

炼钢过程氧化钼直接合金化机理及实验研究

吕明¹, 王钰淙¹, 杨猛², 孙博², 张朝晖¹, 蔡坤坤¹

1.西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055; 2.金堆城钼业股份有限公司冶炼分公司, 陕西渭南 714000

Mechanism and Experimental Research on Direct Alloying of

Molybdenum Oxide in Steelmaking Process

Lü Ming¹, Wang Yucong¹, Yang Meng², Sun Bo², Zhang Zhaohui¹, Cai Kunkun¹

1.School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, Shaanxi;2. Smelting Branch, Jinduicheng Molybdenum Industry Co. Ltd. Weinan, 714000, Shaanxi

1. 前言

钼元素可提高钢的强度、韧性和抗蚀性,目前已在不锈钢、合金结构钢、工模具钢、耐热钢、高速钢等特殊钢中广泛应用^[1]。含钼钢生产过程通常采用钼铁作为合金剂,在出钢过程中加入钼铁实现钼的合金化^[2-3],收得率高且生产过程稳定。但由于钼铁价格昂贵、生产过程能耗高以及污染等问题^[6],相对廉价的工业氧化钼被广泛关注。

氧化钼直接合金化冶炼含钼钢种,利用还原剂和氧化钼发生反应实现钼元素合金化,是钼行业与钢铁行业共同的关注点。有关氧化钼合金化的研究,文献^[7-15]对比了氧化钼压块和钼铁冶炼钼含量为 2%的不锈钢时的使用效果,发现采用氧化钼压块时钼收得率可达 96%,钼铁收得率约为 98%。文献^[16]研究了钼精矿在 AOD 直接合金化过程的收得率以及抑制氧化钼高温挥发的方法,发现温度超过 1500°C时,氧化钙能与氧化钼反应生成不易挥发的钼酸钙,降低氧化钼活度,有效抑制氧化钼挥发,钼收得率超过 97%。朱航宇等^[17-22]进行了抑制氧化钼挥发的实验研究,结果表明碳酸钙、氧化镁、氧化钙均可抑制氧化钼挥发,提高钼收得率。增加氧化钙比例可降低氧化钼挥发率,当氧化钙比例达到 30%左右时,抑制效果较好。以上研究明确了碱金属和碱土金属可有效抑制氧化钼挥发,但氧化钼的易挥发特性导致钢铁企业仍以钼铁合金化为主,限制了氧化钼的使用。

本研究基于氧化钼合金化热力学分析,研究了氧化钼还原反应吉布斯自由能与温度的关系,探明了氧化钼还原反应的动力学机理,分析了影响氧化钼挥发速率的影响因素,并完成了氧化钼直接合金化的高温实验,为炼钢过程采用氧化钼直接合金化冶炼含钼钢种提供了理论知识和技术支撑。

2. 氧化钼直接合金化热力学分析

2.1. 标准状态下氧化钼还原热力学

氧化钼的熔点为 795°C、沸点为 1155°C,在炼钢温度下,氧化钼极易熔化和挥发。氧化钼与[Si]、[C]、Fe、[Mn]等元素在 1300°C-1600°C时发生还原反应的标准吉布斯自由能如图 1、图 2 所示。

