

铁碳熔体还原氧化钼的实验研究

高运明¹ 姜英¹ 黄山¹ 吴光亮² 胡大² 陈建新²

(1 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;

2 湖南华菱涟源钢铁股份有限公司, 娄底 417009)

摘要 研究了氮气保护 500 g Fe-1.80%~3.50% [C] 熔体在 1300~1500 °C 时对不同方法加料 MoO₃ 的还原反应。结果表明, ≤1400 °C, 无渣条件下, 粉状 MoO₃ 还原速度较球团状 MoO₃ 快, 熔体 [C] 是影响 MoO₃ 还原的主要因素, 当 [C] 约为 2% 时, 钼收得率可达 96%; 在有渣条件下, 熔体温度对 MoO₃ 还原反应的影响较大, 温度升高, MoO₃ 的还原速度提高, 1500 °C 时 1.80% [C] 熔体的钼收得率达 100%。转炉冶炼含钼钢时, 宜采取合适措施向铁水中加入粉状 MoO₃ 后随即造流动性良好的渣, 以利快速还原 MoO₃, 提高 Mo 的收得率。

关键词 Fe-C 熔体 MoO₃ 还原

An Experimental Study on Reduction of MoO₃ by Fe-C Melts

Gao Yunming¹, Jiang Ying¹, Huang Shan¹, Wu Guangliang², Hu Da² and Chen Jianxin²

(1 Key Lab for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2 Hunan Hualing Lianyuan Iron and Steel Co, Loudi 417009)

Abstract The reaction of reduction of MoO₃ with different adding method by 500 g Fe-1.80%~3.50% [C] melts with nitrogen protective atmosphere at 1300~1500 °C has been studied. Results show that at ≤1400 °C with free slag condition, the reduction rate of MoO₃ by feeding MoO₃ powder is faster than that by adding MoO₃ pellet, and the [C] in melt is main factor to reduce MoO₃, as the [C] in melt is about 2%, then yield of molybdenum is up to 96%; with slag condition, the effect of temperature of melts on reduction reaction of MoO₃ is larger, with increasing temperature, the reduction rate of MoO₃ increases, and the yield of molybdenum in 1.80% [C] melt is up to 100% at 1500 °C. As the steel bearing Mo is melted by converter, to feed powder MoO₃ in hot metal, then form the slag with nice flowability is available to fast reduce MoO₃ and increase yield of Mo.

Material Index Fe-C Melts, MoO₃, Reduction

目前, 钼氧化物的直接合金化炼钢研究一般在电弧炉中进行^[1-3], 国内外在转炉条件下的研究报道较少^[4], 只有 Chen 等^[5] 在实验室研究了 1440~1590 °C 温度范围内 CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ 渣中的 MoO₃ 被碳饱和铁水还原的动力学。但实际转炉冶炼过程中 MoO₃ 有可能被单独加入到转炉内, 炉内铁水 [C] 也不会一直处于饱和状态。热力学分析表明^[6], MoO₃ 能被转炉 [C]、[Fe] 等还原, 即使在转炉终点 [Mo] 也不会被 (FeO) 氧化。MoO₃ 应可以在吹炼以前以适当方式加入到转炉内直接合金化。但由于 MoO₃ 的熔点 (795 °C)、沸点 (1155 °C) 均较低, 加入到转炉熔池, 将在熔化、挥发或溶解入渣的同时被还原。此时, MoO₃ 的加入方式、炉内成渣状况、铁水温度以及碳含量等因素应对 MoO₃ 的还原行为产生影响。本实验结合钢厂 100 t 复吹转炉吹炼过程中铁水温度、碳含量以及成渣变化规律, 在不外配还原剂条件下, 在实验室对不同加料方式下 MoO₃ 被碳未饱和的铁碳熔体还原进行了研究。

1 实验原料和方法

实验原料有工业纯铁 (% : 0.0018 C、0.004 Si、0.027 Mn、0.0048 P、0.0043 S、0.10 Cu、0.011 Al、0.02 Ni), 电极石墨 (固定碳含量 99.35%)、MoO₃ 粉 (分析纯), 其它造渣料 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、CaF₂ 等也均为分析纯。配制的母渣料 (% : 40CaO、10MgO、38SiO₂、10Al₂O₃、2CaF₂) 尽量接近转炉吹炼初中期渣的成分, 但为避免 FeO 对 MoO₃ 的还原产生干扰, 本实验的渣料中均不含 FeO, 为此渣料中加入 Al₂O₃、CaF₂ 助熔。

