

辉钼矿真空分解生产金属钼粉的研究

贾红波*, 赵维根, 周晓勇, 曾中方
(嵩县开拓者钼业有限公司, 河南 洛阳 471400)

摘要:采用真空分解的方法将辉钼矿直接分解生产金属钼粉,同时在真空条件下使分解的硫磺蒸气在液态条件下进行收集得到工业硫磺。通过工业试验,单炉分解辉钼矿可达到500 kg,金属钼粉质量分数可以达到98.92%,金属含硫质量分数为0.04%。辉钼矿的真空分解工艺是一种无污染的冶金新工艺,具有良好的应用前景。

关键词:真空冶金;辉钼矿;二硫化钼;金属钼粉;硫磺

中图分类号:TF841.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0235-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.047

Study on vacuum decomposition of molybdenite to make metal molybdenum powder

JIA Hong-bo*, ZHAO Wei-gen, ZHOU Xiao-yong, ZENG Zhong-fang
(Exploiter Molybdenum Co., Ltd., Luoyang 471400, China)

Abstract: Molybdenite is directly decomposed into molybdenum powder by means of vacuum decomposition, meanwhile industrial-grade sulfur is also obtained by collecting the decomposed sulfur vapor in liquid state under vacuum conditions. It is presented through industrial test that 500 kg of molybdenite can be decomposed within a single furnace, molybdenum powder has a purity of 98.92% and contains 0.04% of sulfur. The vacuum decomposition technology for molybdenite is a new pollution-free metallurgical process with a good application prospect.

Key words: vacuum metallurgy; molybdenite; MoS₂; molybdenum powder; sulfur

我国钼矿资源比较丰富,钼矿储量约840万t,占全球钼矿储量的56%^[1]。具有工业价值的钼矿主要有钼酸钙矿、钼酸铁矿、钼酸铅矿以及辉钼矿。其中辉钼矿的工业价值最高,分布最广。约有99%的钼呈辉钼矿形态存在,占世界开采量的90%以上^[2]。目前,金属钼的制备原料为辉钼矿,工艺有火法工艺和全湿法工艺。火法工艺是将辉钼矿焙烧得到焙砂,再通过升华或湿法制得三氧化钼,后经氢还原生成金属钼粉^[3]。火法工艺存在污染大、钼收率低的问题。全湿法工艺是在矿浆状态下将MoS₂氧化浸出,该过程不产生烟气和金属粉尘,大大提高了钼的收率。但全湿法工艺存在氧化剂用量大、浸出设备要求高的问题^[4]。

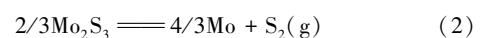
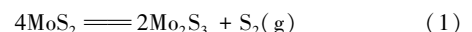
无论是火法工艺还是全湿法工艺,均存在工艺流程长、成本高的问题,而真空分解工艺具有明显的优势。该工艺是在低于大气压的真空或超高真空(10⁻⁵~1.3 Pa)下,直接分解辉钼矿生产粗钼粉与硫磺的方法^[5-6],成本低,效益高,有良好的工业应用前景。

本次中试试验是在前期大量实验基础上进行的放大实验,进一步优化了反应所需的压强、温度、时

间等参数,克服了金属钼粉含硫量高、产量低以及硫磺回收率低的技术难题,对工业化生产具有一定的指导意义。

1 真空分解工艺原理

在一定温度和压强下,辉钼矿可直接分解为金属钼和单质硫。研究表明,辉钼矿的分解反应是按照如下两步反应进行的^[7-8]。



非标准状态下的 $\Delta_r G_m$ 通过下列热力学基本方程^[9]计算:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\theta(298.15 \text{ K})$$

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T) + RT \ln J$$

$$J = \ln \left\{ \prod [P_j(\text{X})/P^\theta] / \prod [P_j(\text{A})/P^\theta] \right\}$$

