

KUANGWU
LIANGANG

矿物炼钢

郭培民 赵沛 李正邦 著



化学工业出版社

KUANGWU
LIANGANG

矿物炼钢

郭培民 赵沛 李正邦 著



化学工业出版社

·北京·

本书是关于金属氧化物矿直接冶炼合金钢的专著。内容包括金属复合氧化物热力学性质估算、碳势图分析金属氧化物还原性、多组分炉渣活度计算、还原过程动力学等理论基础，抑制氧化钼挥发技术、控制炉渣大沸腾技术、炉渣熔点测定、还原剂选择等核心技术，以及矿物炼钢工艺的工业实践情况和矿物综合利用新技术发展。

读者对象为冶金、矿业、材料、化工领域科研院所和企业的研究人员，以及高校相关专业的教师和研究生。

图书在版编目 (CIP) 数据

矿物炼钢/郭培民, 赵沛, 李正邦著. —北京: 化学工业出版社, 2007. 7

ISBN 978-7-122-00644-8

I. 矿… II. ①郭… ②赵… ③李… III. 合金钢-炼钢
IV. TF7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 086823 号

责任编辑: 王丽

责任校对: 郑捷

装帧设计: 张辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市彩桥印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 9 1/2 字数 237 千字

2007 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

第二次世界大战以后各国都重视资源战略，用于尖端技术及国防军工材料的合金元素统称战略合金元素。国家常年储备这些战略物资。战略合金元素包括钨、钼、钒、钛、铬、镍、铌及稀土元素等，它们主要用于合金钢中。合金钢按照用途可分为合金结构钢、合金工具钢、特殊性能钢、合金专用钢等多种类型，已广泛应用于国防和我国现代化的建设之中，成为国民经济中重要的材料基石。

然而，主要合金元素在炼钢过程中依然要通过铁合金或金属单质形式加入钢液中，如硅铁、镍铁、锰铁、金属镍等。众所周知，铁合金冶炼过程能耗高，对环境污染大。我国已成为世界上第一大铁合金生产国，每年全世界约一半的铁合金产量都来自我国，2006年我国铁合金的产量高达1400万吨。高能耗、高污染的铁合金工业已影响我国可持续发展目标的实现。发展不用或少用铁合金的炼钢工艺对降低能耗、减轻污染具有重要的意义。

实践表明，使用矿物部分代替或全部代替铁合金的冶炼工艺可以明显降低能耗、减轻环境负荷，还可明显降低合金钢的生产成本。目前，钨精矿和钼精矿已比较广泛地用于冶炼工模具钢，钒氧化物矿部分用于冶炼微钒合金钢，锰矿、铬矿、铌矿和镍矿也处于研究和实践之中。冶炼1t高速钢，用矿物冶炼比用铁合金冶炼降低成本数千元。如果矿物炼钢技术广泛地应用于冶炼合金钢，每年至少会降低数十亿元的生产成本。

本书首先介绍了金属复合氧化物热力学性质的估算方法。通

过作者提出的双参数计算模型，可估算出数十种体系的二元、三元复合氧化物的生成焓、标准熵和定压比热容，估算误差小。解决了长期以来金属复合氧化物热力学数据短缺难题，为金属氧化物矿炼钢提供了热力学数据。

通过引入碳势图概念，对多种金属氧化物的还原进行分析，表明只有部分金属氧化物才能直接加入炼钢炉中实现合金化，解决了矿物盲目合金化的问题。

提出了计算含有价金属氧化物的多元炉渣组分活度计算模型，仅通过少量方程组的求解就可定性、半定量得到炉渣中各组分的活度及变化规律。例如六元渣系，最多通过6个方程组联解就可得到各组分的活度，以此类推。新型的活度计算方法弥补了含有价金属氧化物的多组分炉渣活度计算的空白。

本书还介绍了矿物炼钢过程的标准吉布斯自由能及实际自由能的计算、还原过程动力学、抑制氧化钼挥发和控制炉渣大沸腾技术、炉渣量控制原理、炉渣熔点测定、矿物的还原剂选择、矿物合金化的工业实践等内容，既有系统的理论又有丰富的实践。