取相应质量的 MoO₃ 粉, 与被少量水稀释的水玻璃混合, 手工挤压成 MoO₃ 球 (直径约 8 mm), 阴干后放入 150 °C 的烘箱中烘干 5 h, 备用。

称取一定量的工业纯铁和电极石墨粉置于刚玉坩埚 (内径 50 mm, 内高 100 mm) 内, 将刚玉坩埚外套石墨坩埚后一起放入 MoSi₂ 棒刚玉管式炉 (炉管内径 70 mm) 的恒温区内, 从炉底通纯氮气 (流量 500 mL/min) 保护, 以 5 °C/min 的升温速度升至实

验温度 T , 恒温 20 min 左右, 期间用石英玻璃管快速搅拌 2 次。利用石英玻璃管(内径 4 mm)抽取原始铁样分析熔体初始 $[C]$ 。然后按实验要求加入 MoO_3 粉或球团块(加入量按 MoO_3 完全还原后达到冶炼钢种的目标值 $[\text{Mo}]_T = 0.25\%$ 确定)。对于有渣实验, 按照渣铁比 10% 的比例称取混匀渣料, 加入纸包好的 MoO_3 粉后随即加入渣粉。

根据化学分析结果, 分别按照式(1)、式(2)估算 MoO_3 的还原率 R 和钼收得率 η 。

$$R = \frac{m_M \cdot [\text{Mo}]}{m_S \cdot (\text{Mo})_F + m_M \cdot [\text{Mo}]_F} \times 100 \quad (1)$$

$$\eta = \frac{[\text{Mo}]_F}{[\text{Mo}]_T} \times 100 \quad (2)$$

式中: R - MoO_3 的还原率/%; m_M - 铁碳熔体质量/g; m_S - 渣质量/g; $[\text{Mo}]$ - 铁碳熔体中任一时刻 $[\text{Mo}]$ 的质量分数/%; $(\text{Mo})_F$ - 终渣中 (Mo) 的质量分数/%; $[\text{Mo}]_F$ - 终点时铁碳熔体中 $[\text{Mo}]$ 的质量分数/%; η - Mo 的收得率/%; $[\text{Mo}]_T$ - 熔体理论目标 $[\text{Mo}]$ 的质量分数/%, 本实验中 $[\text{Mo}]_T = 0.25\%$ 。

由于 MoO_3 存在加料过程中的损失、反应过程中挥发损失以及反应不完全等原因, 钼收得率一般低于 MoO_3 还原率。具体实验参数特征如表 1 所示。

表 1 铁碳熔体还原 MoO_3 的实验参数特征

Table 1 Characteristics of test parameters for reduction of MoO_3 by Fe-C melts

No.	m_M/g	m_S/g	m_{MoO_3}/g	$T/^\circ\text{C}$	$[C]/\%$	加料方式	$[\text{Mo}]_F/\%$	$(\text{Mo})_F/\%$	$R_F/\%$	$\eta_F/\%$
1	513.1	0	1.920	1 300	3.50	加粉状 MoO_3	0.204	-	100	81.6
2	562.0	0	2.160	1 300	3.29	加球团块 MoO_3	0.178	-	100	71.2
3	513.0	0	1.924	1 400	1.98	加粉状 MoO_3	0.240	-	100	96.0
4	524.4	52.4	1.967	1 400	2.64	先加粉状 MoO_3 , 随后加渣	0.143	0.314	82.5	57.2
5	496.9	49.69	1.863	1 500	1.80	先加粉状 MoO_3 , 随后加渣	0.250	0.002	100	100

注: m_{MoO_3} - MoO_3 质量; R_F - 还原率; 下标 F- 终点值。

2 结果与分析

2.1 无渣条件下低温铁碳熔体对 MoO_3 的还原

在装料与吹炼前期, 转炉内铁水温度在 1 300 ~ 1 400 $^\circ\text{C}$, MoO_3 加入炉内后存在炉内渣还没有形成的阶段。此时, MoO_3 将在无渣条件下被含碳铁水还原。因此, 在实验室无渣条件下比较了 MoO_3 不同的加入状态以及铁碳熔体温度、初始 $[C]$ 对其还原的影响(图 1)。

从图 1(a) 中可以看出, 在熔体初始 $[C]$ 相近时, 1 300 $^\circ\text{C}$ 下 MoO_3 以粉状形式加入时由于其与铁碳熔体的接触面积大, 熔化快, 动力学条件好, 反应速度明显快于以球团状形式加入的情况, 不到 5 min 就可还原完毕; 球团状形式加入的则慢得多, 15 min 后还原反应才达到终点。从表 1 中 No1, No2 的钼收得率结果对比推测, 由于还原时间较长, 反应过程中球团状 MoO_3 的高温挥发损失应该较大。

