

CaCO₃ 抑制三氧化钼挥发热力学及动力学分析

朱航宇 李正邦 杨海森 刘吉刚
(钢铁研究总院冶金工艺研究所, 北京 100081)

摘 要 三氧化钼(MoO₃)的挥发特性是导致 Mo 收得率较低的主要原因,采用 CaCO₃ 对 MoO₃ 进行稳定化处理是抑制 MoO₃ 挥发的行之有效的方法。从热力学及动力学角度研究了 CaCO₃ 和 MoO₃ 低温固相反应。结果表明,二者在 450 ℃就可反应生成稳定 CaMoO₄, 600 ~ 700 ℃ 反应速率较快且 MoO₃ 未开始挥发,在此温度区间对 MoO₃ 预处理效果较好。采用 Coats-Redfern 法计算了不同升温速率下 CaCO₃ 和 MoO₃ 固相反应动力学参数,活化能(*E*)和指前因子(*A*)分别为 167.45 kJ/mol, $1.22 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 速率常数 $k = 1.22 \times 10^7 \times \exp(-20140/T)$ 。

关键词 碳酸钙 三氧化钼 抑制挥发 热力学 动力学

An Analysis on Thermodynamics and Kinetics of Volatilization of Molybdenum Trioxide Inhibited by CaCO₃

Zhu Hangyu, Li Zhengbang, Yang Haisen and Liu Jigang
(Department of Metallurgical Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The volatilization characteristic of molybdenum trioxide (MoO₃) is the main reason led to low yield of Mo, while the MoO₃ stabilizing-treated by CaCO₃ is an effective way to inhibit the volatilization of MoO₃. The low-temperature solid phase reaction between MoO₃ and CaCO₃ has been studied according to thermodynamics and kinetics law. Results show that MoO₃ and CaCO₃ may react at 450 ℃ to form stable CaMoO₄, the reaction is faster at 600 ~ 700 ℃ and there is no volatilization of MoO₃ therefore it is available to pre-treated MoO₃ at the temperature range. The CaCO₃ and MoO₃ solid phase reaction kinetics parameters at different heating speed are calculated by Coats-Redfern function, the activation energy (*E*) and pre-exponential factor (*A*) are respectively 167.45 kJ/mol and $1.22 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, and the reaction rate constant $k = 1.22 \times 10^7 \times \exp(-20140/T)$.

Material Index Calcium Carbonate, Molybdenum Trioxide, Inhibiting Volatilization, Thermodynamics, Kinetics

由于三氧化钼和钼酸钙较钼铁在价格上的优势,用之代替钼铁作为添加剂冶炼含钼合金钢在 20 世纪 80 年代国内已有相关研究^[1~6],但钼的收得率较低未得到广泛应用。国外冶炼含钼合金钢的添加剂主要有 3 种:钼铁、钼酸钙以及三氧化钼和沥青粘结剂压制成的煤基三氧化钼块^[7,8]。

钼酸钙在钢液中易被 C、Fe、Mn、Al、Si 等元素还原,因此炼钢过程中直接加入碳酸钙和三氧化钼,或对碳酸钙和三氧化钼进行预处理使之生成钼酸钙,利用钢液还原钼酸钙生产含钼合金钢也是行之有效的方法。碳酸钙抑制氧化钼挥发本质上是利用二者低温固相反应生成不易挥发且易被还原的钼酸钙从而达到冶炼含钼合金钢的目的。

1 实验材料及方法

MoO₃ 和 CaCO₃ 均为 AR 级试剂,200 ℃ 烘烤 12 h 后按摩尔比 1:1 配料并在研钵中研磨混合均匀。

混匀后样品分别置于瓷坩埚内,待马弗炉升至试验温度放入样品,恒温 30 min,反应后的混合物研

磨并采用飞利浦 APD-10 型 X 射线衍射仪进行物相及成分的半定量分析。

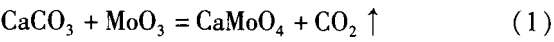
热重实验部分采用 HTC-1/2 热重分析仪记录不同升温速率下 CaCO₃ 和 MoO₃ 的固相反应情况。各实验样品成分组成及反应后失重见表 1。

表 1 试验样品组成及反应后失重
Table 1 Ingredient of test samples and mass loss after reaction

编号	组成/%		质量/ g	温度/ ℃	失重/ %
	MoO ₃	CaCO ₃			
T-1	59.02	40.98	3.0	450	0.8
T-2	59.02	40.98	3.0	500	1.8
T-3	59.02	40.98	3.0	550	4.2
T-4	59.02	40.98	3.0	600	10.8
T-5	59.02	40.98	3.0	700	17.8
T-6	59.02	40.98	3.0	900	17.9
TG-1	59.02	40.98	0.009	25 ~ 1 200	18.1
TG-2	-	100	0.008	25 ~ 1 200	42.5
TG-3	100	-	0.007	25 ~ 1 200	87.7

2 热力学数据计算

碳酸钙和三氧化钼固相反应方程式为:



CaCO₃、MoO₃、CaMoO₄、CO₂ 在 25 ℃ 时标准摩尔自由能^[9] [/(kJ · mol⁻¹)] 分别为 -1 232.9、-768.37、-1 582.96、-457.21。