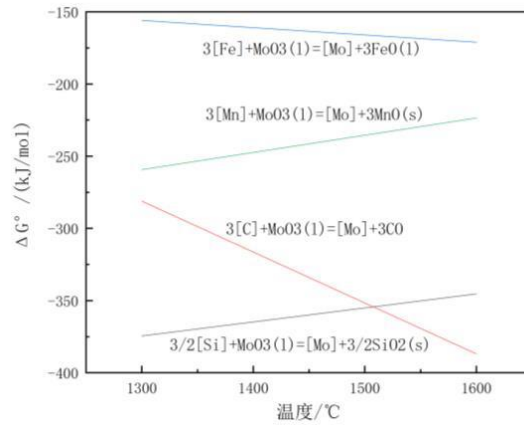


图 1 液态氧化钼还原 ΔG° -T 关系

Fig.1 Relationship of ΔG° -T on reduction of liquid molybdenum oxide

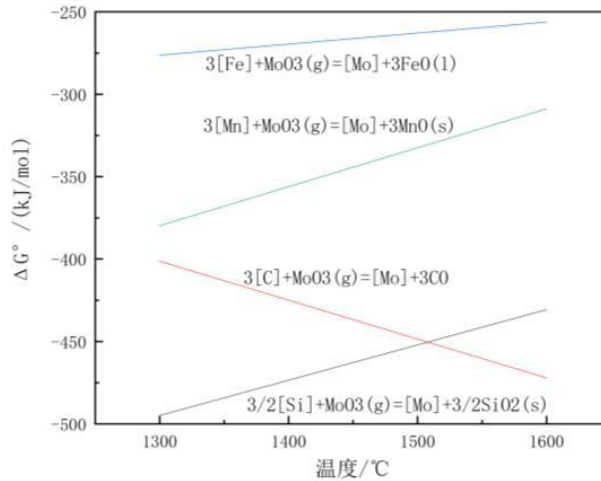


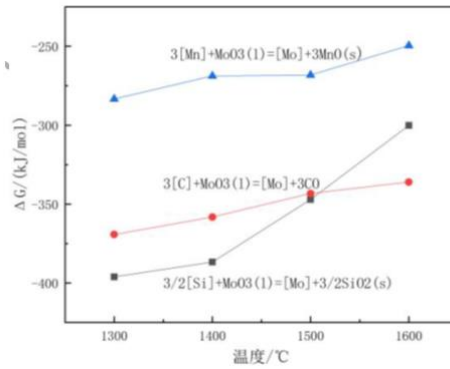
图 2 气态氧化钼还原 ΔG° -T 关系

Fig.2 Relationship of ΔG° -T on reduction of gaseous molybdenum oxide

在标准状态下, [Si]、[C]、Fe、[Mn]与氧化钼反应的 ΔG° 均小于 0,表明在炼钢温度下 金属液中大量元素可促进氧化钼还原,其中[C]、[Si]还原能力较强,Fe 还原能力相对较弱。采用相同还原剂时,气态氧化钼还原的标准吉布斯自由能比液态氧化钼更负,即气态氧化钼 比液态氧化钼更容易还原。

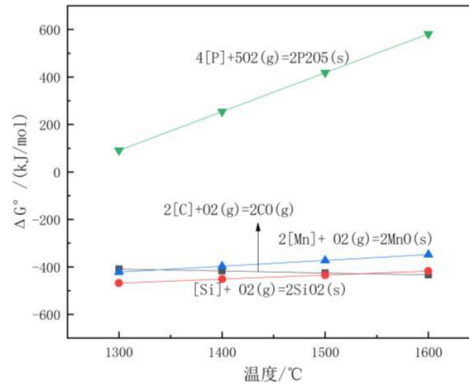
2.2. 炼钢过程氧化钼还原热力学

转炉炼钢吹炼前期熔池温度为 1300°C-1400°C。铁水成分设定为[C]=4.0%、[Si]=0.3%、[Mn]=0.5%、[P]=0.120%、[S]=0.030%；吹炼中期熔池温度为 1500°C,钢液成分设定为[C]=2.0%、[Si]=0.0%、[Mn]=0.2%、[P]=0.030%、[S]=0.025%；吹炼终点熔池温度为 1600°C,钢液成分设定为[C]=0.08%、[Si]=0.0%、[Mn]=0.15%、[P]=0.015%、[S]=0.025%。研究了在不同吹炼 时期氧化钼与钢中[C]、[Si]、[Mn]等元素反应的吉布斯自由能,其中[Mo]、[C]、[Si]、[Mn] 和[P]均以质量 1%溶液为标准态, (MoO₃) 以纯液态 MoO₃为标准态,在转炉炼钢过程中,[Si]、[C]、[Mn]等元素与液态氧化钼还原反应的吉布斯自由能与温度的关系如图 3 所示。

