

110 t 转炉氧化钼直接还原合金化冶炼 B7 和 42CrMoA 钢的工业试验

秦凤婷¹ 刘宗辉²

(1. 济源职业技术学院冶金化工系, 济源 459000; 2. 河南济源钢铁(集团)有限公司炼钢厂, 济源 459000)

摘要 分析了转炉冶炼过程使用氧化钼直接还原合金化代替出钢时钼铁合金化的氧化钼热力学和动力学还原条件。并在 110 t 转炉进行冶炼 B7(∕% : 0.38 ~ 0.48 C, 0.15 ~ 0.25 Mo) 和 42CrMoA 钢(∕% : 0.38 ~ 0.45 C, 0.15 ~ 0.25 Mo) 的工业试验。结果表明, 转炉氧化钼直接还原合金化与出钢钼铁合金化的钼收得率基本相同, 约为 95%, 应用氧化钼直接合金化冶炼成本明显降低, 吨钢成本约降低 22 元。

关键词 转炉炼钢 B7 钢 42CrMoA 钢 氧化钼 直接合金化 收得率

Commercial Experiment of Steelmaking Steel B7 and 42CrMoA by 110t BOF Molybdenum Oxide Direct Reduction Alloying

Qin Fengting¹ and Liu Zonghui²

(1 Metallurgy and Chemical Industry Department, Jiyuan Vocational Technology College, Jiyuan 459000; 2 Steelmaking Works, Henan Jiyuan Iron and Steel (Group) Co Ltd, Jiyuan 459000)

Abstract The reduction conditions of thermodynamics and dynamics of molybdenum oxide in BOF steelmaking process by using molybdenum oxide direct reduction alloying to replace adding molybdenum iron alloying during tapping are analyzed. And the 110t BOF commercial experiment to steelmaking B7 steel (∕% : 0.38 ~ 0.48C, 0.15 ~ 0.25 Mo) and steel 42CrMoA (∕% : 0.38 ~ 0.45C, 0.15 ~ 0.25Mo) has been carried out. The results show that the molybdenum yield by BOF molybdenum oxide direct reduction alloying is about the same by adding molybdenum iron alloying during tapping, i. e. about 95%, and with using molybdenum oxide direct reduction alloying the steelmaking cost decreases markedly, the melting cost per ton steel decreases by about 22 yuan.

Material Index BOF Steelmaking, Steel B7 and Steel 42CrMoA, Molybdenum Oxide, Direct Reduction Alloying, Yield

在含钼合金钢的生产中, 提供钼的传统原料是钼铁, 而生产钼铁的直接原料是氧化钼。初级原料氧化钼通过“金属热法”、“碳热法”等进行还原而制成钼铁^[1], 其冶炼过程是一个高能耗、高污染的过程, 例如我国冶炼 1 t 含 55% Mo 的钼铁需要耗费 340 kg 硅铁、250 kg 铁鳞、55 kg 铝粒等原材料^[2], 还需要高达 1 250 kWh 的电耗。另外生产铁合金会产生大量的 CO₂、SO₂ 和烟尘等有害物质, 对环境造成严重的影响。

若利用初级原料氧化钼代替钼铁直接还原炼钢, 便可以省去高能耗的生产钼铁的工序, 变两次冶炼为一次冶炼, 不仅节约能源, 而且能降低含钼钢生产的成本。但是, 目前国内用氧化钼直接合金化技术进行冶炼的厂家不多, 致大部分辉钼矿廉价出口到国外, 严重浪费资源, 因此, 本文在探讨氧化钼直接合金化理论可行性的基础上, 针对转炉炼钢环节开展了工业试验, 以期制定相应的氧化钼直接合金

