

金属热法回收高速钢磨屑中的铬

王家伟, 任彦军

(贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要:采用金属热法回收高速钢磨屑中铬,在分析冶炼再生合金原料原理的基础上,提出了回收铬的工艺路线,并研究了还原剂、萤石、硝酸钠、单位热效应对铬回收率的影响,以及合金中硅的变化行为。结果表明:该回收工艺可行,当精选磨屑为100g,还原剂硅为26g,硝酸钠为10g,萤石为7g,炉料单位热效应为2180kJ/kg左右,炉料预热温度控制在300℃时,铬的回收率达45%,冶炼回收的产品中硅含量低于2.0%,能满足炼钢生产要求。该技术对炼钢废物进行了综合利用,具有明显的经济效益和社会效益。

关键词:高速钢;磨屑;还原剂;铬

中图分类号:TD989 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)04-0026-05

前言

铬作为一种重要的工业原料,是生产高速工具钢、不锈钢、耐高温材料的重要原料。面对我国当前资源的严峻形势,二次资源的开发利用,显得尤为重要,它不但可以降低生产成本,而且有利于节省资源,减少环境污染,同时增加社会效益,丰富特殊钢炉料市场。众所周知,高速钢磨屑中所含有W、V、Cr是贵重合金元素,这些合金元素加入钢中主要与碳结合形成碳化物,对细化钢的晶粒,提高钢的硬度、红硬性和耐磨性有重要作用,是特钢生产中不可缺少的合金元素,因此,具有很高的利用价值^[1-6]。

国外对于高速钢磨屑的再生利用起步早,起点高。美国对于高速钢磨屑的回收利用采取的是化学处理方法—湿法冶金技术^[7]来回收其中的W、Mo、Cr、V。日本及俄罗斯采取了粉末冶金工艺技术^[8],充分利用了磨屑废料。另外,有些国家采用了冶炼技术,回收冶炼磨屑废料,将磨屑废料进行熔炼,其效果比较可观。

近几年来,随着科学技术的不断提高,我国对高速钢磨屑的回收技术也在逐渐向国际先进水平靠近。我国对高速钢磨屑的回收技术主要有:真空炉回收技术、中频炉回收技术、电弧炉冶炼回收技术和金属热法回收技术等。真空炉回收技术^[9]采用有

机溶剂浸泡磨屑进行脱脂、初选以去除部分杂质,经离心机去除磨屑中的水和油,然后进行二次精选及离心过滤分离,完成了磨屑与杂质的分离工作。中频炉回收技术^[10]的原理是:高速钢磨屑分选后,选出其中的高速钢磨屑,然后用中频炉进行熔炼,将磨屑炼制成合金钢锭,用于特殊钢厂返回冶炼高速钢。一般情况下,用中频炉以镁砂炉衬熔炼高速钢磨屑,困难较大;电弧炉冶炼回收技术^[11,12]是将高速钢磨屑和高速钢氧化铁与轴承钢屑、石墨按比例投入三相交流电弧炉内,经造渣和还原将各种铁合金元素补齐,再经过脱氧处理,补入硅、钒二种元素,最终倒包铸出钢锭。

与上述回收技术相比,金属热法回收技术^[13]是采用硅做还原剂,对磁选烘干后的高速钢磨屑进行熔炼回收。回收工艺相对简单,设备投资较少,W、Mo合金回收率较高,且均在95%以上,Cr、V合金回收率分别在45%和20%以上。

高速钢磨屑由于细小且杂质含量高,极易氧化无法直接用于高速钢冶炼生产,为了充分回收磨屑中的合金元素,克服中频炉、电弧炉及真空炉等火法工艺回收合金元素的不足,拟采用碱洗法预处理高速钢磨屑,然后采用金属热法工艺回收其中的有价值金属铬,并考查了各种因素对产品中硅含量的影响。

收稿日期:2011-01-15; 改回日期:2011-03-20

基金项目:贵州省科学技术基金(黔科合J字[2009]2225号;贵州大学引进人才科研项目(贵大人基合字(2008)025号)

