DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3178

转炉和平四管炉生产二氧化钼板结成因分析及控制方法研究

刘秋萍[1],任宝江[2],赵新瑞[1],肖江涛[1]

(1. 金堆城钼业股份有限公司 金属分公司,陕西 西安 710077; 2. 金堆城钼业股份有限公司,陕西 西安 710077)

摘　要:二氧化钼的板结不仅降低后续钼粉的成品率而且影响钼粉的质量。为了消除二氧化钼板结提高钼粉的品质,本文对比分析了转炉和平四管还原炉生产二氧化钼过程中板结成因及控制方法。结果发现,三氧化钼钾含量越低,粒度越小,细小颗粒越多,二氧化钼板结越严重;转炉和平四管还原炉工艺温度越高,二氧化钼越容易板结;氢气流量分别为 40 和 6 m^3/h 时转炉和平四管炉生产的二氧化钼松散无板结。因此,可以通过简单的设备改造减缓反应速率,优化还原工艺及原料优化选择来控制二氧化钼板结。

关键词:板结;二氧化钼;三氧化钼;形貌

中图分类号:TG146. 4+12　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)12-1168-05

Cause Analysis and Control Method of Molybdenum Dioxide Plate Produced by Converter and Four-tube Furnace

LIU Qiuping[1], REN Baojiang[2], ZHAO Xinrui[1], XIAO Jiangtao[1]

(1. Metal Subsidiary Company, Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, China; 2. Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: The hardening of MoO_2 not only reduces the yield of subsequent molybdenum powder but also affects the quality of molybdenum powder. To eliminate the hardening of MoO_2 and improve the quality of molybdenum powder, the cause analysis and control method of MoO_2 production in converters and four-tube reduction furnaces was studied. The results show that the hardening of MoO_2 becomes more serious with a lower content of potassium in MoO_3 and a smaller particle size. In addition, the higher the temperature is, the more serious the hardening is. When the flow rate of hydrogen is 40 and 6 m^3/h, the MoO_2 produced by the rotary converter and flat four-tube furnace is loose. Therefore, MoO_2 hardening can be controlled by simple equipment modification to slow the reaction rate, reduction process optimization and raw material selection.

Key words: agglomerate; MoO_2; MoO_3; morphology

金属钼及合金材料具有熔点高,强度大,硬度高,导热、导电性好,抗腐蚀及抗震性优良等特征被广泛应用于冶金、农业、电气、化工、环保和航空航天等领域。钼及其合金材料的加工主要采用粉末冶金技术,因此钼粉是生产金属钼及合金制品的主要原料。近年来随着科技的快速发展,对钼制品的要求也越来越高,而钼粉是后续钼制品加工的主要原料,钼粉质量的好坏直接影响到后续烧结制品的加工性能,二氧化钼作为钼粉的原料,其质量直接影响到二段还原钼粉的产品质量。一般二氧化钼通过转炉或者平四管炉逆氢还原来进行制备,由于二氧化钼的制备过程属放热反应,在该过程中,所释放的热量不仅可以维持该温区所需热量,而且有很多热量富余,如果反应速度过快,生产的 MoO_2 容易板结。MoO_2 的板结对产品危害极大,不仅造成筛上物增加,降低钼粉的成品率,而且影响钼粉质量[1-3]。

国内外研究者有关料层厚度、氢气流量、还原温度等工艺参数对二氧化钼板结的影响进行了大量的研究[4-5],但是关于生产设备的影响及板结控制方法报道较少。本文主要对两种不同设备生产的 MoO_2

收稿日期:2023-06-25

作者简介:刘秋萍,1976 年生,硕士,材料高级工程师. 主要从事粉末冶金方面的工作. Email: 306182107@qq.com

引用格式:刘秋萍,任宝江,赵新瑞,等. 转炉和平四管炉生产二氧化钼板结成因分析及控制方法研究[J]. 铸造技术,2023, 44(12): 1168-1172.

LIU Q P, REN B J, ZHAO X R, et al. Cause analysis and control method of molybdenum dioxide plate produced by converter and four-tube furnace[J]. Foundry Technology, 2023, 44(12): 1168-1172.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

板结成因进行分析，并通过设备的改造及还原工艺的优化，消除二氧化钼板结，生产出的 MoO_2 松散，颗粒大小均匀，后续生产的钼粉质量也大大提升[6]。

1　实验材料及方法

选取不同形貌、钾含量、粒度的高纯三氧化钼(表 1)，通过国产平四管炉和哈珀转炉在不同工艺条件下经 5 个温区逆氢进行还原，在生产过程中对氢气流量和还原温度进行调整，通过不同的温度梯度组合、氢气流量，分别研究各工艺参数对物料板结和形貌的影响，找出控制二氧化钼板结的方法。不同还原工艺参数如表 2 所示。

