

## 三氧化钼替代钼铁转炉冶炼含钼钢的研究和应用

李永超<sup>1,2</sup> 阎丽珍<sup>1</sup> 姬旦旦<sup>1</sup> 霍志斌<sup>1</sup>

(1 邢台钢铁有限责任公司, 邢台 054027; 2 河北省线材工程技术研究中心, 邢台 054027)

**摘要** 分析了转炉钢水中主要元素(C、Si、Mn、Fe)还原三氧化钼的热力学和动力学条件,讨论了转炉冶炼过程中三氧化钼的加入方式。并在 80 t 转炉用三氧化钼替代钼铁进行冶炼中碳冷镦钢 SCM435 (/% : 0.35C, 0.22Si, 0.67Mn, 0.003S, 0.012P, 0.97Cr, 0.20Mo) 的工业实践。结果表明,三氧化钼在转炉中具有良好的还原条件;为防止三氧化钼挥发,其应与抑制剂 CaO 混合加入以保证钼的收得率。工业试验结果表明,钼的平均收得率达到 96.65%,吨钢成本降低 5.1 元,满足生产需求。

**关键词** 三氧化钼替代钼铁 还原 80 t 转炉 热力学分析 应用

## Study and Application of BOF Steelmaking Steel Bearing Molybdenum by Molybdenum Trioxide to Replace Ferromolybdenum

Li Yongchao<sup>1,2</sup>, Yan Lizhen<sup>1</sup>, Ji Dandan<sup>1</sup> and Huo Zhibin<sup>1</sup>

(1 Xingtai Iron and Steel Co Ltd, Xingtai 054027; 2 Hebei Engineering Research Center for Wire and Rod, Xingtai 054027)

**Abstract** The conditions of thermodynamics and kinetics for molybdenum trioxide reduced by main elements C, Si, Mn and Fe in BOF liquid are analyzed and the adding method of molybdenum trioxide during BOF steelmaking process is discussed. And the commercial production of steelmaking medium carbon cold-heading steel SCM435 (/% : 0.35C, 0.22Si, 0.67Mn, 0.003S, 0.012P, 0.97Cr, 0.20Mo) is carried out in an 80 t BOF by molybdenum trioxide to replace ferromolybdenum. Results show that the molybdenum trioxide in BOF has excellent reduction condition; in order to prevent evaporation of molybdenum trioxide, it is adding mix with inhibitor lime to insure the yield of molybdenum. The commercial pilot production show that by using molybdenum trioxide the average yield of molybdenum is up to 96.65%, the cost of tonnage steel decreases by 5.1 yuan, it meets the requirement of production.

**Material Index** Molybdenum Trioxide to Replace Ferromolybdenum, Reduction, 80 t BOF, Analysis on Thermodynamics, Application

在传统冶炼工艺中,通常采用钼铁作为冶炼含钼合金钢的添加剂,但钼铁冶炼成本高,且生产过程会造成环境污染。在这种情况下,冶金工作者开发了采用廉价的初级原料三氧化钼作为钼的合金添加剂以便降低生产成本,减轻环境负荷<sup>[1]</sup>。利用三氧化钼代替钼铁直接合金化,在国外应用已经比较广泛。我国开始三氧化钼代替钼铁炼钢的试验工作开始于 20 世纪 80 年代,但国内大部分研究都是在电弧炉炼钢条件下进行的<sup>[2-4]</sup>,且都是三氧化钼外配还原剂共同使用来实现直接合金化。而在无外配还原剂条件下采用转炉冶炼的研究较少<sup>[5-6]</sup>。鉴于此,邢台钢铁有限责任公司(邢钢)在 80 t 转炉开展了三氧化钼代替钼铁进行转炉炼钢的研究及应用。

### 1 氧化钼还原的热力学分析

氧化钼主要成分为 MoO<sub>3</sub>,铁液中存在的元素通常有 Si、C、Mn、Fe 等,利用基本的热力学数据<sup>[7]</sup>,可以计算出上述各元素与