最后介绍了近年来在矿物综合利用领域的新技术，旨在进一步降低能耗、减轻环境负荷、促进炼钢工艺的和谐化。

上述研究提供了矿物炼钢的理论依据和技术方向。
在我们的研究和工业化实践中，得到了许多同仁的帮助。首先感谢钢铁研究总院的林功文教授、佟溥翹教授、张家雯教授、杨海森高级工程师所做的研究工作；重庆特殊钢公司是我们工业实践的基地，邓旭初、徐茂钧、胡庆华、李顺成、冯仲渝、颜永辉、余连全等对组织和进行工业生产做出了许多贡献；钢铁研究总院张殿伟、周勇、韩斌等研究生所做的研究工作也为本书所用，在此一并致谢；最后感谢无锡雪浪输送机械有限公司杨建平董事长和赵志成助理多年来在除尘设备、球团压制设备等方面给予矿物炼钢新技术研究很大的设备支持，并慷慨资助本书的出版。

本书第1章由李正邦撰写，第2~6章由郭培民撰写，第7章由赵沛撰写。由于作者水平有限，书中难免存在错误，欢迎读者批评指正。

著者

2007年3月

目 录

第1章 矿物炼钢概论	1
1.1 治炼合金钢的传统流程	2
1.2 铁合金典型流程及存在的问题	3
1.2.1 钨铁生产工艺	3
1.2.2 钨铁工艺流程存在的问题	4
1.3 矿物炼钢的发展	6
1.3.1 白钨矿代替钨铁炼钢技术的发展	6
1.3.2 钼精矿代替钼铁炼钢技术的发展	7
1.3.3 钒氧化物炼钢技术的发展	8
1.3.4 多种矿物同时加入炼钢技术的发展	9
1.4 矿物炼钢的共性	10
1.5 战略资源综合利用的迫切性	11
参考文献	12
第2章 复合氧化物热力学性质的估算	14
2.1 概述	14
2.2 标准熵的估算	15
2.2.1 二元复合氧化物标准熵的双参数模型	16
2.2.2 三元复合氧化物标准熵的估算	18
2.3 标准生成焓的估算	21
2.3.1 二元复合氧化物标准生成焓的双参数模型	21
2.3.2 三元复合氧化物标准生成焓的估算	26

2.4	复合氧化物热容值的估算	28
2.4.1	二元复合氧化物热容的双参数模型	28
2.4.2	三元复合氧化物热容值的估算	30
2.5	熔化焓和熔化熵的估算	32
2.5.1	电离能与复杂化合物结构的关系	32
2.5.2	CaWO_4 熔化焓的预测	34
2.5.3	CaMoO_4 熔化焓的预测	35
参考文献		37

第3章 矿物炼钢热力学

3.1	概述	38
3.2	碳势图和适宜直接合金化元素的选择	38
3.2.1	碳势图	38
3.2.2	适宜直接合金化元素的分析	39
3.3	钨氧化物的还原热力学数据与状态图	41
3.3.1	WO_3 的还原热力学数据	41
3.3.2	CaWO_4 的还原热力学数据	44
3.3.3	WO_3 的还原热力学状态图	47
3.3.4	CaWO_4 的还原热力学状态图	51
3.4	氧化钼矿的还原热力学数据与状态图	55
3.4.1	MoO_3 的还原热力学数据	55
3.4.2	CaMoO_4 的还原热力学数据	58
3.4.3	MoO_3 的还原热力学状态图	60
3.4.4	CaMoO_4 的还原热力学状态图	62
3.5	其他氧化物的还原热力学数据与状态图	66
3.5.1	氧化钒的还原热力学数据	66
3.5.2	氧化铬的还原热力学数据	68
3.5.3	氧化铌的还原热力学数据	70
3.5.4	氧化锰的还原热力学数据	73

