

添加剂对氧化钼 (MoO₃) 高温挥发的影响

郭培民 赵 沛 李正邦

(钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室,北京 100081)

摘 要 实验表明,从 600 ~ 1 100 °C 加热 5 min 时,单纯块状氧化钼 (MoO₃) 挥发率达 30%,粉状氧化钼挥发率高达 40%。CaO 与 MoO₃ 反应生成 CaMoO₄,从而降低 MoO₃ 的活性,因此加入 CaO 可抑制氧化钼的挥发。随着 CaO 加入量的提高,氧化钼挥发率下降,当 CaO 加入量达 20% 时,氧化钼挥发率降至 1.0%。白钨矿也能抑制氧化钼挥发,抑制效果低于 CaO。Al₂O₃ 和 SiO₂ 不能抑制氧化钼的挥发。

关键词 MoO₃, CaO 抑制挥发 直接合金化

Influence of Addition Agent on Volatilization of Molybdenum Oxide (MoO₃) at High Temperature

Guo Peimin, Zhao Pei and Li Zhengbang

(State Key Laboratory for Advanced Iron and Steel Process and Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The test results showed that the volatilization rate of block pure molybdenum oxide (MoO₃) in heating period from 600 °C to 1 100 °C for 5 min was 30%, which of powder was up to 40%. As CaO reacts with MoO₃ to form CaMoO₄ to decrease the activity of MoO₃, the added CaO could depress the volatilization of molybdenum oxide. With increasing added percent of CaO the volatilization of molybdenum oxide decreased, which decreased to 1.0% with added 20% CaO. The scheelite also could depress the volatilization of molybdenum oxide, of which the depression effect was inferior to that of CaO. Al₂O₃ and SiO₂ had no effect on depressed volatilization of molybdenum oxide.

Material Index MoO₃, CaO, Depression of Volatilization, Direct Alloying

氧化钼矿直接合金化冶炼含钼合金钢工艺具有简化工序、减轻环境负荷、节约能源和降低冶炼成本等特点,深受冶金工作者关注^[1-8]。本实验研究了添加剂对氧化钼高温挥发的影响。

1 实验方法

实验中使用了氧化钼矿、白钨矿 2 种矿粉(成分见表 1)以及分析纯的 CaO、SiO₂ 和 Al₂O₃ 化学试剂。将一定量氧化钼及其它试剂按一定比例混匀,放入敞口硅碳管炉中,然后以 100 °C/min 的速度从室温升至 1 200 °C,根据氧化钼失重可计算出氧化钼的挥发率。

2 实验结果与分析

2.1 单纯氧化钼矿的挥发

实验中采用氧化钼粉和氧化钼块 2 种方案,结

表 1 氧化钼矿和白钨矿的成分/%

Table 1 Ingredient of molybdenum oxide and scheelite ores /%

矿粉	WO ₃	MoO ₃	CaO	SiO ₂	P	S
氧化钼矿	-	78.03	10.34	10.52	0.015	0.022
白钨矿	67.25	-	30.47	1.26	0.002	0.106

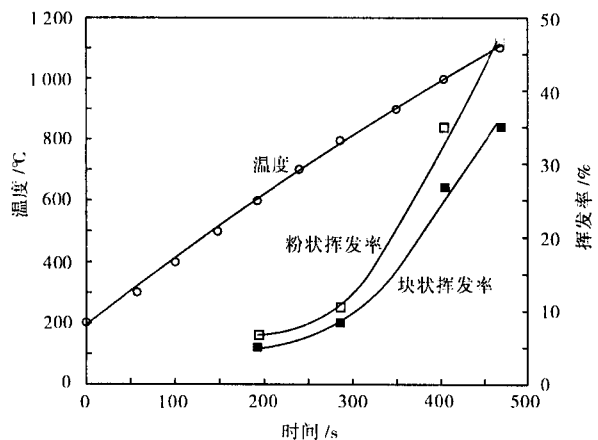


图 1 温度和加热时间对氧化钼挥发率的影响

Fig. 1 Influence of temperature and heating time on volatilization of molybdenum oxide

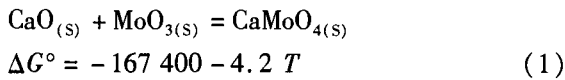
果如图 1。由图 1 可见,氧化钼在 600 °C 时已有一定的挥发,800 °C 以上挥发激烈。从 600 °C 到 1 100 °C,不到 5 min 的时间内,块状氧化钼挥发率就已达 30%,而粉状氧化钼挥发率高达 40%。从挥发率的曲线来看,曲线斜率随温度升高而急剧变大,这表明随着温度升高,氧化钼挥发速率变大。

2.2 添加剂对氧化钼矿挥发的影响

CaO 加入量对氧化钼挥发的影响见表 2。由表 2 可见,当不配加 CaO 时,氧化钼挥发很严重,随着 CaO 配加量的增加,氧化钼挥发率降低,当 CaO 配加量超过 20%,可有效抑制氧化钼的挥发。这是因为 CaO 和 MoO₃ 产生了较强的结合力使氧化钼的挥发得到抑制。