化工艺制度, 为行业企业提供借鉴思路。

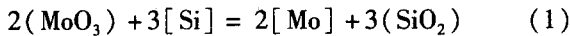
1 氧化钼在转炉内直接还原的热力学、动力学分析

1.1 氧化钼还原热力学分析

由各氧化物生成反应的吉布斯自由能与温度关系可知, 最不稳定的是钼的氧化物 MoO₃ 和 MoO₂, 在炼钢条件下, 钼的氧化物极易被钢液中其他元素还原^[3], 甚至铁都能还原 MoO₃。通过炼钢过程中接触的元素 C、Si、Mn 等与三氧化钼还原反应方程式及吉布斯自由能变化得出, 采用氧化钼作为合金添加剂在转炉中使用, 在热力学上是可行的。

氧化钼随废钢加入到转炉内, 之后兑入铁水下水枪吹炼, 在铁液中含有一定量的硅、锰、碳等以及大量的铁。在铁液内元素直接氧化的 ΔG_0 -T 图上, 位置越低的曲线, 对应元素与氧的亲合力越大, 或者说生成的氧化物越稳定。从还原的角度讲, 在图上位置低的曲线对应的元素可以把其上面曲线对应的

元素从其氧化物中还原出来,显然,铁液中有氧化钼时,会发生下列反应^[4]:



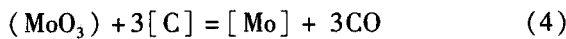
$$\begin{aligned} \Delta G_{01} &= 3 \Delta G_{0(\text{SiO}_2)} + 2 \Delta G_{0[\text{Mo}]} - 2 \Delta G_{0(\text{MoO}_3)} - \\ 3 \Delta G_{0[\text{Si}]} &= -349\,510 + 104.16 T \\ T &= 1\,400 \text{ }^\circ\text{C} \\ \Delta G_{01} &= -175 \text{ kJ} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G_{02} &= 3 \Delta G_{0(\text{MnO})} + \Delta G_{0[\text{Mo}]} - \Delta G_{0(\text{MoO}_3)} - \\ 3 \Delta G_{0[\text{Mn}]} &= -181\,778 + 67.87 T \\ T &= 1\,400 \text{ }^\circ\text{C} \\ \Delta G_{02} &= -68 \text{ kJ} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G_{03} &= 3 \Delta G_{0(\text{FeO})} + \Delta G_{0[\text{Mo}]} - \Delta G_{0(\text{MoO}_3)} = \\ -50\,750 + 8.26 T \\ T &= 1\,400 \text{ }^\circ\text{C} \\ \Delta G_{03} &= -37 \text{ kJ} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G_{04} &= 3 \Delta G_{0(\text{CO})} + \Delta G_{0[\text{Mo}]} - \Delta G_{0(\text{MoO}_3)} - \\ 3 \Delta G_{0[\text{C}]} &= 11\,200 - 73.53 T \\ T &= 1\,400 \text{ }^\circ\text{C} \\ \Delta G_{04} &= -112 \text{ kJ} \end{aligned}$$

热力学计算结果,反应式(1)~(3)的平衡温度都很高,均在2 000 °C以上,在铁水正常温度范围内,如 $T = 1\,400 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 637 K)时,以上三个反应式的 $\Delta G_0 < 0$,反应都能自动进行,铁液内,碳、硅、锰有一定的含量,而铁含量接近97%,并且随着炼钢过程的进行,含铁量越来越高,上述反应生成的(SiO_2)、(MnO)等夹杂物上浮进入渣中,CO聚集长大上浮进入气相,所以反应进行比较彻底。前三个反应是放热反应,伴随着铁液内还原增钼,还有一定的热量放出,具有升温的作用。并且随着炼钢过程的不断进行,硅、锰前期即被氧化完,最终只有铁,仍然会与氧化钼发生还原反应,所以反应式(3)占绝对的优势,确保反应进行彻底。

1.2 氧化钼在转炉内直接还原的动力学分析

钼被还原的反应速度影响钼的收得率,反应速度快,钼的收得率高,反应速度慢,钼的收得率就低^[5]。影响钼的被还原的速度的主要因素是氧化钼与铁液的接触面积,减小氧化钼的块度或氧化钼加入铁液时加大对铁液的搅拌作用,都能增加氧化