反应方程式(1)在 25 ℃ 标准摩尔自由能及平衡常数为：

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_i \cdot G_i = G_{\text{CaMoO}_4} + G_{\text{CO}_2} - G_{\text{CaCO}_3} - G_{\text{MoO}_3} = -38.9 \text{ kJ} = -38\,900 \text{ J} \tag{2}$$

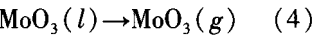
$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{38\,900}{8.314\,5 \times 298} = 15.7$$
$$K^\circ = 6.58 \times 10^6 \tag{3}$$

碳酸钙和氧化钼反应可以进行且不可逆。

3 实验结果与分析

3.1 热力学部分

从图 1(a) 可见,三氧化钼 700 ℃ 开始升华有微量失重,到其熔点 795 ℃ 后,升华加剧。反应式如下：



碳酸钙分解的温度区间在 600 ~ 800 ℃,800 ℃ 以后已全部分解为 CaO 和 CO₂,质量不再变化;碳酸钙和三氧化钼混合物的失重由 3 部分组成:反应产物 CO₂ 的排出、MoO₃ 的升华及未完全反应的 CaCO₃ 的分解。失重最大的温度区间在 450 ~ 720 ℃,主要是由反应产物 CO₂ 的排出引起的,700 ~ 850 ℃ 质量的变化主要为 MoO₃ 的升华及微量未完全反应的 CaCO₃ 的分解。

CaCO₃ 和 MoO₃ 均匀混合样品分别在 450 ~ 900 ℃ 所选温度条件下反应 30 min 后, CaMoO₄ 含量如图 1(b) 所示。

在 450 ~ 550 ℃,产物中含少量 CaMoO₄,且反应速率较慢,其中大部分 MoO₃ 和 CaCO₃ 未参与反应。600 ℃ 时,半定量分析结果显示反应后混合物中含 50% 左右 CaMoO₄,产物中未检出 CaO,说明在该温度下 CaCO₃

尚未分解。700 ℃ 和 900 ℃ 时, CaMoO₄ 含量均在 99% 左右,在该温度下 MoO₃ 和 CaCO₃ 已充分反应且反应速率很高,此温度区间内反应速率较快且 MoO₃ 还未开始挥发。

3.2 动力学部分

图 2(a) 可见, CaCO₃ 和 MoO₃ 反应的主要温度区间在 450 ~ 720 ℃,之后的微量失重是 CaCO₃ 的分解;升温速率越低最终失重越多,这是由于控制反应速率的主要因素是温度,升温速率较低时,反应时间过长, MoO₃ 挥发量增大。

初始质量为 m_0 的样品在程序升温下发生分解反应,在某一时间 t ,质量变为 m ,则其分解速率可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{5}$$

其中: $k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ (6)

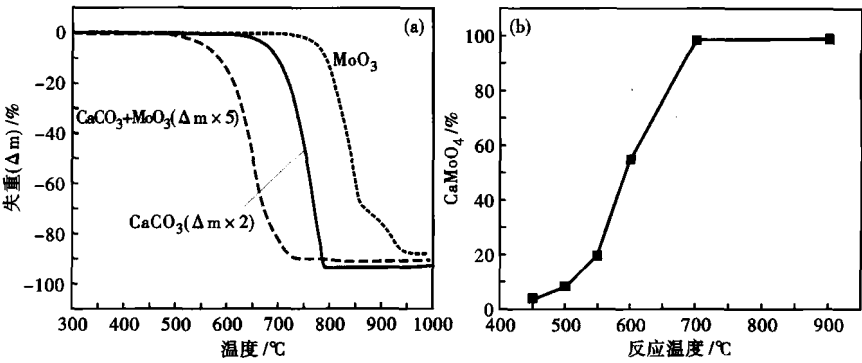


图 1 (a) CaCO₃、MoO₃ 及其混合物热重曲线; (b) 温度对 CaCO₃ 和 MoO₃ 反应产物中 CaMoO₄ 含量的影响
Fig.1 (a) Thermo-gravimetric curves of CaCO₃, MoO₃ and their mixture; (b) Effect of temperature on content of CaMoO₄ in reaction products of CaCO₃ and MoO₃

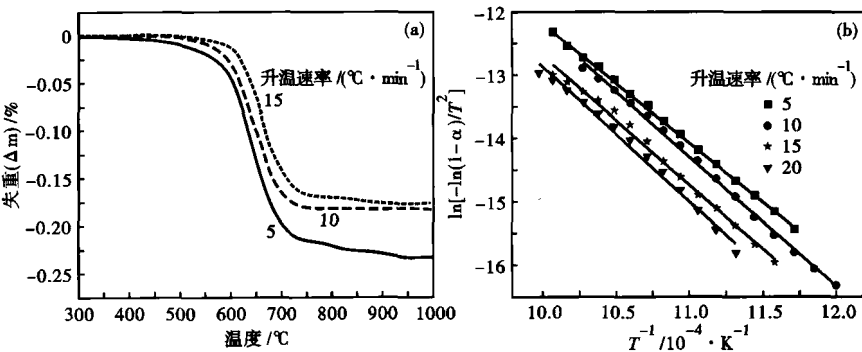


图 2 (a) 升温速率对 CaCO₃ 和 MoO₃ 反应过程热重曲线的影响; (b) 不同升温速率下 CaCO₃ 和 MoO₃ 反应的 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2] \sim 1/T$ 回归曲线
Fig.2 (a) Effect of heating speed on thermo-gravimetric curves of CaCO₃ and MoO₃ reaction process; (b) Regression curves of effect of $1/T$ on $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ for reaction of CaCO₃ and MoO₃ at different heating speed