表1 三氧化钼原料不同K含量和粒度
Tab.1 Different K contents and particle sizes of MoO_3

编号	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
w(K)/%	0.004	0.005	0.006 5	0.007	0.010 8
费氏粒度/um	3.8	4.5	5.8	6.5	8.8

表 2 不同还原工艺参数
Tab.2 Parameters of different reduction processes

还原设备	温度/℃	氢气流量/(m^3·h)	料层厚度/mm
平四管炉	280~650	4~10	30
哈珀转炉	350~550	5~45	/

2　二氧化钼板结成因分析

2.1　三氧化钼原料对二氧化钼板结的影响

三氧化钼是二氧化钼的原料，三氧化钼的钾含量及粒度、形貌对二氧化钼的颗粒形貌、板结有很大影响。因此，本文主要从三氧化钼钾含量、粒度及形貌 3 方面对二氧化钼板结的影响进行分析。

2.1.1　三氧化钼钾含量对二氧化钼板结的影响

实验选取了 5 组除钾含量不同的三氧化钼在转炉和平四管炉上进行试验，研究原料钾含量与二氧化钼板结之间的关系，实验结果见表 3。从表 3 可以看出，原料钾含量越低在还原过程中，物料越容易结块，随着原料钾含量的升高，物料越不易结块。因为当原料三氧化钼中钾含量较低时，还原过程会形成大量的假颗粒团聚，钾含量越低，假颗粒团聚越严重，这些假颗粒团聚集在一起就形成了大量的块状物，最终在炉内形成块状料堵炉；随着钾含量的增高，这种假颗粒团聚现象逐步减弱，当三氧化钼钾含量达到 0.007 0%以上时，假颗粒团聚现象逐步消失[7-8]。

2.1.2　三氧化钼粒度对二氧化钼结块的影响

选取 5 组 MoO_3 原料进行试验，研究三氧化钼粒度与二氧化钼板结之间的关系，见表 4。从表 4 可以看出，原料三氧化钼的粒度越小，在还原过程中，物料出现结块越多；随着原料粒度的增大，三氧化钼在还原过程中结块越少。这是因为物料的活性与颗粒大小存在反相关关系，即物质的颗粒越小，反应活性越大[9]。在相同工艺条件下，较小粒度的原料反应相对剧烈，反应温度过高则会生成熔融物，造成结块[5]，转炉和平四管炉结块现象一致。

表 3 三氧化钼钾含量与二氧化钼板结情况
Tab.3 Content of K in MoO_3 and agglomeration of MoO_2

炉子	三氧化钼 K 含量/%				
	0.004	0.005	0.006 5	0.007 0	0.010 8
哈珀转炉	大量结块	大量结块	少量结块	很少量	几乎没有
平四管炉	大量结块	大量结块	少量结块	很少量	几乎没有

表 4 三氧化钼粒度与二氧化钼结块情况
Tab.4 Grain size of MoO_3 and the agglomeration of MoO_2

炉子	三氧化钼费氏粒度 /um				
	3.8	4.5	5.8	6.5	8.8
哈珀转炉	大量	大量	少量	少量	几乎没有
平四管炉	大量	大量	少量	少量	几乎没有

2.1.3　三氧化钼形貌对二氧化钼板结的影响

选取 4 组形貌不同的三氧化钼在相同温度、氢气流量、装舟量及推舟速度下进行试验，研究三氧化钼形貌与二氧化钼板结的关系，图 1 为不同形貌三氧化钼电镜照片。从图 1a~b 可以看出，三氧化钼由较多小颗粒组成，生产的二氧化钼容易出现板结，如图 1f 所示。而图 1c~d 中，三氧化钼形貌组成多为均匀较大的单颗粒，生产的二氧化钼比较松散，颗粒比较均匀，如图 1e 所示。由此可知，形貌组成为小颗粒分布的三氧化钼在相同的工艺条件下进行反应时，由于物质颗粒较小、活性较大，反应比较剧烈，在局部反应产生较大的热量，导致形成 MoO_3-MoO_2 系(或可能是 Mo_4O_{11}-MoO_2 系)[10]，容易造成板结现象。而形貌组成为较大均匀的单颗粒三氧化钼相对反应比较缓慢，生产的二氧化钼比较松散。

2.2　还原工艺对二氧化钼板结的影响

2.2.1　还原温度对二氧化钼板结的影响

(1)温度对转炉二氧化钼板结的影响　该回转炉由于第二温区温度对物料的还原起主要作用，其他温区影响较小，温度也比较稳定，因此以第二温区为例研究温度与二氧化钼板结频率的关系，见图 2。当转炉工艺温度较高时，物料在还原过程中容易在转炉内形成结块。因为三氧化钼的熔点为 795 ℃，当温度高于 600 ℃时显著升华，如果转炉工艺温度较高，导致局部温度过高有可能超过三氧化钼的熔点，形成共融体，使物料形成结块[6]。