其中, J 为给定压力下的反应熵; T 为给定温度; A 代表反应物; X 代表产物。采用上述方程,通过查阅有关热力学参数^[10-11],可计算出不同压力下的 $\Delta_r G_m$ 。

相同条件下,反应(2)比较难发生,因此,本文中重点分析反应(2)的 $\Delta_r G_m$ 非标准状态下,反应(2)的吉布斯自由能变^[12]由公式 $\Delta_r G_m = 358\ 540 -$

152. $4T+RT \ln(P_{S_2}/P^\theta)$ 计算, 根据此式计算出不同系统压力下 Mo_2S_3 的分解温度, 结果如表 1 所列。

表 1 不同压力下 Mo_2S_3 分解的初始温度

压力/kPa	0.01	0.1	1	10	100
温度/K	1566	1709	1880	2090	2353

由表 1 知, 在标准大气压下, Mo_2S_3 分解温度必须高于 2 353 K, 该温度在工业上一般不易达到; 当压力降为 100 Pa 时, Mo_2S_3 分解得到 Mo 的最低温度为 1 709 K; 压力为 10 Pa 时, Mo_2S_3 分解得到 Mo 的最低温度为 1 566 K。真空条件下, Mo_2S_3 分解温度较常压下低了很多, 工业上很容易达到^[12]。本公司结合前期大量的实验数据, 同时考虑到设备材料耐热性以及成本能耗, 在保证最大脱硫率的前提下, 反应温度为 1 650℃ 左右。在该温度下, 进行的小试实验结果表明, MoS_2 的脱硫率高达 98.7%。

2 试验部分

2.1 试验原料

试验原料为本公司经提纯后的高纯二硫化钼, 成分如表 2 所列。试验前, 为便于分解过程中硫蒸气的逸出, 将粉状二硫化钼进行造粒。造粒后的二硫化钼粒径为 3~5 mm, 松装密度约为 2.28 kg/L。

表 2 二硫化钼化学成分(质量分数) %

Mo	S	SiO ₂	Fe	MoO ₃	C	Others
59.08	39.43	0.10	0.21	0.06	0.10	1.02

2.2 试验过程

首先, 将真空炉抽真空至 20 Pa 以下, 系统升温约至 1 350℃, 将适量的造粒后的二硫化钼颗粒均匀送入真空炉内, 系统继续升温至 1 650℃, 保温。当炉内真空度达到 500 Pa 以下后继续均匀加入物料, 反复操作直至装满整炉后停止送料。其次, 真空炉进行 1 650℃ 保温, 当真空度达到 500 Pa 以下, 系统开始降温, 降温后停止抽真空, 同时充氮气进行保护。反应完成后, 开炉取样, 进行产品分析检测。

系统在工作过程中硫磺回收装置内部维持在 130~150℃ 温度工作, 保证硫磺蒸气以液态形式进行收集, 该实际回收温度和理论数据^[13]保持一致。当达到收集量时进行排放, 凝固后达到工业级硫磺产品。工艺流程如图 1, 试验装置见图 2。

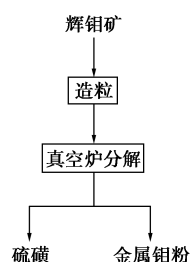


图 1 真空分解工艺流程

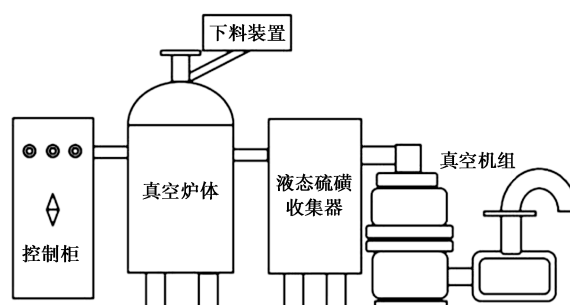


图 2 真空分解中试装置

2.3 结果与分析

分解试验完成后, 取样分析成分。金属钼的取样: 分别在坩埚圆环上 120° 和坩埚中心各取 1 个点共 4 个点, 将 4 个点的物料的混合料作为一个标准样, 坩埚高度方向上分为上部、中部和下部共 3 个标准样, 从上到下编号为 1# 样、2# 样和 3# 样, 将 3 个样各取 10 g 混合后作为综合样 4# 样。对所得到的金属 Mo 进行分析检测, 结果如表 3 所列。

