 96\%$ 。

3 熔炼试验^[2-6]

3.1 合金化学成分

按照熔炼 $\text{W}6\text{Mo}5\text{Cr}4\text{V}2$ 高速工具钢的需要，拟定 FeWMo 合金成分 (%)： W 33.0 ~ 37.0、 Mo 28.0 ~ 32.0，余为 Fe。

3.2 熔炼工艺

配料 → 混料 → 预热炉料 → 铺底料 → 点火 → 加炉料熔炼 → 加精炼剂、发热剂、保温剂 → 镇静 → 水冷 → 取锭 → 合金精整 → FeWMo 合金。

将钨精矿粉、氧化钼粉、铁矿粉、铝粉、硅铁粉、铁鳞、石灰粉、萤石粉按比例配料。点火剂是高氯酸钾和镁粉。精炼剂、发热剂是铝粉、铁鳞、硅铁粉和硝酸钠。

还原反应十分激烈，过程只需数分钟便可完成。镇静的目的是使比重大的合金熔滴有充分的时间让其穿过渣层沉入炉底。精整的目的是除去合金中的夹渣。

3.3 条件试验

条件试验结果见表 1。表中 Q 为单位炉料热效应， t 为还原时间， k 为还原剂中 Al 的百分含量， m 为合金成分， η 为合金元素回收率。

表 1 条件试验结果

样号	Q /kJ·kg ⁻¹	$k/\%$	t /min	$m/\%$		$\eta/\%$	
				W	Mo	W	Mo
1	3 361	100.0	2.0	27.1	25.1	78.9	84.9
2	3 123	68.0	3.5	30.7	26.3	83.7	88.9
3	2 753	60.0	4.0	38.7	31.5	91.6	89.5
4	2 708	58.0	6.0	32.5	28.4	90.8	91.9
5	2 512	54.0	8.0	35.9	29.1	90.5	88.1

由表 1 可知,还原剂中 Al 的百分含量过高,配加石灰比例过小,单位炉料热效应过高,则 W、Mo 品位低,回收率也低,这是由于 WO_3 和 MoO_3 在高温下显著升华,W、Mo 烧损严重以及反应过于激烈造成熔体飞溅所致。若 Al 的百分含量过低,石灰配比过大,则单位炉料热效应太低,W、Mo 回收率也低,这是因为炉温偏低,反应不充分,炉渣粘度大则渣与合金沉降分离条件差造成的。故熔炼 FeWMo 合金要求 Al 的百分含量适当,石灰配比适当,单位炉料热效应适当,才能获得合格的合金成分和较高的 WMo 回收率。

还原反应时间与单位炉料热效应有关。反应时间太短,炉内高温持续时间也短,合金液滴来不及穿过渣层沉入炉底,就被凝固于渣中;反应时间过长,是由于单位炉料热效应及反应热不足引起的,则会导致炉温偏低,反应不充分;两种情况均会降低 W、Mo 回收率,故还原反应时间应适当。

3.4 稳定试验

稳定试验结果见表 2。

表 2 稳定试验结果

样号	Q /kJ·kg ⁻¹	$k/\%$	t /min	$m/\%$		$\eta/\%$	
				W	Mo	W	Mo
6	2 743	58.5	6.0	34.6	28.8	91.2	92.0
7	2 814	60.0	5.5	36.6	30.2	91.6	90.3

由表 2 可知,6[#] 和 7[#] 比较, Q 值在一定范围内提高,有利于 η_w 提高,但会降低 Mo,因为 MoO_3 的升华与 Mo 在高温下的烧损比 WO_3 的升华和 W 的烧损严重。因 Mo 的价格比 W 贵得多,故应选用经济效益好的 6[#]。

3.5 变料试验

采用白钨矿、氧化钼生产 FeWMo 合金。白钨矿 $CaWO_4$ 受热分解为 CaO 和 WO_3 。CaO 参与造渣反应, WO_3 被 Si 和 Al 还原成 W 进入 FeWMo 合金。按照合金成分要求及热平衡需要进行配料。显然,不必添加石灰粉,渣量相应减少,由于原材料中 FeO 和 MnO 比采用黑钨矿少得多,还原剂用量也可以相应减少。本组试验结果如表 3 所示。

表 3 采用白钨矿氧化钼生产 FeWMo 合金结果

样号	Q /kJ·kg ⁻¹	$k/\%$	t /min	$m/\%$		$\eta/\%$	
				W	Mo	W	Mo
8	2 642	56.0	7.0	34.6	28.5	91.6	92.2
9	2 728	58.0	6.0	35.8	32.0	92.8	93.8
10	2 780	60.0	5.5	36.2	31.6	93.6	92.5

由表 3 可知,8[#] 合金的 W、Mo 含量较低,回收率也较低,9[#] 合金与 10[#] 合金相比,Mo 的回收率高些,W 的回收率低些,由于 Mo 比 W 价格高得多,从经济效益考虑应选用 9[#]。

由表 2 和表 3 可知,采用白钨矿比采用黑钨矿生产 FeWMo 的 W、Mo 回收率高,这是由于渣量减少,渣中的 WMo 损失减少,以及 W、Mo 烧损减少之故。