钼与铁液的接触面积,加快还原反应的速度,提高钼的收得率^[6]。动力学表明:将氧化钼加到转炉内,应减小氧化钼的块度,由于前期铁水温度较低,合金熔化较慢,不利于氧化钼的快速还原。在操作上,应该为氧化钼还原创造良好的动力学条件,比如使用低枪位操作,增加前期的搅拌作用,确保氧化钼尽快被CaO固定,使其不在高温状态下蒸发,提高收得率。

如果在转炉冶炼过程使用氧化钼,可以避开在电弧炉和LF精炼过程加入的高温反应阶段,降低了氧化钼的挥发等,有利于提高氧化钼的收得率。并且,转炉冶炼过程动力学条件要远远好于电弧炉和LF精炼,加速了前期低温阶段的反应速度。

2 氧化钼代替钼铁直接合金化工业试验

2.1 试验方案设计

钼的收得率是指被还原的钼元素进入钢水,而使钢中该元素增加的部分与加入该元素总量之百分比。如果收得率很低,则得不到良好的经济效益。为了考察钼的收得率,冶炼采用两种钼合金化方法进行对比试验,冶炼试验分两个阶段进行,第一阶段共冶炼B7钢7炉,其中氧化钼直接合金化冶炼3炉,用钼铁合金化常规工艺冶炼对比4炉;第二阶段共冶炼42CrMoA钢种10炉,其中常规工艺对比4炉,以期全面验证试验结果。根据精炼中期钢水Mo含量分析结果,用钼铁进行Mo成分调整。由于氧化钼在900 °C时便可发生较为明显的挥发,所以为了抑制氧化钼粉的挥发,试验采用随废钢加入到转炉内,采用及时加入铁水的方法,让铁水能够及时覆盖氧化钼。

2.2 取样要求及检测

为了得到精确的试验数据,使用自产碳素废钢,防止废钢中带入残余钼元素,影响了收得率的计算。同时对转炉炉渣成分、钢水成分进行分析,钢水成分一直跟踪至LF精炼中期,白渣出现成分稳定后,再使用钼铁补加至所冶炼钢种的内控要求。

3 试验结果及分析

3.1 第一阶段工业试验

为了摸索氧化钼在转炉内的收得率,降低因为试验考虑不周而带来的损失,决定在转炉内加入100 kg氧化钼,计算出氧化钼的收得率,出钢后在LF精炼过程中根据取样分析,用钼铁调整至熔炼钢种的最终钼含量。根据氧化钼的收得率和试验数据对试验方案进行优化,进行扩大试验,并且争取把钼

表1 B7 钢化学成分要求/%

Table 1 Requirement of chemical composition of steel B7/%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
标准	0.38 ~ 0.48	0.15 ~ 0.35	0.75 ~ 1.00	≤ 0.035	≤ 0.040	0.80 ~ 1.10	0.15 ~ 0.25
内控	0.39 ~ 0.41	0.19 ~ 0.23	0.78 ~ 0.82	≤ 0.020	≤ 0.010	0.93 ~ 0.97	0.16 ~ 0.19

调整到要求的范围,最终达到使用加氧化钼代替钼铁合金化的目的,创造经济效益。

第一阶段试验钢种为 B7,成分要求见表 1,工艺流程为 BOF-LF-CC。

为了减少试验误差,初次试验采用人工称量的方式,然后通过天车加入转炉内,加氧化钼直接还原

表2 BOF 冶炼 B7 钢加氧化钼直接还原合金化和出钢加钼铁合金化的技术参数

Table 2 Technical parameters of steel B7 BOF steelmaking with adding molybdenum oxide direct reduction alloying and adding molybdenum iron alloying during tapping