3.5.5 氧化镍的还原热力学数据	73
3.5.6 氧化钴的还原热力学数据	75
3.6 钢液中合金元素活度的计算	76
3.7 炉渣中合金氧化物活度的计算	78
3.7.1 分子离子共存模型及改进	78
3.7.2 CaO-FeO-SiO ₂ -V ₂ O ₃ 渣系熔渣活度模型	79
3.7.3 CaO-SiO ₂ -FeO-MoO ₃ 渣系熔渣活度模型	85
3.7.4 CaO-SiO ₂ -FeO-WO ₃ 渣系熔渣活度模型	89
3.7.5 CaO-FeO-Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ 渣系熔渣活度模型	91
3.7.6 CaO-MgO-FeO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 渣系熔渣活度模型	97
3.8 矿物炼钢过程的热力学分析	108
3.8.1 高温下白钨矿反应过程实际自由能的计算	108
3.8.2 高温下氧化钼反应过程实际自由能的计算	113
3.8.3 高温下氧化钒反应过程实际自由能的计算	117
参考文献	124
第4章 矿物炼钢动力学	125
4.1 固态白钨矿还原动力学	126
4.1.1 碳还原白钨矿	126
4.1.2 硅还原白钨矿	133
4.1.3 碳化硅还原白钨矿	137
4.2 白钨矿粉的铁浴还原	139
4.2.1 白钨矿粉的熔化动力学	139
4.2.2 白钨矿粉的还原动力学	141
4.3 高温下白钨矿的还原反应	144
4.3.1 液-液反应	144
4.3.2 氧化气氛下的白钨矿还原反应	147
4.3.3 碳化硅的还原作用	148

4.4 氧化钼低温还原动力学研究	149
4.4.1 碳还原氧化钼动力学	149
4.4.2 碳化硅还原氧化钼	152
4.5 氧化钼高温还原动力学研究	153
4.5.1 氧化钼的铁浴还原	153
4.5.2 高温下氧化钼的液-液反应	157
4.6 钨、铬、钒、钴、镍氧化物的还原动力学	158
4.6.1 碳直接还原动力学	158
4.6.2 高温还原动力学	161
参考文献	161

第 5 章 矿物炼钢的核心技术基础 163

5.1 白钨矿渣系熔点测定	163
5.1.1 研究方法	163
5.1.2 实验结果与讨论	164
5.2 抑制氧化钼挥发的研究	170
5.2.1 空气中氧化钼挥发的热力学	170
5.2.2 空空气中氧化钼挥发的动力学	172
5.2.3 抑制氧化钼挥发的方法	175
5.2.4 直接炼钢过程中氧化钼挥发的分析	178
5.3 白钨矿炼钢工艺的基础研究	180
5.3.1 实验方案	180
5.3.2 硅铁还原白钨矿	181
5.3.3 炭粉还原白钨矿	185
5.3.4 硅碳混合还原白钨矿	187
5.3.5 碳化硅还原白钨矿	188
5.4 氧化钼炼钢工艺的基础研究	189
5.4.1 实验方案	189
5.4.2 实验结果分析	189

5.5 白钨矿与氧化钼混加实验	191
5.5.1 实验方案与结果	191
5.5.2 白钨矿和氧化钼均匀混合	192
5.5.3 白钨矿和氧化钼分开加入	193
5.6 钨、钼矿炼钢中泡沫渣和大沸腾现象研究	194
5.6.1 概述	194
5.6.2 白钨矿还原过程中泡沫渣和大沸腾现象分析	195
5.6.3 氧化钼还原过程中泡沫渣和大沸腾现象分析	197
5.6.4 白钨矿和氧化钼同时还原时泡沫渣分析	198
5.7 钨、钼矿炼钢过程中渣量控制	199
5.7.1 概述	199
5.7.2 白钨矿直接还原工艺渣量计算	199
5.7.3 氧化钼直接还原工艺渣量计算	203
5.7.4 白钨矿和氧化钼同时加入工艺渣量计算	207
5.7.5 渣量控制原则	209
5.8 白钨矿、氧化钼炼钢工艺流程	210
5.9 氧化钒冶炼合金钢的技术基础	211
5.9.1 实验方案	212
5.9.2 还原剂种类对氧化钒收得率的影响	212
5.9.3 V_2O_5 加入量对氧化钒收得率的影响	212
5.9.4 搅拌条件对氧化钒收得率的影响	213
5.9.5 氧化钒冶炼合金钢过程的渣量计算	214
5.9.6 钒氧化物冶炼合金钢路线	220
5.10 氧化镍矿冶炼含镍钢的可行性分析	223
5.10.1 渣量计算	223
5.10.2 渣量分析	224
5.10.3 冶炼微镍合金钢路线	224
参考文献	224