图 3 炼钢过程液态氧化钼还原 ΔG -T 关系Fig.3 Relationship of ΔG -T on reduction of liquid molybdenum oxide in steelmaking process

在炼钢过程中，[Si]、[C]、[Mn]与氧化钼发生还原反应的吉布斯自由能 ΔG 均小于0，说明在转炉吹炼过程中，熔池中[Si]、[C]、[Mn]等元素均能很好的还原氧化钼，其中[C]、[Si]还原能力较强，[Mn]的还原能力较弱。在吹炼前中期，[Si]优先与氧化钼反应，[Si]的还原能力比[C]、[Mn]强，但随着温度升高逐渐降低，直到吹炼中期1500℃此时钢液中[Si]含量为痕迹，已无法再与氧化钼发生还原反应。

为验证氧化钼直接还原的反应能力，对比分析了转炉吹炼过程中[C]、[Si]、[Mn]、[P]与 O_2 反应的吉布斯自由能变化，如图4所示。[C]、[Si]等元素氧化反应和氧化钼还原反应的吉布斯自由能基本相当，表明炼钢条件下，氧化钼能够迅速与金属液元素发生还原反应。

图 4 [C]、[Si]、[Mn]、[P]与 O_2 反应的 ΔG -T 关系Fig.4 Relationship of ΔG -T on reaction of [C]、[Si]、[Mn]、[P] with O_2

结合以上热力学分析，发现转炉采用氧化钼直接合金化生产含钼钢是可行的。吹炼前中期加入氧化钼，此时熔池温度较低，氧化钼挥发率低，且熔池中含有较高含量的[C]、[Si]、[Mn]等元素，反应吉布斯自由能更负，可获得较高的钼收得率。因此，建议在转炉装料过程中随废钢一起加入氧化钼，提高钼收得率。

3. 氧化钼直接合金化动力学分析

在转炉炼钢过程中，氧化钼加入熔池后，处于高碳、高温钢液包围中，氧化钼界面温度梯度很大，此时氧化钼耗散的热流大于熔体提供的热流，即进入氧化钼的热量大于熔体热量，氧化钼熔化所消耗的热流为负值，形成金属液-氧化钼边界层。热量 Q 从钢液通过边界层向氧化钼传递，主要有氧化钼蓄热 Q_s 、熔化热 Q_m 以及升温 Q_1 ，即 $Q = Q_s + Q_m + Q_1$ 。在形成金属液-氧化钼边界层后，氧化钼分解为[Mo]和[O]从渣-金界面

扩散到熔池内部，[O]和[C] 扩散到 CO 气体表面，直至氧化钼完全合金化。

3.1. 氧化钼反应动力学

当炉内形成一定深度熔池后，氧化钼由于密度小而从金属液中上浮，上浮过程中将与金属液中[Si]、[C]、[Mn]等元素发生还原反应。氧化钼在高温作用下很快熔化，钢液中的[Si]、[C]等元素扩散到氧化钼边界与之发生还原反应，生成[Mo]进入钢液中。[C]含量越高，元素的传质速度越快，氧化钼的还原时间越短，因此氧化钼快速还原的关键是要保证氧化钼周围有足够的还原剂。

氧化钼压块的主要存在形式是 MoO_3 ，炼钢温度高于氧化钼的沸点，将有一部分 MoO_3 在钢液中形成气泡。以碳元素为例，与气态氧化钼的还原反应动力学如图 5 所示。碳还原氧化钼的反应是金属液-气体之间的主要组成环节。

氧化钼在高温条件下形成 MoO_3 气泡；
金属液中[C]元素向 MoO_3 气泡边界层表面扩散；
[C]与氧化钼在气泡表面进行还原反应，生成 CO 气体与[Mo]；
CO 气体通过边界层向气泡内部扩散，并通过金属液进入炉气；
[Mo]通过金属液边界层向金属液内部扩散，完成钼的合金化。