表 3 金属钼粉化学成分(质量分数) %

编号	Mo	S	SiO ₂	C	MoO ₃	Others
1#	98.67	0.03	0.05	0.14	0.24	0.87
2#	99.35	0.04	0.06	0.12	0.19	0.24
3#	98.82	0.06	0.08	0.21	0.20	0.63
4#	98.92	0.04	0.06	0.15	0.21	0.62

MoS_2 经过真空分解后, 坩埚内颗粒呈疏松多孔状, 这是由于随着反应的进行, 单质硫以气体形式逸出所造成的金属钼的疏松多孔形。同时, 颗粒间出现了烧结现象, 主要是因为随着反应的进行, 相邻颗粒间的黏结面因温度作用而逐渐扩大, 颗粒间空隙逐渐减小, 颗粒发生了聚集, 造成了烧结现象^[14]。颗粒颜色由反应前的黑色变为灰白色, 并带有金属光泽。经分析检测知, 反应后干锅内物料颗粒为金属钼, 化学成分如表 3 所示, Mo 的质量分数为 98.92%。检测结果表明, 在高温、真空条件下, MoS_2

发生了分解反应,得到了金属钼。金属钼中杂质 SiO_2 质量分数降低了,这可能因为在反应条件下,石墨坩埚中的C与原料中的 SiO_2 发生了反应,形成了易挥发的低价氧化物 SiO ,从而使得Si元素挥发至硫磺冷凝器中的缘故^[15]。而 MoO_3 的质量分数升高了,这可能是由于原料颗粒自身携带极少量空气,在反应条件下,极少量二硫化钼被进一步氧化成了 MoO_3 ,从而导致了 MoO_3 质量分数的升高。

从真空炉挥发出来的硫蒸气经冷凝后流入收集器,起初为棕红色的流浆状液态硫单质温度较高;冷却后,液态单质硫变为黄色固体硫磺。常压下,气态硫由 S_2 、 S_4 、 S_8 组成,液态硫主要由链状硫分子组成,固态硫主要由 S_8 环状分子组成^[16]。在特定温度下,S的数目不同,硫单质表现的颜色也不同,其中 S_8 为橙色, S_6 为棕红色。随着温度的降低,收集器中高温红棕色的液态硫最终冷凝成黄色固体硫磺。

3 结论

通过真空分解工艺,在炉内压低于500 Pa、温度不小于1 650℃的条件下,辉钼矿能够完全分解为金属钼和单质硫。试验所得金属钼质量分数高达98.92%。单质硫蒸气经冷凝得硫磺。结果表明,通过真空分解工艺,辉钼矿可以直接分解为金属钼粉,同时得到硫磺产品,这在工业生产上是可行的。