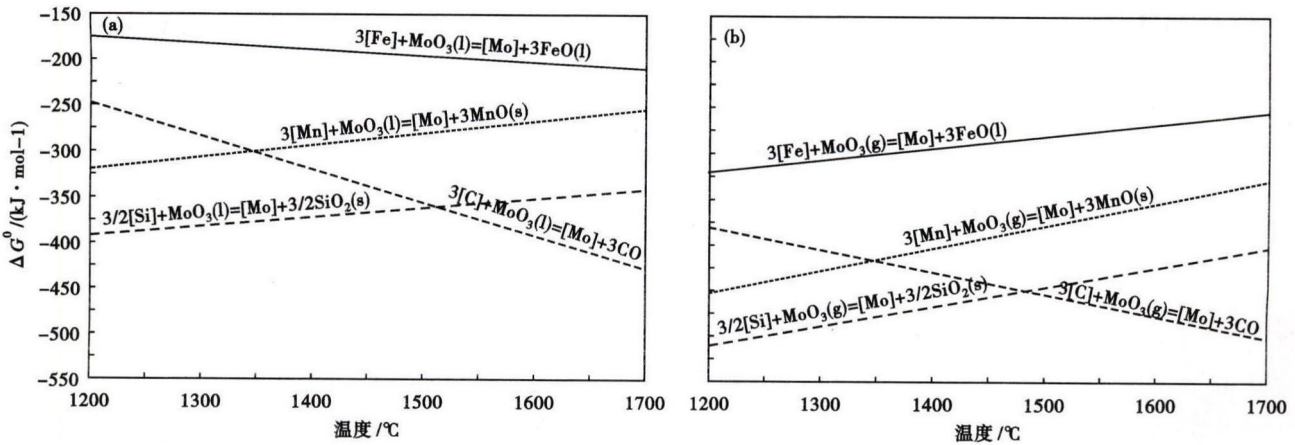
MoO<sub>3</sub> 发生还原反应的标准吉布斯自由能 ΔG°,如表 1 所示。由于 MoO<sub>3</sub> 的熔点(795 ℃)和沸点(1 155 ℃)均较低,加入到熔池,将很快熔化、挥发或溶解入渣。因此,根据表 1 绘制了在标准状态下不同元素还原液态或气态 MoO<sub>3</sub> 的热力学状态图,分别如图 1(a,b)所示。

从图 1(a,b)可以看出,在转炉冶炼的温度范围内,C、Si、Mn、Fe 与 MoO<sub>3</sub> 反应的 ΔG°均小于 0,说明钢中的 Fe、Mn、C、Si 均能将 MoO<sub>3</sub> 还原,其中 [C]、

表 1 铁液中三氧化钼还原反应的标准吉布斯自由能

Table 1 Standard Gibbs energy of reduction reaction of MoO<sub>3</sub> in iron liquid

序号	反应方程式	ΔG°/(J·mol <sup>-1</sup> )
1	3/2[Si] + MoO <sub>3</sub> (l) = [Mo] + 3/2SiO <sub>2</sub> (s)	-543 630 + 102.525 T
2	3/2[Si] + MoO <sub>3</sub> (g) = [Mo] + 3/2SiO <sub>2</sub> (s)	-834 865 + 219.69 T
3	3[C] + MoO <sub>3</sub> (l) = [Mo] + 3CO	281 100 - 359.49 T
4	3[C] + MoO <sub>3</sub> (g) = [Mo] + 3CO	-23 560 - 242.32 T
5	3[Mn] + MoO <sub>3</sub> (l) = [Mo] + 3MnO(s)	-512 640 + 130.62 T
6	3[Mn] + MoO <sub>3</sub> (g) = [Mo] + 3MnO(s)	-817 300 + 247.79 T
7	3[Fe] + MoO <sub>3</sub> (l) = [Mo] + 3FeO(l)	-76 110 - 67.92 T
8	3[Fe] + MoO <sub>3</sub> (g) = [Mo] + 3FeO(l)	-380 770 + 49.25 T

图1 不同元素还原液态(a)和气态(b)MoO<sub>3</sub>ΔG°-T图Fig. 1 ΔG°-T diagram for liquid (a) and gas (b) MoO<sub>3</sub> reduced by different elements

[Si]还原能力较强,[Fe]的还原能力相对较弱。但是不论MoO<sub>3</sub>以液态还是气态存在,在标准状态下,它都能被铁液中的[Si]、[Mn]、[C]、[Fe]等基本元素很好地还原,而不需要外配还原剂。因此,在热力学上三氧化钼代替钼铁直接进行合金化是可行的。

## 2 氧化钼还原的动力学分析

三氧化钼还原过程中,钼元素的变化途径为(MoO<sub>3</sub>)扩散→(MoO<sub>3</sub>)界面反应→[Mo]扩散→[Mo]。绝大部分三氧化钼被溶解于钢中的碳还原,少部分三氧化钼被钢液中的硅、铬、铁等还原<sup>[8]</sup>。

甄涛<sup>[9]</sup>冶炼工模具钢M2时进行了三氧化钼直接还原动力学的研究,结果表明炉渣中三氧化钼的扩散是其还原的限制性环节,冶炼过程中增加熔池搅拌强度,可显著提高三氧化钼的传质速率,改善钢渣反应动力学条件。朱航宇等人的研究<sup>[10]</sup>也得出了相同的结论。