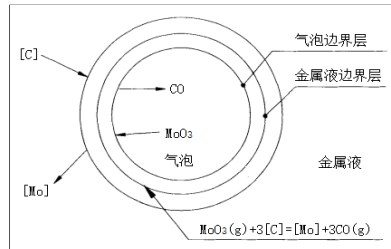


图 5 氧化钼还原动力学示意图

Fig.5 Schematic diagram of reduction kinetics of molybdenum oxide

根据气液反应动力学可得：

$$-\frac{dn}{d\tau} = \frac{1}{3}k_d A C_c \quad (1)$$

根据理想气态方程可得：

$$-\frac{dp_{\text{MoO}_3}}{d\tau} = \frac{RT}{3V}k_d A C_c \quad (2)$$

联立（1）式与（2）式可推导出：

$$\frac{dp_{\text{MoO}_3}}{d\tau} = \frac{RT}{V} \frac{dn}{d\tau} \quad (3)$$

将气泡体积视为常数，取气泡直径为 1cm，铁水中[C]含量以 4.0%计算，代入(3)式可计算出气泡内 PM_2O_3 从 1.2×10^5 Pa 降至 1000Pa 时间约为 0.1s，氧化钼在金属液中快速还原，所以氧化钼还原的限制性环节为金属液中的[C]、[Si]等还原剂向气态氧化钼表面的扩散。因此，增加熔池流动速率，提高还原剂的传质系数有利于加速氧化钼还原，提高钼收得率。

3.2. 氧化钼挥发动力学理论分析

根据化学反应平衡理论，假设氧化钼挥发反应过程是一个可逆反应，当温度升高时氧化钼会挥发变成气

体，遇冷后冷凝成固体或液态。根据冶金反应动力学理论可知，氧化钼挥发速率等于气化速率和凝聚速率之差，因此氧化钼挥发速率公式可表示为：

$$\Gamma_{\text{挥}} = \Gamma_{\text{气}} - \Gamma_{\text{聚}} \quad (4)$$

气化速率公式为：

$$\Gamma_{\text{气}} = \frac{aAp}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (5)$$

凝聚速率公式为：

$$\Gamma_{\text{聚}} = \frac{aAp'}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (6)$$

则氧化钼挥发速率公式为

$$\Gamma_{\text{挥}} = \frac{aA(p-p')}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (7)$$

由（7）式可以看出，氧化钼挥发速率与氧化钼蒸气压、挥发面表面积、温度有关。氧化钼挥发速率与氧化钼挥发面的表面积成正比，即挥发面表面积越大，挥发速率越大。因此，可通过减少氧化钼比表面积来抑制氧化钼挥发，或将易挥发的氧化钼转化为其他难以挥发的含钼物质，以达到抑制氧化钼挥发的目的。在炼钢过程中，可利用炉渣中的 CaO 作为抑制剂，与氧化钼反应生成 CaMoO₄，或通过添加还原剂，将氧化钼还原为 MoO₂ 或 Mo，从而抑制氧化钼挥发，有利于提高钼的收得率。

4. 高温实验研究

4.1. 实验室实验研究

实验钢种为 42CrMo，基于转炉炼钢不同冶炼时期钢液成分，冶炼前期（1400℃选择生铁作为熔炼原材料，冶炼中期（1500℃）选择半钢作为熔炼原材料，采用 100g 原料，分别加入 0.3g 钼铁或 0.32g 氧化钼，当完全熔化后，保温 30min，合金化实验完成后，从加热炉中取出合金化后的钢液试样快速冷却。检测钢液钼含量，并计算出钼收得率，如图 6 所示。