一般可假设函数 $f(\alpha)$ 与温度 T 和时间 t 无关,只与转化分数 α 有关。对于简单反应可取 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$,所以: $\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$ (7)

将 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 代入式(7)得:

$$\frac{d\alpha}{DT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

式中: $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \times 100\%$ 为转化分数; m_∞ - 最终样品质量; k - Arrhenius 速率常数; E - 反应活化能; A - 指前因子; R - 气体常数; T - 绝对温度; β - 升温速率。

对式(8)两边分离变量积分可得到:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \frac{RT^2}{E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

当 $n = 1$ 时,两边取对数:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

式(10)称为 Coats-Redfern 方程^[10]。

对一般的反应温度区间和大部分的 E 值而言, $E/RT \gg 1$, $1 - 2RT/E \approx 1$,所以方程(10)右端第1项可以看作常数, $\ln[-\ln(1 - \alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,能得到一条直线。可以根据该直线的斜率 $-E/R$ 和截距求得反应活化能 E 和指前因子 A 。

采用 Coats-Redfern 法对 CaCO_3 和 MoO_3 固相反应的处理结果如表2所示,图2(b)给出的是不同升温速率下二者反应的 $\ln[-\ln(1 - \alpha)/T^2] \sim 1/T$ 关系图。

参考文献

- 1 刘景生,李万青. 用氧化钼压块代替钼铁冶炼低钼合金轧辊钢. 河北冶金,1998,8(2):38
- 2 黄德满. 氧化钼在电弧炉炼钢中应用的工艺研究. 四川冶金,1996,18(2):17
- 3 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
- 4 陈宗祥,张德铭. 用钼酸钙炼钼合金钢的研究. 钢铁研究总院学报,1985,5(1):7
- 5 郭培民,赵沛,李正邦. 钼酸钙直接还原动力学的研究. 中国钼业,2006,30(4):44
- 6 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
- 7 Gupta C K. Chemical Metallurgy: Principles and Practice. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- 8 Sutherland J W, Haapala K R. Optimization of Steel Production to Im-

表2 Coats-Redfern 法对 CaCO_3 和 MoO_3 固相反应的处理结果

Table 2 Result of CaCO_3 and MoO_3 solid phase reaction treated by Coats-Redfern function

升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	温度区间/ $^{\circ}\text{C}$	转化分数 (α)/%	活化能(E)/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	指前因子 (A)/ s^{-1}	相关系数 (R)
5	562 ~ 725	10 ~ 90	156.1	1.1×10^6	0.999 31
10	582 ~ 700	10 ~ 90	170.2	1.3×10^7	0.997 98
15	607 ~ 723	10 ~ 90	168.5	9.8×10^6	0.993 24
20	610 ~ 729	10 ~ 90	175.0	2.5×10^7	0.989 56

对比失重率10%~90%的温度区间,随升温速率的增加向高温区移动,这是由热传递滞后效应所致。升温速率不同,其相应的活化能和指前因子也各不相同,活化能和指前因子都随升温速率增大而增大,二者的顺序一致性表明该反应的活化能和指前因子之间存在着动力学补偿效应^[11]。

上述 Coats-Redfern 法计算各速率条件下活化能及指前因子取平均值分别为167.45 kJ/mol、 $1.22 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。将 E 、 A 代入式(6)则速率常数为:

$$k = 1.22 \times 10^7 \times \exp(-20140/T) \quad (11)$$

4 结论

(1) CaCO_3 和 MoO_3 在450 $^{\circ}\text{C}$ 就可反应生成 CaMoO_4 ,600~700 $^{\circ}\text{C}$ 反应速率较快且 MoO_3 未开始大量挥发,用 CaCO_3 对 MoO_3 预处理效果较好。

(2)温度是控制反应速率的主要影响因素,升温速率较低时,反应时间过长, MoO_3 挥发量增大从而降低 Mo 收得率。

(3) CaCO_3 和 MoO_3 固相反应活化能和指前因子分别为167.45 kJ/mol、 $1.22 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。

江苏省科技成果转化专项资金项目 BA2010139

prove Lifecycle Environmental Performance. CIRP Annals, 2007, 56(1):5

9 梁英教,牟萌昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳:东北大学出版社,1993

10 Coats A W, Redfern J P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. Nature, 1994, 201(1):68

11 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学. 北京:科学出版社,2001

朱航宇(1984-),男,博士研究生,2007年东北大学毕业,电渣重熔及矿物直接合金化研究。

收稿日期:2011-09-05