

# 钼酸钙直接还原动力学的研究

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:**研究了碳与碳化硅两种还原剂对  $\text{CaMoO}_4$  还原动力学的影响规律。结果表明:碳还原  $\text{CaMoO}_4$  的反应级数为一级, 反应表观活化能为 197 kJ/mol, 碳的还原性能由于碳化硅, 更适宜还原钼酸钙。

**关键词:**钼酸钙; 碳; 碳化硅; 还原动力学

中图分类号: TQ441.24 文献标识码: A 文章编号: 1006-2602(2006)04-0044-03

## STUDY ON KINETICS OF DIRECT REDUCTION OF CALCIUM MOLYBDENATE

GUO Pei-min, ZHAO Pei, LI Zheng-bang

(The State Key Laboratory for Advanced Iron and Steel Processes and Products,  
Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Influence of carbon and silicon carbide on kinetics of calcium molybdenate reduction was studied in this paper. The results show that the reaction between calcium molybdenate and carbon is of the first order, and activation energy is 197 kJ/mol. Reactivity of carbon is better than that of silicon carbide, more suitable for calcium molybdenate reduction.

**Key words:** calcium molybdenate; carbon; silicon carbide; kinetics of reduction

钼精矿直接冶炼含钼合金钢工艺可省去钼铁生产工序, 具有减轻环境负荷、节约能源和降低冶炼成本等特点。国内已有一些研究者研究了钼精矿直接冶炼含钼合金钢的工艺和相应的反应热力学<sup>[1-7]</sup>, 但在动力学方面的研究甚少。本文将研究钼酸钙的还原动力学, 为直接冶炼含钼合金钢工艺提供更深层次的理论基础和技术参数。

## 1 研究方法

实验中, 使用了钼酸钙(成分见表1)、碳粉(分析纯)和碳化硅(成分见表2)。将 30 g 钼酸钙与 5.2 g 碳粉混匀, 放入 MgO 坩锅中, 然后将 MgO 坩锅置入碳管炉恒温区, 按照 20 °C/min 速度从室温升到一定温度(1 000 ~ 1 400 °C)并恒温一段时间(0 ~ 40 min), 最后随炉冷却, 根据失重法确定样品的还原率。

为了研究碳化硅对钼酸钙还原的影响, 将 7.9 g 碳化硅与 30 g 钼酸钙混匀, 按照 20 °C/min 速度从

室温升到一定温度(1 000 ~ 1 400 °C)后断电, 随炉冷却, 然后通过失重法确定样品的还原率。

表1 钼酸钙主要成分 %

| $\text{CaMoO}_4$ | $\text{SiO}_2$ | P     | $\text{H}_2\text{O}$ | S     |
|------------------|----------------|-------|----------------------|-------|
| 91               | 8.7            | 0.012 | 0.5                  | 0.018 |

表2 碳化硅主要成分 %

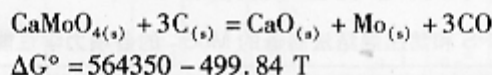
| SiC   | CaO   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | MgO  | S     | P     | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-------|-------|-------------------------|------|-------|-------|----------------------|
| 66.06 | 28.48 | 1.83                    | 0.97 | 0.046 | 0.020 | 0.5                  |

## 2 实验结果与分析

### 2.1 碳作为还原剂

#### 2.1.1 还原过程分析

碳与  $\text{CaMoO}_4$  的反应式为:



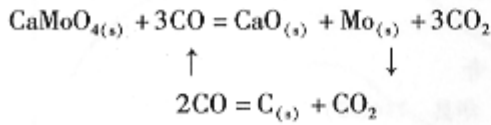
当反应温度低于  $\text{CaMoO}_4$  的熔点 (~ 1 378 °C) 时, 固体碳与固体  $\text{CaMoO}_4$  发生固固反应, 由于碳与  $\text{CaMoO}_4$  颗粒之间为点接触, 一旦反应生成金属钼相, 两者的接触即中断, 单纯靠固固反应速度是很慢的, 幸好还原反应产生出来的 CO 气体可与  $\text{CaMoO}_4$

基金项目: 国家自然科学基金(50474006)资助项目

收稿日期: 2005-04-05

作者简介: 郭培民(1975-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事低温冶金、直接合金化及钒钛磁铁矿等资源综合利用研究, Email: guopm@pku.org.cn.

发生间接还原反应, 间接还原反应产生出来的 CO<sub>2</sub> 气体与碳发生气化反应产生 CO, 这样就形成了连锁反应:



从图 1 可见, 在标准条件下 (101.325 kPa), 碳的气化反应和 CO 还原 CaMoO<sub>4</sub> 反应曲线交于 A 点, 当温度低于 A 点, 碳的气化反应产生的 CO 浓度不能满足 CO 还原 CaMoO<sub>4</sub> 反应要求; 当还原温度高于 A 点的温度, 气化反应产生的 CO 浓度能够满足 CO 还原 CaMoO<sub>4</sub> 反应要求, 因此反应还能按照气固反应进行。降低体系压力, A 点向低温移动, 有利于气固反应的进行。