作者简介:王家伟(1980-),男,副教授,博士,从事教学及冶金工程方面的研究工作。

1 试验原料、原理及方法

试验原料:通过碱洗、低温烘烤及磁选^[14,15]等选出精选的高速钢磨屑,其成分见表1。

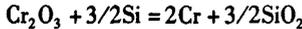
表1 磁选前后磨屑的化学成分

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr
磁选后成分/%	0.343	0.387	0.36	0.053	0.049	4.30
磁选前成分/%	0.382	0.692	0.231	0.068	0.079	2.06

试验设备:箱式电阻炉(型号: SX₂-10-13)、电热鼓风干燥箱(型号: CX101-2)、刚玉坩埚(Φ50×Φ45×100)。

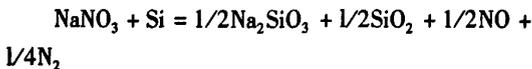
采用金属热法回收技术^[16-18]回收高速钢磨屑中的铬,首先将精选磨屑放入电热鼓风干燥箱内在200℃下烘烤8h,然后将磨屑与还原剂、熔剂放入箱式电阻炉内加热到1300℃,恒温保持12h,使硅与高速钢磨屑中Cr₂O₃及铁的氧化物发生放热反应,并借助NaNO₃与Si的放热作用,冶炼得到了以钨、钼、铬、钒为主的再生合金钢原料。试验流程见图1。其基本原理如下:

Si还原Cr₂O₃的还原反应为:



$$\Delta C_p^\circ = -38340 - 35.91T(\text{J/mol})$$

NaNO₃与Si的放热反应如下:



$$\Delta H_{298}^\circ = -723.69\text{kJ/mol}$$

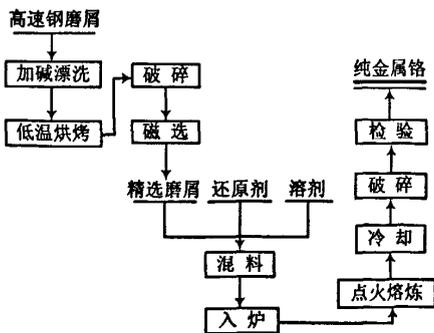


图1 试验流程

2 结果及讨论

2.1 碱的用量对磨屑失重率的影响

在50g磨屑中通过改变碱的加入量,考察其对

去除油污的影响。碱的加入量对磨屑失重率的影响见图2。

由图2可以看出,当碱的加入量大于3g时,磨屑的失重率几乎没有变化。因此,在50g磨屑中加入3g碱,是去除磨屑中油污的较佳技术指标。

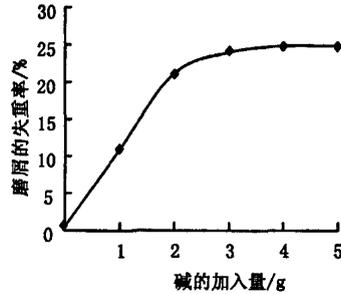


图2 碱的加入量对磨屑失重率的影响

2.2 工艺参数对金属热法再生合金原料的影响

2.2.1 还原剂加入量的影响

在100g的精选磨屑中加入萤石7g,硝酸钠12g,炉料预热温度为300℃时,考察还原剂硅加入量的影响,硅的加入量与金属铬的回收率的关系见图3,产品中硅的含量变化见图4。

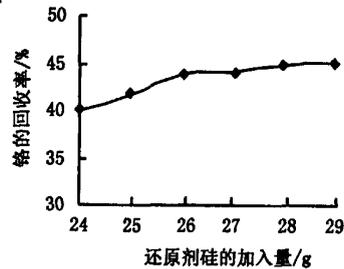


图3 硅的加入量对铬回收率的影响

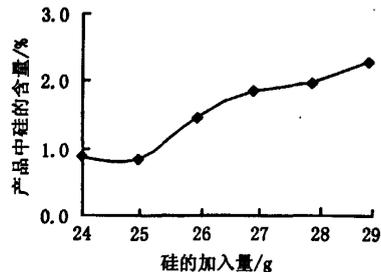


图4 硅的加入量对产品中硅含量的影响

加入还原剂的目的主要是还原高速钢磨屑中的金属铬。由图3和图4可以看出,当还原剂硅的加

入量从 24g 达到 26g 时,金属铬的回收率从 39.9% 上升到 45%。当再增加还原剂硅的量时,产品中硅的含量升高至 2.28%,导致产品中硅高而成为次品,并且炉渣变稠,不利于合金液滴的充分沉降,合金回收率降低。