钼合金化	炉号	钼铁	氧化钼/kg	出钢前钼含量/%	出钢后钼含量/%	钼收得率/%	LF 分析样钼/%	钼铁加入量/kg	终点钼/%	合金、渣料/t	钢水量/t
氧化钼直接还原	1	-	100	0.059	0.057	95.2	0.056	210	0.167	0.5	107.04
	2	-	100	0.058	0.056	96.4	0.057	220	0.172	0.5	109.7
	3	-	100	0.059	0.056	97.1	0.161	220	0.170	0.5	112.55
	平均	-	100	0.059	0.056	96.23	0.056	17	0.170	0.5	109.9
钼铁	4	321	-	0.009	0.177	94.5	0.173	-	0.175	0.6	112.76
	5	320	-	0.011	0.171	90.1	0.175	-	0.174	0.5	112.36
	6	317	-	0.016	0.184	92.3	0.186	-	0.185	0.5	108.6
	7	323	-	0.003	0.181	98.5	0.178	-	0.176	0.5	111.5
	平均	320.3	-	0.0098	0.178	94.3	0.178	-	0.1775	0.53	112.2

合金化和加钼铁合金化试验数据如表 2 所示。

由表 2 可知,氧化钼粉和钼铁的收得率分别为 96.23% 和 94.3%,基本相当,并且由表 2 的出钢前钼含量可知,氧化钼在转炉内基本被还原完全,之所以在氩站钢包内有所降低,就是因为出钢过程进行了合金化和加入了渣料等,对钢水进行了稀释所致。整体来看,初次试验基本达到了试验目的,可以进行扩大试验。

3.2 第二阶段工业试验

在第一阶段试验的基础上,决定再次对氧化钼进行扩大试验,基于氧化钼收得率与钼铁基本相同,本次试验利用氧化钼把钢中的钼含量直接配到内控

要求,试验钢种为 42CrMoA,成分要求如表 3,试验 6 炉钢,试验工艺为:BOF-LF-RH-CC。

由于氧化钼与钼铁收得率基本相同,含钼品位也相当,根据该实验钢种内控要求,加入量确定在 320 kg 左右,加入方式依然采用随废钢加入,加氧化

表3 42CrMoA 钢化学成分要求/%

Table 3 Requirement of chemical composition of steel 42CrMoA /%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
标准	0.38 ~ 0.45	0.17 ~ 0.37	0.50 ~ 0.80	≤ 0.020	≤ 0.020	0.90 ~ 1.20	0.15 ~ 0.25
内控	0.39 ~ 0.41	0.19 ~ 0.23	0.63 ~ 0.67	≤ 0.015	≤ 0.010	1.03 ~ 1.07	0.17 ~ 0.19

表4 BOF 冶炼 42CrMoA 钢加氧化钼直接还原合金化和出钢加钼铁合金化的技术参数

Table 4 Technical parameters of steel 42CrMoA BOF steelmaking with adding molybdenum oxide direct reduction alloying and adding molybdenum iron alloying during tapping

钼合金化	炉号	氧化钼-钼铁/kg	一倒钼/%	炉内钼/%	氩站钼/%	收得率/%	一倒 C/%	一倒温度/℃	终点 C/%	终点温度/℃	钢水量/t
氧化钼直接还原	20	327	0.183	0.176	0.162	93.3	0.79	1 586	0.13	1 619	108.0
	21	324	-	-	0.165	97.0	-	1 500	0.12	1 595	109.3
	22	329	0.176	0.162	0.166	97.5	0.80	1 512	0.15	1 603	110.8
	23	326	0.167	0.180	0.164	95.3	0.79	1 525	0.16	1 616	108.7
	24	333	0.18	0.184	0.173	97.5	0.66	1 517	0.13	1 593	107.6
	25	327	0.177	0.18	0.163	94.0	0.53	1 517	0.14	1 608	108.2
	平均	328	0.177	0.176	0.166	95.8	0.71	1 526	0.14	1 606	108.8
	19	318	-	0.010	0.176	93.2	0.84	1 564	0.15	1 626	110.9
	27	327	-	0.004	0.178	92.9	-	-	0.12	1 607	108.4
	钼铁	28	321	-	0.006	0.183	94.9	0.74	1 546	0.12	1 615
29		323	-	0.009	0.177	93.4	0.50	-	0.16	1 618	111.5
平均		322	-	0.007	0.179	93.6	0.69	1 555	0.14	1 617	109.4