## 3 氧化钼加入方式的讨论

三氧化钼在转炉1600℃以上的冶炼温度下很容易挥发,是导致Mo收得率较低的主要原因,为抑制三氧化钼的挥发,提高钼资源利用率,需将三氧化钼中配加一定的添加剂。这些添加剂能和三氧化钼在较低温度下发生化学反应,生成稳定的钼酸盐,从而“固定”钼元素。国内外冶金学者在此方面也做了许多研究,国外抑制三氧化钼挥发的方式主要有两种<sup>[11]</sup>,见图2。一种是将三氧化钼和碳酸钙混合加热,制成稳定且不易挥发的钼酸钙加入钢液,利用钢液中还原剂将钼酸钙还原出金属钼进入钢液;另一种是将粉状三氧化钼和沥青压块支撑三氧化钼含碳球团,含碳球团直接加入钢液进行合金化。国内

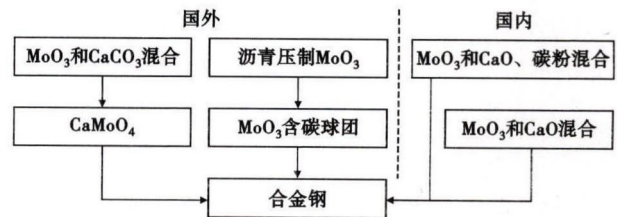


图2 三氧化钼炼钢工艺流程图

Fig. 2 Flowsheet diagram of steelmaking process by using molybdenum trioxide

钢厂则普遍采用氧化钙(CaO)作为抑制剂,主要是因为MoO<sub>3</sub>在达到挥发温度之前就能和CaO反应生成更加稳定的钼酸钙(CaMoO<sub>4</sub>)<sup>[12-14]</sup>。此外,CaO也是比较廉价的造渣和脱硫原料。由上述分析得出,使用三氧化钼进行转炉冶炼时,需加入抑制剂以避免三氧化钼挥发。

## 4 转炉冶炼实践

工业试验在80t转炉上进行,冶炼钢种为典型中碳冷锻钢SCM435,工艺流程为80t顶底复吹转炉冶炼→80tLF精炼→325mm×280mm断面大方坯连铸。SCM435钢化学成分如表2所示,分别使用三氧化钼和钼铁各冶炼5炉,目标钼的质量分数为0.20%。

采用80t顶底复吹转炉进行冶炼,总装入量为75~82t。首先将外购三氧化钼块和石灰混合,在装料时,先将此混合物放入炉底,再兑入铁水和加入其它炉料,不配加其他还原剂。在吹炼过程中,制定合理的氧枪操作制度,保证终点碳准确控制在0.08%~0.12%,以避免钢水过氧化,实现碳含量-温度(1640~1660℃)协调出钢。出钢过程中加入脱氧造渣剂,出钢至1/3时依次加入增碳剂-硅铁合

金-高碳锰铁-高碳铬铁-精炼合成渣-小块石灰;出钢完毕在加入部分脱氧渣剂至钢包顶渣,出钢过程采用滑板挡渣+在线下渣检测系统,避免出钢下渣;出钢时全程吹氩以保证出钢过程精炼渣料的快速熔化。

经过脱碳、脱磷后出钢,取样检测钢中钼含量,并对采用三氧化钼冶炼和钼铁冶炼的收得率进行对比分析。钼收得率的计算公式为:

$$\eta_{\text{Mo}} = 1000 \times (\text{平均出钢量} \times \text{平均出钢钼的质量分数}) / (\text{每炉使用量} \times \text{钼的品位}) \times 100\%$$

试验结果如表 3 所示,由冶炼生产实践可以看出,三氧化钼代替钼铁进行合金化,收得率达到了 96.65%,尽管相比钼铁的收得率偏低,但已经能够满足生产的需求。

表 3 列出三氧化钼冶炼过程与钼铁冶炼过程原料消耗的对比,可以看出,与钼铁冶炼相比,三氧化钼冶炼过程的冶炼时间增加 2 min,同时其石灰的消耗增加,而所用的氧气减少。说明三氧化钼的加入对脱碳环节有一定的影响。所以应改善三氧化钼的还原过程的动力学条件,缩短其还原时间。