2.2.2 萤石加入量的影响

在 100g 的精选磨屑中加入还原剂硅 26g,硝酸钠 12g,炉料预热温度为 300℃ 时,萤石的加入量对金属铬的回收率的影响见图 5。产品中硅含量变化曲线见图 6。

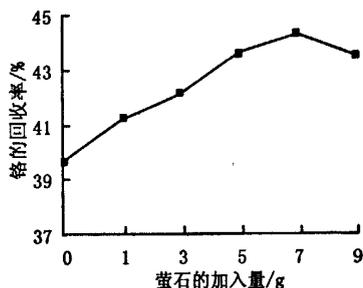


图 5 萤石的加入量对金属铬回收率的影响

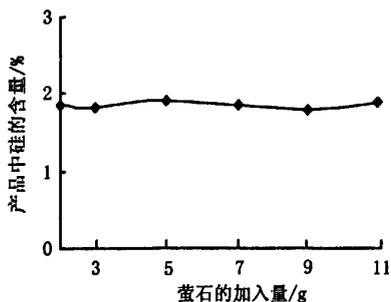


图 6 萤石的配入量与产品中硅含量变化曲线

萤石(CaF₂)有很好的助熔作用,便于渣铁充分分离。由图 5 可以看出:当萤石的加入量从 0g 增加到 7g 时,金属铬的回收率从 39.7% 逐渐上升到 44.3%。萤石的加入量再增加时,金属铬的回收率下降,这是因为过分增加萤石的加入量会使熔融态的渣铁黏度增大,流动性变差,从而使金属铬的回收率下降。图 6 表明萤石配入量对产品中硅含量没有影响。

2.2.3 硝酸钠加入量的影响

在 100g 的精选磨屑中加入萤石 7g,还原剂硅 26g,炉料预热温度为 300℃ 时,硝酸钠的加入量对金属铬回收率的影响见图 7,产品中硅含量的变化

曲线见图 8。

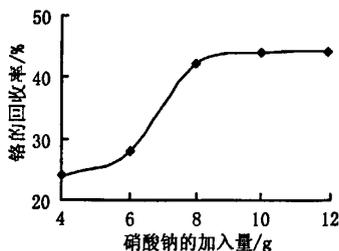


图 7 硝酸钠的加入量对金属铬回收率的影响

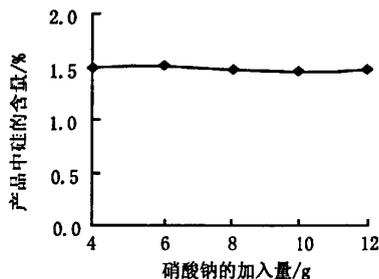


图 8 硝酸钠的配入量对产品中硅含量变化影响

硝酸钠是主要的发热剂,既可以增加释放的反应热,有利于升高温度,也可以使还原剂生成的氧化物进一步变成复杂氧化物,有利于还原反应进行到底。由图 7 可以看出,当硝酸钠加入量从 4g 增加到 10g 时,金属铬的回收率也从 23.9% 逐渐增加到 45%。再增加硝酸钠的用量时,虽然可以增加释放反应热,金属铬的回收率变化不明显。图 8 显示,加入硝酸钠可使产品中硅的含量降低至 1.4% 左右。

2.2.4 单位炉料热效应的影响

在 100g 的精选磨屑中,加入萤石 7g,还原剂硅 26g,炉料预热温度为 300℃ 时,单位炉料热效应对金属铬回收率的影响见图 9,单位炉料热效应对产品中硅含量影响曲线见图 10。