(2)温度梯度对平四管还原炉二氧化钼结块的影响　由于平四管还原炉的温度梯度对还原速率影

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

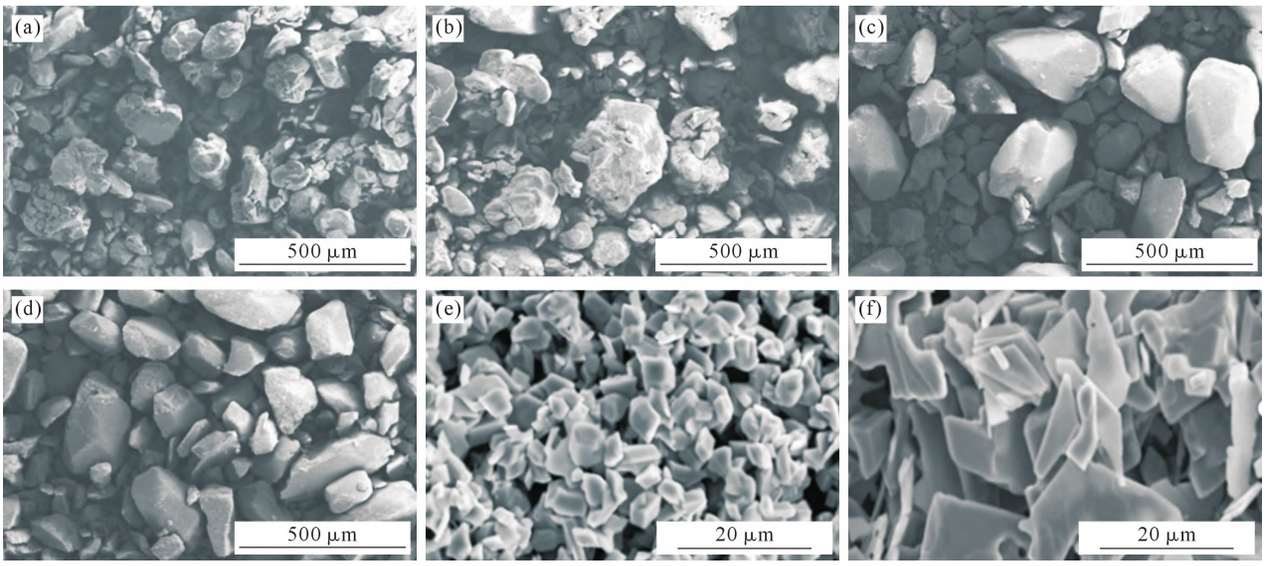

图 1 三氧化钼和二氧化钼 SEM 图像：(a~d) 三氧化钼，(e) 松散的二氧化钼，(f) 板结的二氧化钼
Fig.1 SEM images of MoO_3 and MoO_2: (a~d) MoO_3, (e) loose MoO_2, (f) hardened MoO_2

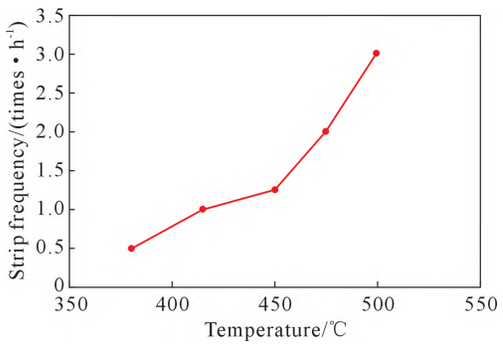

图 2 工艺温度与二氧化钼板结频率关系
Fig.2 Relationship between process temperature and MoO_2 agglomeration frequency

响很大，所以在还原过程中设置合理的温度梯度，减缓反应速率，减少二氧化钼板结。试验过程有多个参数时，为了研究其中 1 个参数对试验结果的影响，必须先固定其中一些参数，在本次试验中只有 3 个参数，氢气流量、料层厚度、温度，此处主要研究温度对二氧化钼板结的影响，因此在试验中，首先固定氢气流量(6 m^3/h)与料层厚度(30 mm)，进行了 3 种温度梯度的设定，设定温度与显示温度见表 5。

表 5 不同温度梯度下二氧化钼板结情况
Tab.5 The hardening of MoO_2 under different temperature gradients