表 2 各种添加剂加入量对氧化钼挥发率的影响/%
Table 2 Influence of various addition agent added amount on volatilization of molybdenum oxide /%

添加剂	添加剂加入量/%			
	0	10	20	30
CaO	67.0	28.0	1.0	0.5
SiO ₂	67.0	67.1	55.5	62.3
Al ₂ O ₃	67.0	59.2	67.7	60.8
白钨矿	67.0	48.0	9.0	5.0



从图 2 可见,CaMoO₄ 分解压很低,可忽略它的挥发。当氧化钼中不添加 CaO 时,由于氧化钼矿中本身就含有一定 CaO,因此它可固定一部分 MoO₃。利用表 1 中氧化钼矿的化学成分,可计算出氧化钼的最大挥发率为 65.9%;又如当氧化钼中添加 10% CaO,此时氧化钼的最大挥发率为 29.3%;而当 CaO 加入量达到 20%,理论上氧化钼将不挥发。这与表 2 中的结果相符合。

表 2 可见,SiO₂ 对抑制氧化钼的挥发基本上无作用,这是因为 SiO₂ 与 MoO₃ 同属酸性氧化物,它们之间不能形成稳定的复合氧化物,因此不能固定 MoO₃。

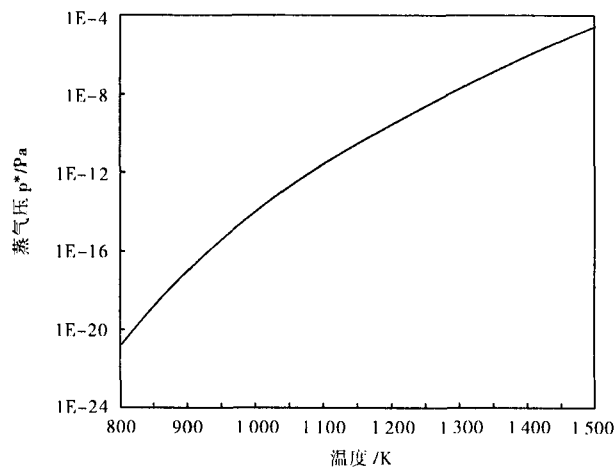
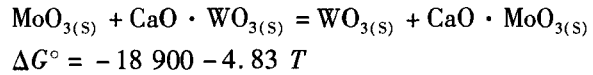


图 2 CaMoO₄ 分解的氧化钼蒸气压与温度之间的关系
Fig. 2 Relation between temperature and vapor pressure of molybdenum oxide decomposed from CaMoO₄

Al₂O₃ 难以与 MoO₃ 形成复合氧化物,不能固定 MoO₃,因此 Al₂O₃ 对抑制氧化钼的挥发基本上无作用(表 2)。

表 2 表明,随白钨矿加入量提高,氧化钼的挥发率降低,这说明了白钨矿对抑制氧化钼挥发有效果,这是因为 CaO 与 MoO₃ 之间的结合力大于它与 WO₃ 之间的结合力。它们之间的反应式如下^[8]:



CaO 对抑制氧化钼挥发有效果,而含 CaO 物料最常用的为石灰,对于用白钨矿和氧化钼冶炼高速钢,如加入大量石灰将导致冶炼过程中渣量增加较多,因白钨矿约含 30% 的 CaO,其中的 CaO 能抑制氧化钼挥发,就可以不用加石灰。

3 结论

(1) CaO 可抑制氧化钼的高温挥发,它能固定 MoO₃,降低 MoO₃ 的活性。随着 CaO 加入量的提高,氧化钼挥发率下降,当 CaO 加入量达到 20%,可完全抑制氧化钼的挥发。白钨矿也能抑制氧化钼的高温挥发,但效果略差于 CaO。

(2) Al₂O₃ 和 SiO₂ 对抑制氧化钼高温挥发无明显效果。

国家自然科学基金(50474006)和钢铁研究总院科技基金(事 04220700)联合资助项目。

参考文献

- 1 余金龙,严永华.用氧化钼块取代钼铁冶炼工具钢.上海金属,1991,13(3):62
- 2 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
- 3 陈福兴,丁前盛.氧化钼烧结块直接合金化生产钼钢.上海金属,1990,12(3):32
- 4 李金荣,毛杰.电炉炼钢钨、钼混合氧化物直接还原合金化.特殊钢,1997,18(1):40
- 5 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.特殊钢,2000,21(4):23
- 6 李正邦,郭培民,冯仲渝,等.白钨矿和氧化钼直接合金化的理论分析及工业试验.钢铁,1999,34(10):20
- 7 李正邦,郭培民,张和生,等.白钨矿和氧化钼直接还原合金化冶炼高速钢.特殊钢,1999,20(5):26
- 8 郭培民.白钨矿和氧化钼直接还原合金化冶炼合金钢的研究.北京:钢铁研究总院,2001

郭培民(1975-),男,博士,高级工程师,从事低温冶金、直接合金化及钒钛磁铁矿等资源综合利用研究。

收稿日期:2006-05-29