从图 1(b) 可知, 在无渣条件下, 1 300 ~ 1 400 $^\circ\text{C}$ 熔体温度、初始 $[C]$ 不同, 但加入的粉状 MoO_3 的还原基本能在 5 min 左右完成。

在 1 300 $^\circ\text{C}$ 时, 尽管温度低, 但由于初始 $[C]$ 高, 还原反应速度比 1 400 $^\circ\text{C}$ 时更快。从表 1 中 No1, No3 的钼收得率结果对比判断, 1 400 $^\circ\text{C}$ 时 MoO_3 粉的挥发损失反而相对较小。这主要因为 1 400 $^\circ\text{C}$ 时熔体 $[C]$ 在 2% 左右, 与 MoO_3 反应较平稳, 被生成的 CO 气流带走的 MoO_3 少。尽管 $[\text{Fe}]$ 也能还原 MoO_3 , 但 $[C]$ 还原能力比 $[\text{Fe}]$ 大得多。 $[C]$ 越大, MoO_3 还原越快, 但 MoO_3 损失也大; 铁碳熔体还原 MoO_3 的同时, 温度越高, MoO_3 粉的挥发损失不一定大, 实际冶炼中应注意避免激烈的还原反应产生的 CO 气流导致 MoO_3 损失。

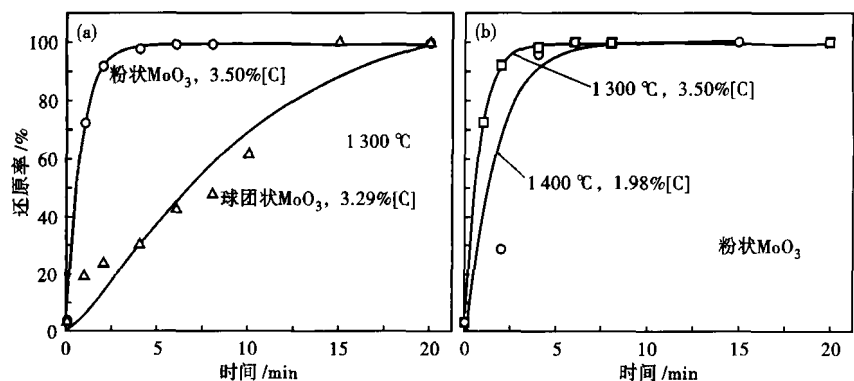


图 1 无渣情况下 MoO_3 加入状态(a), 熔体温度和 $[C]$ (b) 对 MoO_3 还原的影响
Fig. 1 Effect of MoO_3 adding conditions (a) and temperature and $[C]$ in melts (b) on reduction of MoO_3 with free slag condition

2.2 有渣条件下低温铁碳熔体对 MoO_3 还原

从图 2(a) 可知, 无渣条件下 MoO_3 的还原可在 5 min 内完成; 在加入 MoO_3 粉后再加入渣, 即在有渣存在时, 尽管铁碳熔体初始 $[\text{C}]$ 高出 0.66%, MoO_3 的还原慢得多, 也不完全, 30 min 后还原率为 82% 左右, 终渣中残留的 MoO_3 浓度较高(表 1 中 No4)。这主要是因为无渣条件下反应物是纯 MoO_3 , 还原速度快。有渣条件下, MoO_3 溶解入渣, 会与渣中 CaO 形成较稳定的 $\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$, 降低了与铁碳熔体反应的 MoO_3 活度; 另外, $\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$ 也需通过扩散才能到达渣-铁反应界面, 并且由于该温度下渣的黏度较高, 流动性差, 扩散阻力较大, 还原反应难以达到平衡。因此, 1400 °C 有渣存在时高黏度的炉渣对 MoO_3 还原具有相当的阻碍作用, 导致 MoO_3 的还原速度和还原率较低; 加料及反应过程中 MoO_3 的损失以及还原不充分导致钼的收得率也较低, 仅有 57.2%。