第6章 矿物炼钢工业实践

6.1 治炼设备与冶炼高速钢工艺	226
6.1.1 冶炼高速钢的传统工艺	226
6.1.2 直接炼钢与传统工艺的对比	227
6.2 用铁合金冶炼 W6Mo5Cr4V 高速钢	228
6.3 用白钨矿冶炼 W6Mo5Cr4V 高速钢	230
6.4 用氧化钼冶炼 W6Mo5Cr4V 高速钢	233
6.5 完全用白钨矿和氧化钼冶炼高速钢	235
6.5.1 第一阶段工业试验	236
6.5.2 第二阶段工业试验	239
6.6 白钨矿和氧化钼炼钢工艺对钢材质量的影响	244
6.6.1 LF 精炼炉和 VD 工艺简介	244
6.6.2 钢液成分的精确控制	245
6.6.3 钢材质量检验	246
6.7 完全用白钨矿和氧化钼炼钢的经济效益分析	247
6.7.1 主要原料价格	247
6.7.2 完全用钨铁和钼铁冶炼 W6Mo5Cr4V 高速钢	248
6.7.3 完全用白钨矿和氧化钼冶炼 W6Mo5Cr4V 高速钢	248
6.7.4 配加 20% 返回钢冶炼 W6Mo5Cr4V 高速钢	249
6.7.5 各种方案冶金成本对比	249
6.7.6 效益统计	250
6.8 白钨矿和氧化钼炼钢工艺的资源利用评估	250
6.9 完全使用钨、钼、钒矿冶炼高速钢实践	252
6.9.1 实验方案及装料制度	252
6.9.2 实验结果分析	253
参考文献	254

第7章 矿物综合利用新技术 256

7.1 白钨矿粉直接还原新技术	257
7.1.1 碳与白钨矿之间的反应	257
7.1.2 碳与氧化钨之间的反应	258
7.1.3 新流程构思	259
7.2 氧化钼矿直接还原新技术	261
7.3 氧化铌矿直接还原新技术	262
7.4 氧化镍矿还原新技术	263
7.4.1 理论基础	263
7.4.2 新型提取路线	265
7.5 氧化钒还原新技术	266
7.6 低温还原钛铁矿生产高钛渣的新工艺	268
7.6.1 钛铁矿生产高钛渣的低温还原特性	269
7.6.2 钛铁矿超细粉的制备工艺	270
7.6.3 钛铁矿生产高钛渣的低温还原工艺及特点	271
7.6.4 气基还原钛铁矿的可行性分析	272
7.7 低温快速还原炼铁新技术的理论基础及特点	275
7.7.1 低温快速还原炼铁的理论基础	275
7.7.2 低温快速还原炼铁新技术的特点	280
7.8 含钛高炉渣选择性分离富集技术	283
7.8.1 CaO 系分离富集路线	284
7.8.2 CaO 系选择性分离富集线路评估	286
7.8.3 Na ₂ O 系分离富集 TiO ₂ 方法	288
参考文献	291

第1章 矿物炼钢概论

第1章 矿物炼钢概论

现代工业和科学技术的迅速发展对金属材料的使用性能和经济性提出了越来越高的要求。多品种、高性能的工业用钢已成为现代文明的物质基础。为了进一步改善钢的性能，冶炼时有目的地在碳钢的基础上加入某些特殊的元素，使之成为具有各种特殊性能的合金钢。目前，合金钢已广泛应用于我国国防和现代化建设中，是一种重要的材料基石。