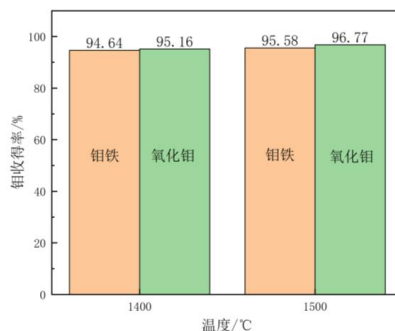


图 6 钼铁及氧化钼不同吹炼时期合金化钼收得率

Fig.6 Molybdenum yield of alloying with ferromolybdenum and molybdenum oxide at different blowing periods

在吹炼前中期进行合金化时，由于熔池碳元素含量较高，碳、铁、硅、锰等元素均能快速还原氧化

钼，采用氧化钼合金化的钼收得率均略高于采用钼铁合金化的钼收得率，收得率均能达到 95%左右。

4.3. 工业试验研究

工业试验分别在转炉炼钢和电炉炼钢过程进行，冶炼钢种为 42CrMo,转炉采用氧化钼直接合金化冶炼 6 炉、电炉采用氧化钼直接合金化冶炼 10 炉，分别统计钼收得率，结果见图 7、图 8。

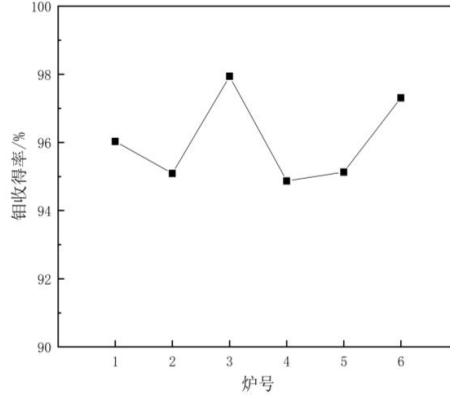


图 7 转炉氧化钼合金化钼收得率

Fig.7 Molybdenum yield of alloying with molybdenum oxide in converter

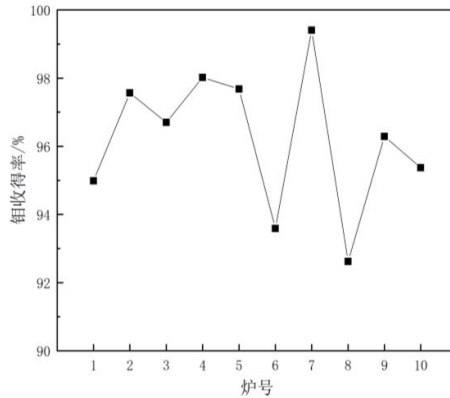


图 8 电炉氧化钼合金化钼收得率

Fig.8 Molybdenum yield of alloying with molybdenum oxide in EAF

转炉炼钢过程在装料时随废钢一起加入，此时炉内温度较低，氧化钼挥发量较少。当装入铁水后，由于炼钢过程熔池温度高，兑铁过程充分搅拌氧化钼和废钢，改善了还原反应的 动力学条件，氧化钼被铁水元素迅速包裹并快速熔化，升温过程中可有效抑制氧化钼挥发损失，在炼钢温度下发生还原反应，钼元素进入熔池。因此，采用氧化钼直接合金化时钼收得率较高且稳定，六炉试验的 42CrMo 钢钼收得率最高达到 97.94%，最低为 94.87%，平均钼收得率为 96.06%。

电炉炼钢过程采用留钢操作，钢种变化导致成分波动较大，因此无法在炉内完成钼合金化。氧化钼在出钢过程加入，受到脱氧制度、钢液终点温度和成分波动较大，采用氧化钼直接合金化时钼收得率波动较大，试验过程钼收得率最高达到 99.41%，最低为 92.62%，平均收得率为 96.22%。与转炉采用氧化钼合金化时钼的收得率相比，电炉采用氧化钼直接合金化冶炼 42CrMo 钢时钼收得率波动较大。