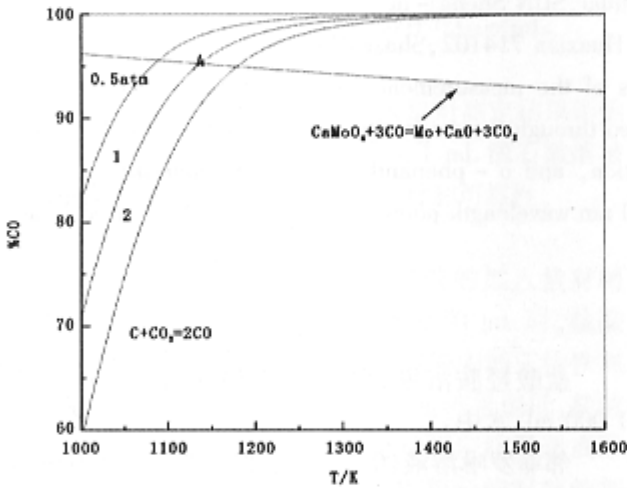


图 1 气化反应与 CO 还原 CaMoO<sub>4</sub> 反应的 CO 平衡图

2.1.2 反应级数与表观活化能的确定

碳与 CaMoO<sub>4</sub> 反应的动力学数据如图 2 所示。可见, 随着反应温度的提高, 反应速度加快。当反应达到 1300℃ 时, 仅 6 min 的恒温时间, CaMoO<sub>4</sub> 的还原率就达到 97%。根据实验数据, 可得到碳还原 CaMoO<sub>4</sub> 的反应级数为一级, 其反应速率常数 k 与温度 T 的关系 (见图 3) 为:

$$\ln k = \frac{197000}{RT} + 13.5$$

因此 CaMoO<sub>4</sub> 与碳粉发生直接还原反应的反应速率公式为:

$$k \& = \frac{d\psi}{d\tau} = \frac{d\varepsilon}{d\tau} = \exp\left(-\frac{197000}{RT} + 13.5\right) \cdot \varepsilon$$

式中:  $\psi$  为反应物的转换率;  $\varepsilon$  为未反应的量占初始量的比例;  $\tau$  为反应时间;  $R$  为气体常数;  $k \&$  为反应速率。

反应的表观反应活化能 E 为 197 kJ/mol。

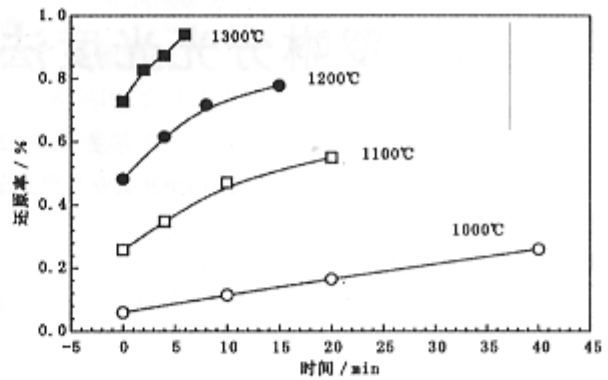


图 2 碳还原 CaMoO<sub>4</sub> 的还原率与还原温度及时间的关系

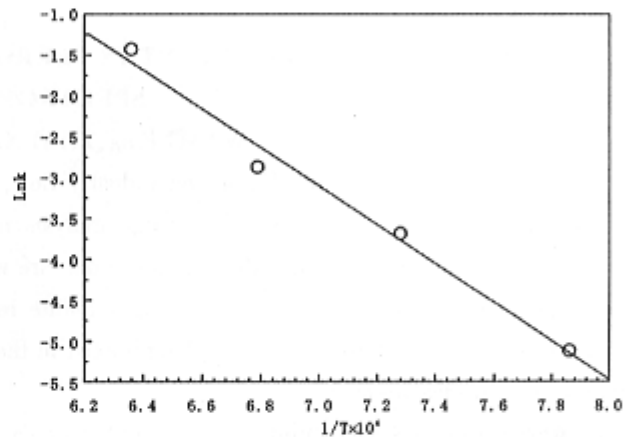


图 3 ln k 与 1/T 关系

2.2 碳化硅作为还原剂

从图 4 可见, 1100℃ 以下, 碳化硅与 CaMoO<sub>4</sub> 反应速度很慢, 温度升至 1200℃ 还原率也仅为 6%, 这是因为碳化硅在较低温度下不活泼, 导致动力学反应速度很慢。当温度达到 1300℃ 以上时, 碳化硅的活性才有所提高, 反应速度因此加快。从图 4 可见, 碳化硅的还原性能劣于碳粉。

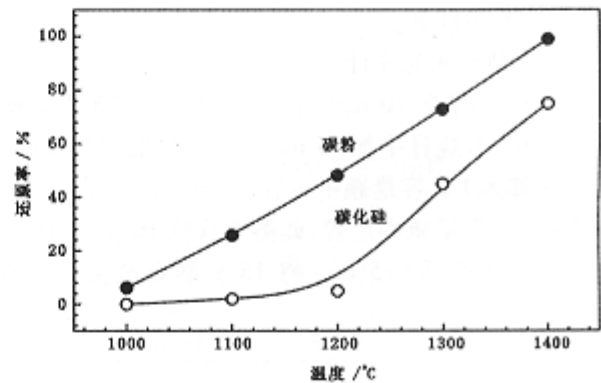


图 4 碳粉与碳化硅还原性能的比较

(下转第 50 页)