

## 喷吹氧化钼粉冶炼含钼铁水的试验研究

张永亮<sup>1,2</sup> 王建昌<sup>1,2</sup> 王彦平<sup>1</sup> 翟俊<sup>1,2</sup>

(1 山西太钢不锈钢股份有限公司,太原 030003;2 太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室,太原 030003)

**摘要** 研究了铁水成分、温度条件下氧化钼的还原反应热力学,并在 80 t 铁水脱硅、脱磷预处理工序进行了多炉喷吹氧化钼粉工艺试验,试验确定了合理的喷吹氧化钼粉工艺参数,氧化钼粉粒度 0.10 ~ 0.15 mm,喷吹时间 30 ~ 35 min,对应喷吹流量 3.0 ~ 3.5 kg/min,试验炉次氧化钼粉中钼的收得率达 98% 以上。

**关键词** 氧化钼 铁水喷吹 钼合金化

## Research on Melting of Molybdenum-Bearing Hot Metal by Injecting Molybdenum Oxide Powder

Zhang Yongliang<sup>1,2</sup>, Wang Jianchang<sup>1,2</sup>, Wang Yanping<sup>1</sup> and Zhai Jun<sup>1,2</sup>

(1 Shangxi Taiyuan Stainless Steel Co., Ltd, Taiyuan 030003;

2 State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron&Steel(Group) Co., Ltd, Taiyuan 030003 )

**Abstract** The theoretic calculations were performed on reduction thermodynamic of molybdenum oxide powder based on different chemical composition and temperature of hot metal. The scale-up experiments were carried out at 80 t hot metal ladle and results indicate that yield of molybdenum will reaches over 98% by adopting such technical parameters as the size distribution of molybdenum oxide powder being 0.10 ~ 0.15 mm, injection time being 30 ~ 35 min, injection rate being 3.0 ~ 3.5 kg/min.

**Material Index** Molybdenum Oxide, Hot Metal Injection, Molybdenum Alloying

随着我国国民经济的快速发展,尤其是钢铁工业的发展,不锈钢产量逐年增加,2016 年已达 2 494 万 t。另一方面由于钢铁原料价格、人力成本等的增加,炼钢成本高是国内钢铁企业所面临的重要问题。为降低生产成本,钢铁企业想法设法通过工艺优化,廉价资源的利用来降低生产成本。氧化物作为一种廉价的替代铁合金的资源给企业带来较好的经济效益,目前钨、钼、钒等金属氧化物已成功应用于炼钢生产实践中<sup>[1-3]</sup>。

但是氧化钼的高效使用技术还没有发展成熟,多处于试验研究阶段。目前,氧化钼直接在炼钢过程使用工序较少,据文献[4-6]报道,在电炉、转炉、AOD 工序使用时,为扩大氧化钼的使用范围,开展了在铁水预处理脱硅时通过喷粉工艺直接加入铁水中利用铁水中的 Si 来还原氧化钼的研究与试验,达到脱硅目的的同时也实现了氧化钼的还原,可大幅降低成本。本文在热力学研究的基础上开展了现场工艺试验,并取得了较好的效果,氧化钼中钼的收得率达到 98% 以上。

### 1 氧化钼在铁水中的还原热力学分析

铁水喷吹氧化钼粉主要是利用铁水中的还原元

素 Si、C、Mn 等与氧化钼进行反应,铁水典型成分见表 1。

氧化钼粉中主要成分是 MoO<sub>3</sub>,铁水中存在的元素通常有 C、Si、Mn、Fe 等,利用基本的热力学数据<sup>[7]</sup>,可计算出上述各元素与 MoO<sub>3</sub> 发生的还原反应的标准吉布斯自由能,如表 2 所示。由于 MoO<sub>3</sub> 的熔点(795 ℃)和沸点(1 155 ℃)均较低,进入到

表 1 铁水典型成分及温度

Table 1 Typical chemical composition of hot metal and temperature

铁水成分 / %					温度 / ℃
C	Si	P	Mn	S	
4.0	0.50	0.045	0.04	0.03	1 350

表 2 铁水中三氧化钼还原反应的标准吉布斯自由能

Table 2 Standard Gibbs energy of reduction reaction of MoO<sub>3</sub> in hot metal