以辉钼矿为原料,采用高温真空分解工艺,只需一步即可得到金属钼粉和硫磺,不仅降低了能耗,减少了二氧化硫等污染性气体的排放,还避免了资源

的浪费,同时也保护了环境,具有一定的经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] 周园园,王京,唐萍芝,等.全球钼资源现状及供需形势分析[J].中国国土资源经济,2018,31(3):32-37.
- [2] 李相良,王政,王玉芳,等.辉钼矿氧化焙烧试验研究[J].中国资源综合利用,2017,35(9):29-31,39.
- [3] 陈洁,李典军,刘大春,等.辉钼矿冶炼技术研究进展[J].云南冶金,2009,38(1):33-36,42.
- [4] 符剑刚,钟宏.具有发展前景的辉钼矿湿法分解工艺[J].稀有金属与硬质合金,2003,(4):22-26.
- [5] 郭培民,王多刚,赵沛.辉钼矿非氧化焙烧工艺的热力学分析[J].有色金属:冶炼部分,2010,(2):6-8,17.
- [6] 赵维保,赵维根,郭培民,等.一种制备高纯超细金属钼粉的方法[P].CN,101396741,2009-04-01.
- [7] Buker D O. Process for thermal dissociation of molybdenum disulfide[P].US,03966459(A),1976-06-29.
- [8] 郭汉杰.冶金物理化学[M].北京:冶金工业出版社,2006.
- [9] 大连理工大学无机化学教研室.无机化学[M].北京:高等教育出版社,2001.
- [10] 李钊,李文超.冶金与材料热力学[M].北京:冶金工业出版社,2012.
- [11] 叶大伦.实用无机物热力学手册[M].北京:冶金工业出版社,2002.
- [12] 王大展,李大成,孙院军,等.钼材料及其加工[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [13] 王磊,郭培民,庞建明,等.钼精矿真空分解工艺热力学分析[J].中国有色金属学报,2015,25(1):190-196.
- [14] 付小俊,黄晓玲.影响钼粉粒度因素的探讨[J].稀有金属快报,2004,(12):20-22.
- [15] 周岳珍.辉钼矿真空热分解制备钼粉的研究[D].昆明:昆明理工大学,2016.
- [16] 戴永年,杨斌.有色金属材料的真空冶金[M].北京:冶金工业出版社,2008.■

巴斯夫将分拆其机动车排放催化剂业务,并在电池材料与回收领域投资 45 亿欧元

随着汽车电动化发展,汽车行业正经历着有史以来的最大转型。作为汽车行业最大的化学品供应商之一,巴斯夫将进一步聚焦电池材料与回收领域。

巴斯夫将建立独立的机动车排放催化剂、汽车催化剂回收及相关贵金属服务的实体,该新实体将被命名为“巴斯夫汽车催化剂与回收”。设立这一独立的新架构是为了更好地应对即将到来的内燃机市场变化,同时也为未来的战略选择奠定基础。这一新实体将继续在全球范围内开展业务运营,旗下拥有约20个生产基地和4 000余名员工。“巴斯夫汽车催化剂与回收”将成为独立的法人实体,总部位于美国新泽西州伊泽林,由白睿迪(Dirk Bremm)担任首席执行官。分拆流程将于2022年1月开始,预计将历时18个月。

巴斯夫欧洲公司执行董事会成员、负责表面处理技术业务领域的凯礼博士(Dr. Markus Kamieth)表示:“团队在机动车排放催化剂、汽车催化剂回收及相关贵金属服务领域开发了一系列极具影响力的创新技术,巴斯夫对此倍感自

豪。持续专注于具有竞争力和成本效益的创新解决方案让我们建立了紧密的客户关系,并带来了稳定的盈利。巴斯夫将继续对其产品组合进行评估,通过此次分拆,我们希望赋予这一业务领域更大的商业自由度和灵活性,从而能够更加紧贴市场和客户需求。”

此外,巴斯夫还将进一步聚焦其电动交通相关领域的业务。巴斯夫催化剂业务部总裁 Peter Schuhmacher 博士表示:“巴斯夫将成为创新可持续的正极活性材料的领导者,在亚洲、欧洲及北美地区皆有大型产能部署。我们最近宣布了长期的电池材料战略,为电池材料和基本金属服务制定了宏伟的发展计划,目标是在2030年实现销售额超过70亿欧元。为实施此发展计划,巴斯夫的目标是在2022—2030年间在电池材料领域投资35亿~45亿欧元。”

通过战略性聚焦电池材料以及全新的机动车排放催化剂业务结构,巴斯夫将继续为汽车行业客户提供可持续的创新型解决方案。(马存宇)