合金钢按照用途可分为合金结构钢、合金工具钢、特殊性能钢、合金专用钢等。经常加入的合金元素包括锰、硅、铬、镍、铝、硼、钨、钼、钒、钛、铌、锆和稀土元素等，磷、硫等特殊情况下也可作为合金元素加入。

目前，主要合金元素在炼钢过程中通过铁合金或金属单质的形式加入钢液，如硅铁、镍铁、钒铁、金属镍等。但铁合金冶炼过程具有能耗高、对环境污染严重的特点，开发不使用铁合金或少用铁合金的合金钢冶炼工艺具有重大的战略意义。

矿物炼钢是指在炼钢过程中直接将矿物加入到钢液中发生还原反应，生成的合金元素进入钢液而达到钢液合金化的目的。矿物炼钢工艺可以明显降低能耗、减轻环境负荷，还可显著降低生产成本，具有良好的社会与经济效益。

矿物包括氧化物、硫化物、卤化物等多种类型，考虑到炼钢的特殊情况，一般来说，只能添加氧化物类型的金属矿，而其他类型的矿种不宜加入炼钢炉内。因此，本书所提的矿物如没有特殊标注，均指金属氧化物类型。

1.1 冶炼合金钢的传统流程

用电弧炉冶炼合金钢的传统工艺模式，一般根据需要在电弧炉装料时或还原期加入铁合金，实现钢液的合金化。对于熔点高的钨铁或钼铁往往在装料时加入，而易氧化的元素如钒、锰、硅等往往在还原期加入。铁合金的加入时间及元素的收得率如表 1-1 所示。对于用钨精矿和氧化钼冶炼钨铁、钼铁，然后利用钨铁和钼铁在电弧炉中冶炼工模具钢的传统工艺流程如图 1-1 所示。

表 1-1 炼钢过程中铁合金加入时间及元素收得率

铁合金	冶炼方法	加入时间	收得率/%
钼铁		装料时	95
钨铁	氧化法	氧化期末或还原期初	90~95
	返回吹氧法	装料时	85~95
铬铁	氧化法	还原期初	95~98
	返回吹氧法	装料时	80~90
钒铁		出钢前(20~30min)或二次精炼炉内	95~98
锰铁		还原期初或二次精炼炉内	95~98
硅铁		出钢前(5~10min)或二次精炼炉内	95
钛铁		出钢前或二次精炼炉内	40~60
铌铁		还原期或二次精炼炉内	90~95