5. 结论

(1)在炼钢温度下，[Si]、[C]、Fe、[Mn]均能还原氧化钼，气态氧化钼比液态氧化钼更容易还原。[Si]

在吹炼前中期优先与氧化钼发生反应,在吹炼前中期加入氧化钼可获得较高的钼收得率。

(2)还原剂在金属液中的传质速率对氧化钼还原速率起决定性作用。氧化钼挥发速率与氧化钼挥发面的表面积成正比,可通过减少氧化钼比表面积或添加CaO、MgO等固定剂达到抑制氧化钼挥发的目的。

(3)高温实验结果表明转炉炼钢过程用氧化钼直接合金化时钼收得率可高达95%以上,采用电炉进行氧化钼直接合金化时钼收得率波动较大。

参考文献

- [1] 周武平.钼及钼合金制品的应用[J].中国金属通报, 2008(42): 34-37.
- [2] 李红.钼及钼合金的冶炼技术现状及研究进展[J].中国金属通报, 2019(6): 18+20.
- [3] 孙铭.钼在合金钢冶炼中的应用现状和发展前景[J].中国金属通报, 2021(9): 7-8.
- [4] 张勇, 杜亚伟, 贺瑞飞, 等.工业氧化钼直接合金化工艺研究与应用[J].河南冶金, 2017, 25(2): 10-12, 38.
- [5] 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.
- [6] 张朝晖, 李东林, 邢相栋, 等.钼在合金钢冶炼中的应用现状和发展前景[J].钢铁研究学报, 2020, 32(1): 1-8.
- [7] 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.
- [8] 周文玉, 魏延铭, 郭振廷.铸铁中用氧化钼代替钼铁的热力学分析[J].现代铸铁, 2000(3): 42-44.
- [9] 王磊, 郭培民, 罗林根, 等.新型炼钢钼产品的开发[J].钢铁, 2015, 50(12): 100-104, 109.
- [10] 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.
- [11] 王贵平, 刘承军.氧化钼合金化应用于316L不锈钢冶炼的理论与实践[J].钢铁研究学报, 2018, 30(5): 354-358.
- [12] 王艳华, 裴晓宇, 安胜利, 等.宝钢用钼精矿在AOD直接合金化过程中挥发性研究[J].内蒙古科技大学学报, 2016, 35(1): 23-27.
- [13] 陈立红, 陈明福.氧化钼代替钼铁炼钢的研究[J].辽宁冶金, 1993(4): 23-25, 34.
- [14] 焦雪城.氧化钼冶炼含钼钢实践[C].//2014年低成本炼钢共性技术研讨会论文集.2014: 231-235.
- [15] 刘艳杰, 李金明, 何凯, 等.氧化钼添加剂炼钢理论分析及其直接合金化研究[J].中国钼业, 2017, 41(6): 50-54.
- [16] 张永亮, 王建昌, 王彦平, 等.喷吹氧化钼粉冶炼含钼铁水的试验研究[J].特殊钢, 2018, 39(4): 5-8.
- [17] 曲均志, 王恭亮, 刘瑞宁, 等.氧化钼直接合金化的研究[C]. 2012河北省炼钢连铸生产技术与学术交流会议论文集. 2012.
- [18] 王志军.转炉用氧化钼直接合金化试验分析[J].太钢科技, 2010(4): 31-33.
- [19] 朱航宇.氧化钼直接还原合金化炼钢的研究[D].东北大学, 2009.
- [20] 杨柳, 肖君臣, 宋志宇, 等.抑制MoO₃高温挥发的试验研究[J].钢铁研究, 2012, 40(6): 31-33.
- [21] 郭培民, 赵沛, 李正邦.添加剂对氧化钼(MoO₃)高温挥发的影响[J].特殊钢, 2006, 27(6): 30-31.
- [22] 沈航, 朱航宇, 杨高, 等.氧化钼直接合金化钼收得率影响因素分析[J].热加工工艺, 2016, 45(15): 68-71.