序号	反应	$\Delta G^\circ / (J \cdot mol^{-1})$
1	$3/2[Si] + MoO_{3(l)} = [Mo] + 3/2SiO_{2(s)}$	-543 630 + 102.525 T
2	$3/2[Si] + MoO_{3(g)} = [Mo] + 3/2SiO_{2(s)}$	-834 865 + 219.69 T
3	$3[C] + MoO_{3(l)} = [Mo] + 3CO$	281 100 - 359.49 T
4	$3[C] + MoO_{3(g)} = [Mo] + 3CO$	-23 560 - 242.32 T
5	$3[Fe] + MoO_{3(l)} = [Mo] + 3FeO_{(l)}$	-76 110 - 67.92 T
6	$3[Fe] + MoO_{3(g)} = [Mo] + 3FeO_{(l)}$	-380 770 + 49.25 T
7	$3[Mn] + MoO_{3(l)} = [Mo] + 3MnO_{(s)}$	-512 640 + 130.62 T
8	$3[Mn] + MoO_{3(g)} = [Mo] + 3MnO_{(s)}$	-817 300 + 247.79 T

熔池,将很快融化、挥发或溶解入渣。

根据表 2 中数据计算了 1 350 °C 下各反应的标准吉布斯自由能,其顺序为  $\Delta G^\circ_2 < \Delta G^\circ_8 < \Delta G^\circ_4 < \Delta G^\circ_1 < \Delta G^\circ_7 < \Delta G^\circ_6 < \Delta G^\circ_3 < \Delta G^\circ_5 < 0$ 。计算结果表明在 1 350 °C 铁水中 C、Si、Mn、Fe 均能与  $\text{MoO}_3$  反应,其中优先反应的 Si 元素,但是铁水中 C、Si、Mn、Fe 的还原能力还受铁水中的各元素含量及其它元素的相互作用的影响,几种元素的相互作用系数见表 3<sup>[8]</sup>。现场试验结果表明在试验工艺条件下,与氧化钼反应的主要是铁水中的 Si 元素,本文重点分析了 Si 与氧化钼的还原反应热力学。

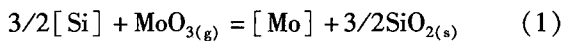
表 3 铁水中几种重要元素的相互作用系数

Table 3 Interaction coefficient of several important elements in hot metal

<i>i</i>	Si	C	Mn	S	P	Mo
$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	0.11	0.18	0.002	0.056	0.11	2.36
$e_{\text{C}}^{\text{C}}$	0.08	0.14	-0.012	0.046	0.051	-0.008 3
$e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$	0.39	-0.07	0	-0.048	0.003 5	0.004 5
$e_{\text{S}}^{\text{S}}$	0.063	0.11	-0.026	-0.028	0.029	0.002 7
$e_{\text{P}}^{\text{P}}$	0.12	0.13	0	0.028	0.062	0
$e_{\text{Mo}}^{\text{Mo}}$	8.05	-0.097	0	-0.000 6	-0.006 6	0

铁水中 Si 元素与氧化钼反应热力学计算主要如下:

利用 Si 还原  $\text{MoO}_3$  的反应为:



$$\Delta G^\circ = -834\ 865 + 219.69 T \text{ (J/mol)} \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{Si-Mo}} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Mo}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{2/3}}{a_{\text{Si}}^{2/3} \cdot a_{\text{MoO}_3}} \quad (3)$$

由于  $a_i = f_i [i]$

$$\lg f_{\text{Si}} = e_{\text{Si}}^{\text{Si}} [\text{Si}] + e_{\text{Si}}^{\text{C}} [\text{C}] + e_{\text{Si}}^{\text{Mn}} [\text{Mn}] + e_{\text{Si}}^{\text{S}} [\text{S}] + e_{\text{Si}}^{\text{P}} [\text{P}] + e_{\text{Si}}^{\text{Mo}} [\text{Mo}] \quad (4)$$

$$\lg f_{\text{Mo}} = e_{\text{Mo}}^{\text{Si}} [\text{Si}] + e_{\text{Mo}}^{\text{C}} [\text{C}] + e_{\text{Mo}}^{\text{Mn}} [\text{Mn}] + e_{\text{Mo}}^{\text{S}} [\text{S}] + e_{\text{Mo}}^{\text{P}} [\text{P}] + e_{\text{Mo}}^{\text{Mo}} [\text{Mo}] \quad (5)$$

公式(2~5)中,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta G$  为标准状态和实际状态下反应的吉布斯自由能变化;  $T$  为温度/K;  $R$  为常数;  $a_i$  为组元的活度;  $f_i$  为组元  $i$  的活度系数;  $[i]$  为组元的质量分数/%;  $e_j^i$  为组元  $i$  对组元  $j$  的相互作用系数。

初始铁水中 Mo 的含量认为是 0,在不考虑除 Si 之外的其它元素与  $\text{MoO}_3$  的反应,则铁水中 Mo 含量是与 Si 反应生产的 Mo,计算 Mo 含量随 Si 含量变化情况见图 1。由于原始铁水中不含 Mo 也即刚开始反应时 Si 与  $\text{MoO}_3$  的反应是按标准吉布斯自由能