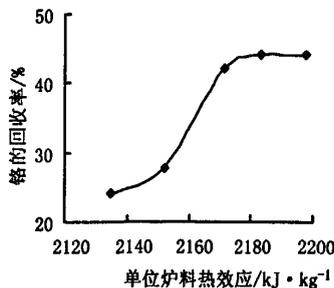


图 9 单位炉料热效应与金属铬回收率的关系曲线

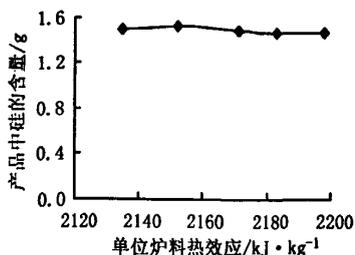


图 10 单位炉料热效应对产品中硅含量影响

图 9 表明,单位炉料热效应值控制在 2180 ~ 2190kJ/kg 范围时,金属铬的回收率较高,且渣铁分离良好,再生合金原料致密。单位炉料热效应值低时,渣和金属液保持液态时间短,不利于金属液滴的充分沉降,渣中含有较多的金属球,渣铁分离不好,合金及出铁量下降。尤其是在单位炉料热效应值过低时,冶炼反应过程延长,会促使放热副反应中硝酸钠的热分解,失去其发热效果,还会造成还原剂硅大量进入再生合金原料,产生次品。若单位炉料热效应值过高,反应过于激烈,会造成大量喷溅损失,出铁量下降,同样影响合金回收率降低。图 10 表明,炉料热效应对产品中硅的含量没有影响。

3 结 论

1. 高速钢磨屑加碱除油的较佳技术指标为 50g 磨屑对应的碱量为 3g。

2. 磁选是获得精选磨屑的一个重要步骤,通过磁选高速钢磨屑中的磷含量从 0.068% 降到 0.053%,硫含量从 0.079% 将到 0.049%,铬含量从 2.06% 提高到 4.30%。

3. 金属热法回收金属铬的较佳技术指标为: 100g 的精选磨屑,还原剂硅 26g,硝酸钠 10g,萤石 7g,炉料单位热效应在 2180kJ/kg 左右,炉料预热温度为 300℃。

4. 在试验回收得到的合金中 $\text{Si} \leq 2.0\%$,能满足生产合金钢的要求。

参考文献:

- [1]孙福来. 中国铬矿资源概况[J]. 冶金地质动态,1997,(12):6-7.
- [2]阎江峰,陈加希,胡亮. 铬冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2007. 1-21,255-256.
- [3]Hong Fua, Michael A Matthews, Langdon S Warner. Recycling steel from grinding swarf [J]. 1998,(18):321-323.
- [4]夏文堂. 高速钢磨屑再生利用展望[J]. 中国资源综合利用,2001,(2):12-13.
- [5]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.
- [6]洪裴基. 发展再生有色金属生产具有重要意义[J]. 有色金属(冶炼),1983,(5):7-12.
- [7]何家金译. 从非合金或超合金中回收难熔金属[J]. 福建冶金,1985,(1):68-69.
- [8]韩凤麟,葛昌纯. 钢铁粉末生产[M]. 北京:冶金工业出版社,1981.60-71.
- [9]河北省科技情报所. 高速钢磨屑高效再生技术查新报告. 2001.
- [10]张铁军. 中频炉高合金钢磨屑的粘渣成因及防止措施[J]. 山东冶金,1997,(4):61.
- [11]傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社,1992:80-90.
- [12]重庆大学资源技术研究. 低合金钢综合利用途径探讨[J]. 中国物资再生,1992,(3):10.
- [13]赵乃成,张启轩. 铁合金生产实用技术手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2003:176-183.
- [14]范文田. 高速钢磨屑的分选实验研究与生产实践[J]. 矿产综合利用,1999,(1):46-48.
- [15]雷力,王恒峰. 从低品位铬矿石中回收铬铁矿的选矿工艺研究[J]. 矿产综合利用,2010,(1):8.
- [16]王长生,张铁军,王铁. 高速钢磨屑熔炼[J]. 中国物资再生,1996,(4):4.
- [17]澹凡忠. 高速钢磨屑回收及综合利用研究[J]. 潍坊高等专科学校学报,1999,(2):31.
- [18]Ramana C Rebby. 矿物废料处理与二次金属回收[J]. 有色金属(冶炼),1987,(2):11.