3.6 W、Mo 回收处理

将渣破碎磨至 0.16 mm,采用弱磁选机(94~96 kA/m),从渣中回收 FeWMo 合金小珠,可提高 W、Mo 回收率 1.0%~1.5%。采用中等磁场强度的磁选机(240~400 kA/m)可以选出带渣的金属颗粒,作为返料,则 W、Mo 回收率可提高 2.0%~2.5%。

4 结论

1) 铝硅热法生产 FeWMo 合金理论上和工艺上都可行。

2) 影响 W、Mo 回收率的主要因素是单位炉料热效应。试验表明采用黑钨矿、氧化钼生产 FeWMo 合金工艺条件为: Q 2 700~2 800 kJ/kg, k 58%~60%,石灰配比 3%~5% 时,W、Mo 回收率分别达到 91.2% 和 92.0%,采用白钨矿、氧化钼生产 FeWMo 合金工艺条件为: Q 2 728~2 780 kJ/kg, k 58%~60%,不加石灰,W、Mo 回收率高达 92.6% 和 93.8%。

3) FeW35Mo30 合金密度 9.84 g/cm³,约为 FeW75 的 60%,FeMo60 的 107.7%;其熔化温度 1826 °C,约为 FeW75 的 75%,FeMo60 的 98.7%。用它来生产 WMo 系列合金钢能降低冶炼温度、缩短冶炼时间、降低电耗、提高经济效益,并能获得合金成分均匀的优质合金钢。

4) 采用磁选法回收渣中 W、Mo,可以提高 W、Mo 回收率 2.0%~2.5%。

5) 本工艺具有设备投资少,工艺简单,产品成分均匀,生产成本低,经济效益高的优点,因此有良好的开发应用前景。

参考文献:

- [1] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 2001.
- [2] 杨洪祥. 铁合金生产工艺[M]. 北京:冶金工业出版社, 1980.
- [3] NYMAPOBA U B. 国外钨铁生产[J]. 铁合金, 1990, (6): 16-18.
- [4] 刘中柱, 赵秀华. 钨钼复合铁合金的研制[D]. 重庆:重庆大学冶金系, 1992.
- [5] 孙善长. 硅铝热法冶炼钨钼复合铁合金试验[J]. 铁合金, 1993, (4): 30-32, 27.
- [6] 朱新宁. 钨铁冶炼最优配料数学模型及计算机应用[J]. 铁合金, 1993, (4): 24-27.

(下转第 84 页)

- [12] 吴刚, 苏瑞平. 三峡库区移民安置区生态农业发展模式研究[J]. 应用生态学报, 1999, 9(6): 665 - 668.
- [13] 徐琪. 三峡库区生态环境与农业持续发展[J]. 长江流域资源与环境, 1996, 5(1): 1 - 5.
- [14] 四川植被协作组. 四川植被[M]. 成都: 四川人民出版社, 1980.
- [15] 杨玉坡, 胡贵泉, 银承忠, 等. 长江上游川江防护林体系建设技术纲要[M]. 成都: 四川科技出版社, 1991.
- [16] 甘露, 巫启新. 乌江流域坡耕地防护林体系建设研究[J]. 防护林科技, 1999, (1): 7 - 11.

Models of Steep Cultivated Slop Land Returning Forest

YE Zhi-yi, YANG Xiao-cheng

(College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Slop land resource is an important part of land resource in China and its utilization and conservation deeply affect the stability of environment. It will play an important role on soil land water conservation and improvement of mountain area eco-environment for cultivated slop land to be returned to forest for instance: agroforestry method, contour hedgerow technique, plant barrier, terraced field and so on up till now. The models of agroforestry and terraced field are use extensile, but comparing with other methods of slop land utilization, contour hedgerow technique cost is less and its effect in soil water conservation and soil fertility sustaining is terrific. So it is necessary to be applied and popularized.

Key words: contour hedgerow; soil and water conservation; ecological model; soil slop lands

(责任编辑 李胜春)

(上接第 80 页)

Production of Ferro - alloy W - Mo - Fe by Silicon - aluminothermy

JIANG Han-xiang, SUN Shan-chang, ZHANG Ting-bo, ZHAO Xiu-hua, LIU Zhong-zhu

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The principle of Production of Ferro - alloy W - Mo - Fe by Silicon - aluminothermy is discussed on the basis of diagram of $\Delta G^\ominus - T$ of reducing of WO_3 , MoO_3 and FeO by silicon and aluminium. The burden calculation of Production of Ferro - alloy W - Mo - Fe by Silicon - aluminothermy is made according to the $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ diagram and the thermal unit of burden. Experiments of the reducing of WO_3 , MoO_3 and FeO by silicon and aluminium have been carried out. The results are that when the thermal unit of burden is 2 700 ~ 2 800 kJ/kg, $k = 58\% \sim 60\%$, the rate of CaO is 3% ~ 5%, ferro - alloy W - Mo - Fe bearing 35% W 30% Mo can be obtained, the rate of recovery of tungsten and molybdenum are respectively more than 91.2% ~ 92.8% and 92.0% ~ 93.8%. The production cost of this method is low and production equipment is simple.

Key words: silicon - aluminothermy; alloy W - Mo - Fe; rate of recovery

(责任编辑 李胜春)