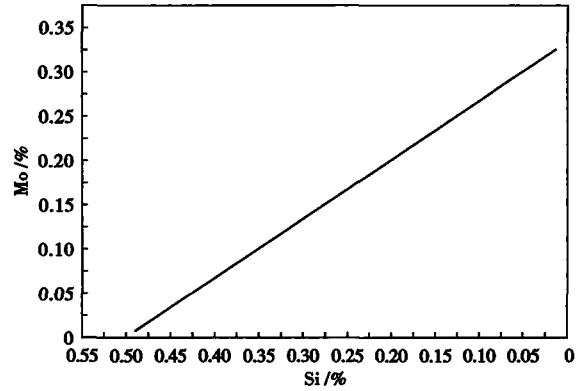


图 1 铁水中 Si 含量对 Mo 含量的影响  
Fig. 1 Effect of Si content on Mo content in hot metal

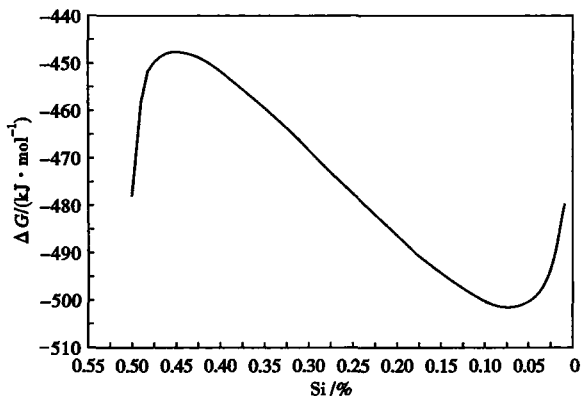


图 2 铁水中 Si 含量对吉布斯自由能的影响  
Fig. 2 Effect of Si content on Gibbs free energy in hot metal

进行,但随着铁水中  $[\text{Mo}]$  的增加,反应的吉布斯自由能也发生变化,代入表 1、表 2、表 3 的数据计算实际条件下反应的吉布斯自由能与铁水中硅含量关系见图 2。

根据热力学计算结果可知,铁水中有 Mo 的时候能促进 Si 与氧化钼的反应,但当铁水中的 Si 含量降低到一定程度时,反应的吉布斯自由能又呈现增加的趋势。

## 2 铁水喷吹氧化钼试验工艺

铁水喷吹氧化钼是在 80 t 铁水脱硅、脱磷预处理工序进行,其主要操作工艺是先喷吹氧化钼粉与石灰的混合料,利用氧化钼粉代替原工艺中的铁鳞(其主要成分是氧化铁)进行脱硅处理,喷吹时加入石灰的目的一是为了造渣,二是通过石灰的配比可控制氧化钼粉的反应速度,防止因反应剧烈引起的铁水溢渣或喷溅事故。其主要操作工艺:铁水→喷吹氧化钼粉和石灰→氧化钼喷吹结束后吹氧进行深脱硅→扒渣→加入铁鳞、石灰等造渣剂进行脱磷→

扒渣→处理结束。喷吹氧化钼粉主要成分及粒度见表 4。

喷吹氧化钼粉时,试验了不同粒度下喷吹过程及效果,同时进行了不同的喷吹时间、喷吹量试验,及喷吹终点铁水中的硅含量。试验结果见表 5。

表 4 氧化钼粉主要成分及粒度  
Table 4 Size distribution and chemical composition of molybdenum oxide powder

成分 / %					粒度 / mm
Mo	P	S	C	Cu	
58 ~ 59	0.01 ~ 0.03	0.04 ~ 0.08	≤0.02	≤0.2	10 ~ 50

表 5 含钼铁水喷吹氧化钼试验结果  
Table 5 Results of molybdenum-bearing hot metal by injecting molybdenum oxide powder

序号	氧化钼粉 粒度/mm	喷吹前铁水/ Si%	喷吹前铁水/ C%	喷吹时间/ min	喷吹后铁水 Si%	喷吹流量/ (kg · min <sup>-1</sup> )	喷吹后铁水 C%	喷吹后铁水/ Mo%	喷吹后铁水 重量/t	计算金属 钼收得率/%
1	0.70	0.51	4.33	26	0.07	5.54	4.3	0.265	71	75.8
2	0.30	0.48	4.12	28	0.08	4.93	4.08	0.298	70	87.6
3	0.20	0.53	4.05	30	0.06	4.05	3.99	0.287	68	93.2
4	0.15	0.50	4.28	30	0.10	3.07	4.19	0.245	70	98.2
5	0.10	0.52	3.99	35	0.08	3.29	3.92	0.272	72	98.7