经济效益:通过采用三氧化钼代替钼铁进行合金化,吨钢成本可降低约 5.1 元。

## 5 结论

(1) 在转炉冶炼 SCM435 冷镢钢的温度范围内,

### 参考文献

- [1] 李正邦,郭培民,林功文,等.资源开发工程-氧化物矿冶炼合金钢技术[J].中国钨业,2001,16(5):45-48.
- [2] 黄德满.氧化钼在电弧炉炼钢中应用的工艺研究[J].四川冶金,1996,18(2):17-21.
- [3] 张晶,陈立红.钼氧化物直接合金化电弧炉炼钢工艺[J].特殊钢,1998,19(3):40-42.
- [4] 周勇,李正邦.电弧炉钼钒氧化物直接合金化冶炼高速工业试验[J].特殊钢,2006,27(1):42-44.
- [5] 蒋汉祥,余成龙,孙善长.钨、钼、钒氧化物直接合金化生产 M2 高速钢[J].重庆科技学院学报,2002,25(5):76-79.
- [6] 吕俊杰,鲁宁,王平.W, V, Mo 氧化物直接合金化冶炼 W3Mo2C4VSi 的热力学分析[J].重庆科技学院学报,2005,7(1):5-7.
- [7] 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[J].过程工程学报,2009,9(1):112-116.
- [8] 马登,郭培民,庞建明,等.氧化钼直接合金化冶炼 316L 不锈钢的理论分析及工业试验[J].钢铁,2014,49(8):27-30.
- [9] 甄涛.全钨矿和氧化钼直接还原冶炼工模具钢研究[D].重庆:重庆大学,2003:60-64.

表 2 SCM435 冷镢钢的化学成分 / %

Table 2 Chemical composition of cold-heading steel SCM435 / %

项目	C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo
LF 精炼前	0.28	0.12	0.59	0.010	0.011	0.93	0.20
LF 精炼后	0.35	0.22	0.67	0.003	0.012	0.97	0.20
标准要求	0.38 ~ 0.43	0.15 ~ 0.35	0.60 ~ 0.85	≤ 0.030	≤ 0.030	0.90 ~ 1.20	0.15 ~ 0.30

表 3 BOF 用三氧化钼和钼铁冶炼 SCM435 钢工业试验结果以及冶炼时间和原料消耗  
Table 3 Results of commercial pilot production as well as steelmaking time and consumption of raw-materials for melting steel SCM435 in BOF using molybdenum trioxide and ferromolybdenum

原料	平均出钢量 / t	钼的品位 / %	使用量 / (kg · 炉 <sup>-1</sup> )	平均出钢钼含量 / %	钼的收得率 / %	冶炼时间 / min	石灰消耗 / (kg · t <sup>-1</sup> )	氧气消耗 / (m <sup>3</sup> · t <sup>-1</sup> )
三氧化钼	79.12	58.47	280	0.20	96.65	22	47	54.3
钼铁	81.93	62.85	265	0.20	98.38	20	40	56.8

C、Si、Mn、Fe 与 MoO<sub>3</sub> 反应的  $\Delta G^\circ$  都小于 0,说明钢中的 Fe、Mn、C、Si 都能将 MoO<sub>3</sub> 还原,从热力学角度讲,采用三氧化钼代替钼铁进行转炉生产是可行的。

(2) 三氧化钼直接还原的限制性环节为三氧化钼在炉渣中的扩散,采用增加熔池搅拌强度,可显著提高三氧化钼的传质速率,改善钢渣反应动力学条件。

(3) 冶炼过程中,抑制三氧化钼的挥发是提高钼收得率的关键,从使用效果和成本角度综合考虑,石灰 CaO 是较理想的抑制剂。

(4) 采用三氧化钼冶炼,钼的平均收得率在 96% 以上,能够满足生产需求。但需进一步改善三氧化钼还原的动力学条件,缩短冶炼时间。

(5) 综合经济效益吨钢成本约降低 5.1 元。

- [10] 朱航宇.氧化钼直接还原合金化炼钢的研究[D].沈阳:东北大学,2009:49-55.
- [11] 李正邦,朱航宇,杨海森.氧化钼直接合金化炼钢的发展[J].钢铁研究学报,2013,25(2):1-3.
- [12] 朱航宇,李正邦,杨海森,等. CaCO<sub>3</sub> 抑制三氧化钼挥发热力学及动力学分析[J].特殊钢,2012,33(1):12-14.
- [13] 郭培民,赵沛,李正邦.添加剂对氧化钼(MoO<sub>3</sub>)高温挥发的影响[J].特殊钢,2006,27(6):30-31.
- [14] 朱航宇,李正邦,杨海森,等.三氧化钼低温挥发性能及抑制挥发方法[J].钢铁研究学报,2012,24(7):10-12.

李永超(1985-),男,硕士(2012年北京科技大学),工程师,2009年河北理工大学(本科)毕业,中低碳冷镢钢的开发和工艺控制。E-mail:liyongchao1220@163.com

收稿日期:2016-12-10