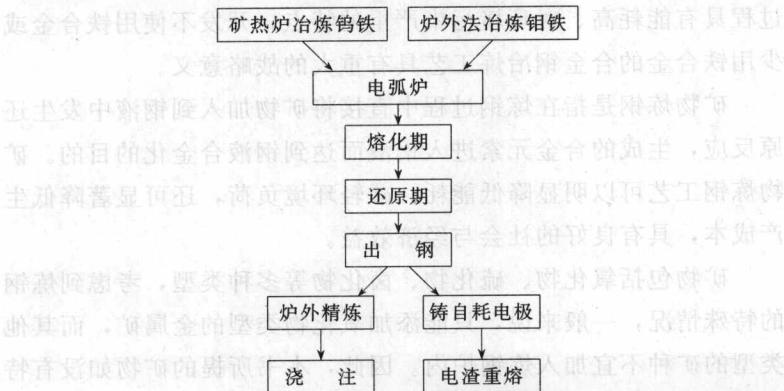


图 1-1 钨铁、钼铁冶炼工模具钢传统工艺流程

对于高炉-转炉炼钢流程，往往在转炉出钢前加入合金元素。随着炉外精炼的发展，在二次精炼炉内也常常加入一些容易氧化的铁合金，如钒铁等。

1.2 铁合金典型流程及存在的问题

铁合金的种类很多，有高熔点的铁合金，如钨铁、钼铁等，也有难还原的铁合金，如硅铁、铌铁等。在此以钨铁生产工艺为例，说明铁合金生产过程中存在的问题。

1.2.1 钨铁生产工艺

1.2.1.1 钨铁基本性质

钨是生产特殊钢的重要合金元素之一。钨加入钢中后能与其他元素结合成复杂的碳化物，使钢的晶粒变细，从而提高钢的红硬性、耐磨性和冲击强度，因此广泛应用于高速工具钢、合金工具钢、合金结构钢、磁性钢、耐热钢和不锈钢等。

图 1-2 为铁-钨体系相图，当含钨量为 33% 时形成共晶体，其熔点为 1813K，随着钨含量的增加，合金熔点随之增加。当钨含量大于 70% 时，合金熔点超过 2873K。工业生产的钨铁合金（含钨 74%~78%）熔点约为 3000K，很难以液态合金的形式从炉内排出。

1.2.1.2 钨铁的生产方法

含钨 70%~80% 的钨铁，其熔点在 2873K 以上，因此用电炉冶炼的钨铁是半熔融状态，不能流出炉外。目前主要采用取铁法生产钨铁，采用沥青焦炭和硅铁作还原剂，熔炼好的半熔融状钨铁用挖铁机从炉内挖出，回收率约为 95%，单位电耗为 2800kW·h。

我国采用取铁法生产钨铁是在电炉中用碳、硅作还原剂。熔炼钨铁的电弧炉为 3500kVA 的三相矿热炉。变压器具有数个电压级，3500kVA 电炉熔炼时的工作电压为 154V 和 192V。为了

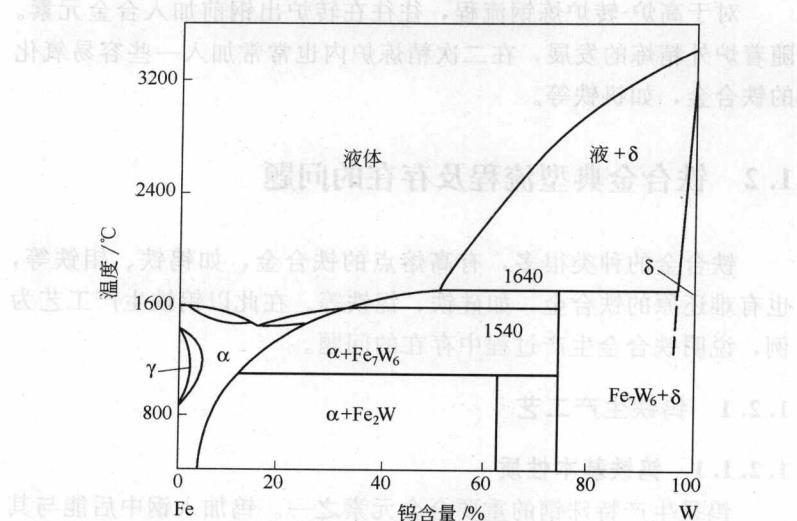


图 1-2 铁-钨体系相图

使熔池加热均匀，炉子可绕中心轴转动（0.05r/min），某些新建的电炉其炉底可稍作倾动，以利于炉渣的排除。

取铁法生产钨铁的原料有钨精矿、沥青焦、75% 硅铁、钢屑、硅石和萤石。由于各矿区的钨精矿杂质含量不同，需混合搭配使用。

取铁法生产钨铁采用周期式操作法，工艺流程如图 1-3 所示。冶炼各期的时间、供电制度与加料批数见表 1-2。

1.2.2 钨铁工艺流程存在的问题

(1) 工艺流程复杂

从图 1-1 可见，首先需要用钨精矿冶炼钨铁合金，而冶炼铁合金工艺（如矿热炉冶炼钨铁）本身就很复杂，然后在电弧炉内钨铁重新被加热、熔化后进入钢液中。可见，此流程两次消耗能源和资源，并且工艺相当复杂。