### 3 试验结果分析

铁水喷吹氧化钼粉工艺中金属钼的收得率受多种工艺因素的影响,如喷吹氧化钼粉粒度、喷吹时间、喷吹流量等有关。

(1) 喷吹氧化粉粒度与金属钼收得率的关系见图 3。由图 3 可知,随喷吹氧化钼粉粒度的增加,金属钼的收得率呈降低的趋势,粒度小于 0.2 mm 时钼的收得率能达到 98% 以上,粒度大于 0.5 mm 时钼的收得率小于 80%,分析认为喷入铁水的氧化钼主要是气化后形成气泡与铁水中的元素反应,粒度太大时,颗粒不能完全气化形成气泡,未被气化颗粒周围由于有气泡的存在很难与铁水接触,在铁水包有效高度内未反应的氧化钼颗粒在浮力的作用下溢出铁水进入渣中或气化进行烟尘中,导致钼的收得率降低。试验确定合理的喷吹氧化钼粉粒度 0.10 ~ 0.15 mm。

(2) 氧化钼粉喷吹时间与钼收得率的关系见

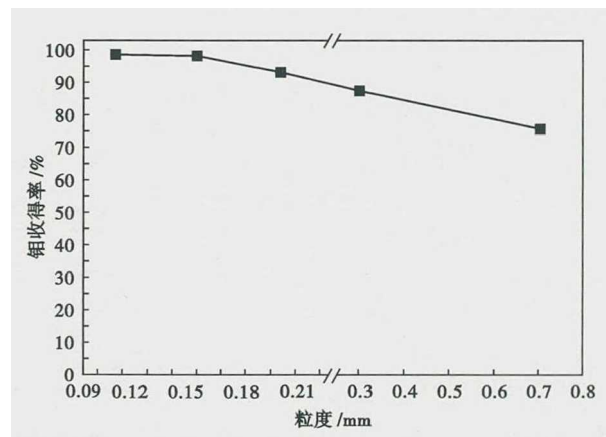


图 3 喷吹氧化钼粉粒度对钼收得率的影响

Fig. 3 Effect of size of molybdenum powder on yield of molybdenum

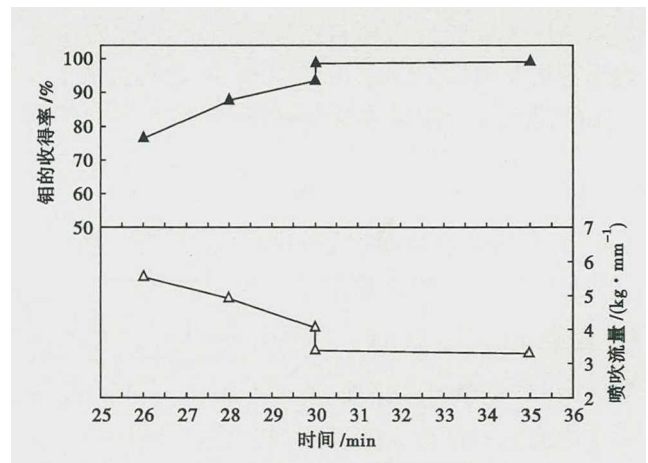


图 4 喷吹时间对钼收得率的影响

Fig. 4 Effect of injection time on yield of molybdenum

图 4。由图 4 可知,随着喷吹时间的延长钼收得率呈增加趋势,缩短喷吹时间相应增加了喷吹流量,也即喷吹流量增加时钼的收得率降低。分析认为喷吹流量增加时单位时间内喷入铁水中的氧化钼粉量增加,大量的氧化钼粉气化气泡不能完全与铁水接触,存在气泡间相互叠加的现象,使部分氧化钼气化气泡不能反应降低钼的收得率。延长喷吹时间也即降低喷吹流量后,单位时间内喷插入铁水中氧化钼粉颗粒降低,但增加了反应的接触面积,使喷入铁水氧化钼能全部参与反应,提高了氧化钼中钼的收得率。试验确定合理的喷吹时间为 33 ~ 35 min,对应的喷吹流量为 3 ~ 3.5 kg/min。

(3) 研究了喷吹氧化钼粉后反应终点铁水中的 Si 含量,分析结果见图 5。试验结果表明,反应结束后铁水中 Si 含量在 0.05% ~ 0.10%,这与前面的理论分析结果图 2 相符合,随着铁水中 Si 含量的降低、Mo 含量的增加,Si 还原氧化钼的热力学条件发生变化,导致还原反应的速度发生变化,在高 Si 含