Recycling Chromium from High-speed Steel Grinding Dust by Metal-thermic Process

WANG Jia-wei, REN Yan-jun

(The Materials and Metallurgy College, Guizhou University, Guiyang, Guizhou, China)

Abstract: The chromium was recycled from high-speed steel grinding dust by metal-thermic process in this paper. The technological process of recycling chromium was proposed based on analyzing the principle of smelting the

难处理金矿石选冶技术研究

陈晓青, 杨进忠, 刘能云, 毛益林

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要:甘肃某金矿金矿品位较低, 矿石氧化程度较高。金矿物粒度细小, 主要以微粒、次显微金矿物形式嵌布于褐铁矿粒间以及被粘土矿物充填的褐铁矿裂隙、孔洞中, 属于难处理矿石。根据该矿石性质进行了原矿全泥氰化浸金和浮选富集-氰化浸金两种工艺流程的试验研究, 结果表明该两种工艺均可获得较好的选矿指标: 原矿全泥氰化搅拌浸出的金浸出率为 94.19%; 浮选富集-氰化浸出的金浸出率为 97.62%, 银浸出率为 90.80%。由于浮选抛尾可显著提高氰化浸金的设备效率和经济效益, 故推荐浮选富集-氰化浸金为该金矿的选冶技术方案。

关键词:低品位氧化矿石; 活化; 浮选富集; 氰化浸出; 选冶技术研究

中图分类号:TD982 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)04-0030-05

我国金矿资源比较丰富, 分布广泛, 金矿资源矿床类型较多, 主要以含金石英脉型与含金蚀变岩型为主。已探明的金矿床中大型金矿占储量的 60% 左右, 其余为较低品位金矿床, 随着黄金产业的快速发展, 难处理金矿资源已成为我国黄金产业的主要原料。

甘肃某金矿矿石中金品位 1.67g/t, 原矿品位较低, 矿石氧化程度高, 矿床呈少硫化物蚀变岩型金矿化特征。通过对该低品位难选氧化矿石进行的选冶

工艺技术研究, 采用适宜的工艺技术方案, 可获得优良的全泥氰化浸出指标、浮选富集闭路试验指标、浮选精矿浸出综合条件技术指标。

1 矿石性质

1.1 化学分析

试验矿样多元素分析结果见表 1。

从表 1 可以看出, 原矿中铜、铅、锌、钼、铋、硫等伴生组分含量均较低, 除金为主要可利用元素外, 银

表 1 试验矿样多元素分析/%

Cu	Pb	Zn	Fe	S	As	Sb	K ₂ O	Ni	Mo	Co	Te
0.0078	0.0048	0.011	4.36	0.0037	0.0019	0.0083	2.14	0.0057	0.0019	0.0040	0.0030
Sn	Mn	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C	Au*	Ag*	Pt*	Pd*	Ir*
0.088	0.072	4.50	2.00	14.28	62.34	2.40	1.67	3.97	0.05	0.05	<0.01

* 单位为 g/t。

regenerated alloy materials. The effect of reducing agent, fluorite, sodium nitrate and the unit thermal effect on the recovery were discussed, and the changes of silicon in the recycled alloy were also investigated. The result showed that the recycling process was practicable. When the grinding dust was about 100g, reducing agent was 26g, sodium nitrate was 10g, fluorite was 7g, unit thermal effect is around 2180 kJ/kg and the preheating temperature of materials was controlled at 300°C, the recovery of chromium was above 45% and the silicon content in the recycled product was lower than 2.0%, which would meet the production of steel-making. This technology used steelmaking wastes comprehensively, which would bring about remarkable economic and social benefits.

Key words: High-speed steel; Grinding dust; Reducing agent; Chromium

收稿日期: 2011-04-15

作者简介: 陈晓青(1965-), 女, 副研究员, 主要从事选矿工艺技术研究。