2.3 有渣条件下中温铁碳熔体对 MoO_3 还原

从图 2(b) 可知, 1500 °C 高温下尽管熔体初始 $[\text{C}]$ 较低, 但还原速度、最终还原率明显比 1400 °C 下高出很多。1500 °C 时 MoO_3 还原在 10 min 左右可以完成, 最终还原率接近 100%, 终渣中残留的 MoO_3 浓度极低(表 1 中 No5)。这主要是因为(1) 本实验母渣的熔点在 1370 °C 左右, 在 1500 °C 时母渣的黏度(2.6 ~ 3 Pa · s)^[7] 比 1400 °C 时低, 反应各组分更易扩散;(2) 高温下界面化学反应速度也更快, 更易于达到平衡。此时, 温度越高, 渣黏度越小, MoO_3 还原越快。另外, 有渣条件下, MoO_3 与渣中 CaO 形成较稳定的 $\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$, 在 MoO_3 还原期间可抑制 MoO_3 的挥发^[8], 使 Mo 收得率提高, 甚至达到了 100%。

3 结论

(1) 1400 °C 以下无渣条件时, MoO_3 以粉状形式加入到铁碳熔体中, 还原速度明显比球团状加入快; 熔体 $[\text{C}]$ 是影响 MoO_3 还原的主要因素, 当 $[\text{C}]$ 在 2% 左右时, 可以使 MoO_3 还原反应较平稳, 钼收得率高。

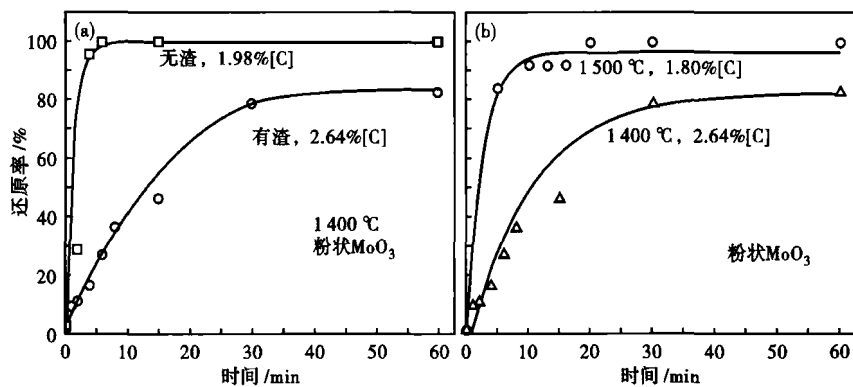


图 2 (a) 1400 °C 熔体有渣和无渣对 MoO_3 还原的影响; (b) 有渣情况熔体温度和 $[\text{C}]$ 对 MoO_3 还原的影响

Fig. 2 Effect of melts with and without slag on reduction of MoO_3 at 1400 °C (a); and effect of temperature and $[\text{C}]$ in melts with slag on reduction of MoO_3 (b)

(2) 1400 °C 以上铁碳熔体 $[\text{C}]$ 在 2% 以下, 有渣存在时, 温度对 MoO_3 还原反应影响较大。低温下高黏度渣大幅降低铁碳熔体对 MoO_3 的还原速度, 导致 MoO_3 的还原不完全, 钼收得率低。升高温度降低渣黏度, 可提高 MoO_3 的还原速度, 钼收得率甚至能达到 100%。

(3) 如采取适当措施往转炉内加入粉状 MoO_3 , 然后造流动性好的渣, 可使铁水快速还原 MoO_3 , 也可使熔渣抑制 MoO_3 的挥发, 提高钼收得率。

参考文献

- 1 张晶, 陈立红. 钼氧化物直接合金化电弧炉炼钢工艺. 特殊钢, 1998, 19(3): 40
- 2 刘景生, 李万清. 用氧化钼压块代替钼铁冶炼低钼合金轧钢. 河北冶金, 1998(2~5): 38
- 3 周勇, 李正邦. 电弧炉钨钼钒氧化物矿直接合金化冶炼高速钢工业试验. 特殊钢, 2006, 27(1): 42
- 4 陈伟庆, 周荣章, 朱立新, 等. 氧化钼用于转炉炼钢合金化. 钢铁, 1995, 30(Supp.): 26
- 5 Chen Weiqing, Yang Zhishang, Zhou Rongzhang, et al. Reduction Kinetics of Molybdenum Oxide in Slag. Steel Research, 1993, 64(10): 495
- 6 姜英, 高运明, 幸涛, 等. 转炉中钼氧化物直接合金化炼钢热力学分析. 过程工程学报, 2009(S1): 112
- 7 Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Slags Atlas (2nd Edition). D-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995: 157, 160, 381
- 8 郭培民, 赵沛, 李正邦. 添加剂对氧化钼 (MoO_3) 高温挥发的影响. 特殊钢, 2006, 27(6): 30

高运明(1969-), 男, 博士, 副教授, 北京科技大学毕业, 冶金新技术和冶金资源综合利用与环保研究。

收稿日期: 2009-08-24