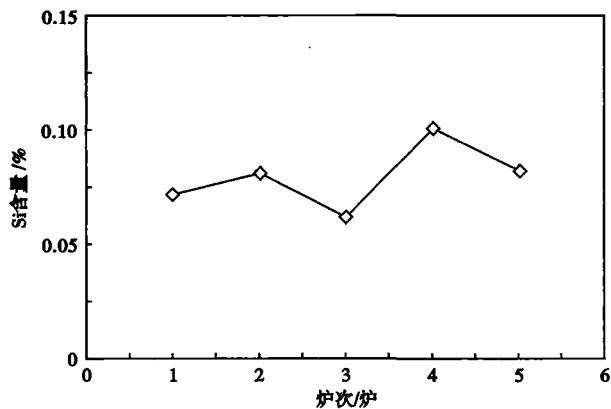


图 5 试验炉次终点铁水中的 Si 含量  
Fig. 5 Content of Si in end hot metal of tested heats

量下虽然反应的吉布斯自由能高但由于 Si 含量高时反应的动力学条件好,反应速度快,随着铁水中 Si 含量的降低反应的动力学条件降低,但是热力学条件增加,反应整体速度也较快,当 Si 含量降为 0.05% ~ 0.10% 时,反应的热力学条件发生变化,加上动力学条件的恶化使反应速度明显降低,因此在试验炉次中 Si 含量一般在 0.05% ~ 0.10%。

### 5 结论

(1) 根据热力学计算,铁水中的 Si、C、Mn、Fe 等元素均能与氧化钼反应,且以氧化钼气化后的反应为主,试验结果表明,在试验工艺条件下与氧化钼反应的主要是铁水中的 Si 元素。

(2) 在铁水脱硅、脱磷预处理工序喷吹氧化钼粉的试验表明,在铁水中喷吹氧化钼粉能生产含钼铁水,但是金属钼的收得率与过程工艺参数有关,通过试验确定了喷吹氧化钼粉合理的工艺参数,氧化钼粒度 0.10 ~ 0.15 mm,喷吹时间 30 ~ 35 min,对应喷吹流量 3.0 ~ 3.5 kg/min,钼的金属收得率达 98% 以上。

### 参考文献

- [1] 马登,郭培民,庞建明,等. AOD 炉中氧化钼直接合金化冶炼不锈钢热力学分析[J]. 钢铁,2014,49(5):19-23.
- [2] 李正邦,郭培民,张和生,等. 白钨矿和氧化钼直接还原和进化的理论分析及工业试验[J]. 钢铁,1999,34(10):20-23.
- [3] 郭培民,李正邦,林功文. 发展钨精矿、氧化钼、钒渣直接合金化技术[J]. 特殊钢,2000,21(4):23-25.
- [4] 李永超,阎丽珍,姬旦旦,等. 三氧化钼替代钼铁转炉冶炼含钼钢的研究和应用[J]. 特殊钢,2017,38(3):50-52.
- [5] 刘景生,李万清. 用氧化钼块代替钼铁冶炼低钼合金轧辊钢[J]. 河北钢铁,1998,104-107(2-5):38-41.
- [6] 王建新,陈兴润. 用氧化钼球在 AOD 炉冶炼 316L 不锈钢时钼的收得率研究[J]. 世界钢铁,2013(6):43-46.
- [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] 陈家祥. 炼钢常用数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1984.

张永亮(1979-),男,硕士(2007年东北大学),工程师,2004年内蒙古科技大学(本科)毕业,炼钢工艺技术研究。

E-mail: zhangyl@tisco.com.cn

收稿日期:2018-02-08

## 下 期 要 目

油气田用 SUP13Cr5Ni2Mo 超级马氏体不锈钢热变形加工图研究 .....	方旭东等
基于 ANSYS Workbench 的百米 U75V 重轨热-结构耦合分析 .....	郭喜平等
80 t 转炉冶炼 SCM435 钢留渣操作技术研究 .....	霍志斌等
复合喷吹石灰与镁粉比对铁水脱硫效果的影响 .....	吴明等
转炉炼钢使用钒钛铁水提升废钢比的探索与实践 .....	张彦恒等
扁坯窄面鼓肚变形的分析和避免措施 .....	谢长川等
提高 Q550NQR1 耐候钢 -40 °C 冲击功的工艺实践 .....	崔凯禹
轧制比和 Nb 对 V-Ti 非调质钢组织及性能的影响 .....	谭利等
增氮节镍型 316 奥氏体不锈钢的耐冲蚀性能 .....	周莉等