表 5 B7 钢中夹杂物和气体含量
Table 5 Inclusions and gas content in steel B7

炉号	夹杂物/级										T[O]/ 10 ⁻⁶	[N]/ 10 ⁻⁶
	A粗	A细	B粗	B细	C粗	C细	D粗	D细	DS			
1	0	0.5	0	0.5	0	0	0	0.5	0	0	11.3	52
2	0 0	0.5 0.5	0 0	0.5 0.5	0 0	0 0	0 0	1 0.5	0 0	0 0	10.7	50
3	0 0	1 1	1 0	1 1	0 0	0 1	0.5 1	1 1	1.5 1	0 0	9.6	48
4	0 0	0.5 0.5	0 1	1 1.5	0 0	0 0	0 0	0.5 0.5	0 0	0 0	12.0	52
5	0 0	0.5 0.5	0 0	0.5 0.5	0 0	0 0	0 0	0.5 0.5	0 0	0 0	9.7	49
6	0	0.5	0	0.5	0	0	0	0.5	0	0	10.6	53
7	0 0	0.5 0.5	0 0	0.5 0.5	0 0	0 0	0 0	1 0.5	0 0	0 0	11.0	55

表 6 氧化钼及钼铁化学成分分析/%

Table 6 Chemical composition analysis of molybdenum oxide and molybdenum iron /%

项目	P	C	S	N	C	Mo	H ₂ O
氧化钼	0.031	0.05	0.044	0.031	0.22	57.36	0.2
钼铁	0.034	0.04	0.084	0.028	0.21	62.14	-

钼代替钼铁合金化的试验数据如表 4 所示。

由以上数据可知,氧化钼与钼铁的钼收得率分别为 95.8% 和 93.6%,达到了实验目的,基本可以定论,氧化钼可以在工业生产中代替钼铁进行合金化。

3.3 质量指标分析

对试验炉次的钢种分别进行了气体和夹杂物分析,同时,与同期使用钼铁的炉次进行了对比,从质量的角度上进行了分析。夹杂物和气体检测如表 5。

由上述数据可知,使用氧化钼和钼铁合金化的钢材中检测的质量指标也基本相当,可以满足质量要求。

4 经济效益分析

本次试验使用的氧化钼、钼铁的成分分析结果,如表 6 所示。

物料采购价:氧化钼(52Mo)价格:41 600 元/t;钼铁价格:51 600 元/t。钢水中吨钢每增加 0.01%钼成本降低 1.31 元。针对此次生产的 42CrMoA 目标钼 0.17%,吨钢可以节约成本 $1.31 \times 17 = 22.27$ 元,42CrMoA 吨钢使用氧化钼可降成本 22.27 元,B7 吨钢成本降低 22.1 元,经济效益可观。

5 结论

(1) 通过理论分析,在转炉冶炼过程中使用氧化钼直接还原,满足热力学与动力学条件,可实现代替钼铁直接合金化。

(2) 实际工业试验结果表明:在转炉内利用氧化钼直接还原与钼铁钢包合金化钼的收得率基本相同,钢中夹杂物及气体含量等质量指标基本相当,满足质量要求。

(3) 利用氧化钼生产的 42CrMoA,吨钢可以节约成本 22.27 元、B7 吨钢成本降低 22.1 元,对企业降本增效效果明显。

河南省重点研发和推广专项(836)资助

参考文献

- [1] 汤忠义, 梁合意, 徐友良. 金属材料与热处理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011: 122-127.
- [2] 周进华. 铁合金生产技术[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 180-504.
- [3] 李正邦, 郭培民, 张和生. 白钨矿和氧化钼直接合金化的理论分析及工业试验[J]. 钢铁, 2000, 34(10): 20-23.
- [4] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 132-150.
- [5] 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.
- [6] 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(5-6): 45-48.

秦凤婷(1983-),女,硕士(2008年东北大学),讲师,2006年中原工学院(本科)毕业,钢铁冶金技术研究。E-mail: qinfengting@163.com

收稿日期:2018-09-15