工艺编号		1 温区 /℃	2 温区 /℃	3 温区 /℃	4 温区 /℃	5 温区 /℃	板结情况
G-1	设定	410	420	440	530	610	严重
	实际	410	420	520	620~650	610	
G-2	设定	350	380	420	510	610	少量
	实际	350	380	420	510~530	610~630	
G-3	设定	300	330	390	530	610	无板结
	实际	300	330	390	530	610~650	

从表 5 可以看出，在 G-1 工艺的温度梯度下，从第 3 区开始温度漂移。文献[11-12]研究表明，当温度升到 420 ℃，MoO_3 开始被氢气还原成为MoO_2，因为一次还原反应的温度和温度梯度对物料也存在强烈的影响。如果温度梯度太小，还原温度太高，还原反应速率过快，前区放出热量多，物料易形成共融体，产生结块[13]。而在 G-2 和 G-3 工艺温度梯度下，反应速率比较平稳，反应过程比较慢，放出的热量得到充分的利用，由于整个反应过程比较缓慢，物料没有生成低融共晶体。因此，在此工艺条件下温度梯度设置比较合理，生成的二氧化钼比较松散[14]。

2.2.2 氢气流量对二氧化钼板结的影响

(1)氢气流量对转炉二氧化钼结块的影响 取粒度、松装密度、钾含量指标基本相同的三氧化钼在温度、装舟量、推舟速度保持一致的条件下，仅改变氢气流量，来研究氢气流量与二氧化钼板结的关系如图 3 所示。从图 3 可知，当氢气流量较小时，在还原过程中物料易形成结块，随着氢气流量的增加，结块现象基本消失。分析原因：①较小的氢气流量，不能及时将反应产生的大量水蒸汽的时带走，在水蒸

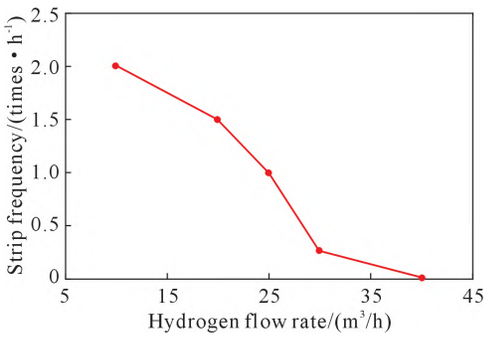

图 3 氢气流量与二氧化钼板结频率之间的关系
Fig.3 Relationship between hydrogen flow and MoO_2 agglomeration frequency

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

气等作用下物料慢慢粘结在一起形成结块；②较小的氢气流量，不能满足大量物料及时接触到氢气被还原，温度就会局部升高，当温度升到 MoO_3-MoO_2 系的共晶点(550～600 ℃)，物料易板结[15]。

(2)氢气流量对平四管还原炉二氧化钼结块的影响　根据前面温度对二氧化钼板结的影响，工艺温度的设置前三区温度梯度比较小，反应比较平稳，反应速率比较缓慢，反应过程尽量让温度漂移到五区，减少二氧化钼的板结。基于以上情况在确定了工艺的温度后，通过改变氢气流量，研究氢气流量对低温炉温度漂移的影响(表 6)。从表 6 中可以看出，随着氢气流量的增加，板结逐渐加重。一方面是由于氢气流量的增加，反应速度加快，前区局部温度升高导致物料板结；另一方面，由于氢气是逆行走向，过大的氢气流量很容易把后区高温的热量带到往前区低温区，使前区温度得以快速升高，反应速率加快，造成 MoO_2 板结严重。而氢气流量为 4 m^3/h 时，反应速率过慢，而且还原出来的 MoO_2 颜色发灰，底部有还原不透现象[16]。在氢气流量为 6 m^3/h 时整个反应过程速率比较平稳，物料还原的比较好，因此氢气流量为 6 m^3/h 时最为合适。

表6 氢气流量对二氧化钼板结的影响

Tab.6 Effect of hydrogen flow rate on MoO_2 agglomeration

氢气流量 /m^3/h		1 温区 /℃	2 温区 /℃	3 温区 /℃	4 温区 /℃	5 温区 /℃	板结情况
4	设定	330	340	420	510	600	无板结
	实际	330	340	420	520	630	
6	设定	330	340	420	510	580	轻微板结
	实际	330	340	420	500～520	600～620	
8	设定	330	340	420	510	600	严重
	实际	330	430	630	590	600	

3　二氧化钼板结的控制方法

3.1　工艺优化

(1)平四管炉工艺温度优化　原工艺温度设定为逐温区递增，后一温区比前一温区温度高50~100 ℃。因为反应过程为放热反应，3 温区和 4 温区实际温度比设定温度高 100 ℃左右，所生成的 MoO_2 有板结现象。新工艺中设定的 1 温区温度与 3 温区接近，并且 5 温区的实际温度比设定温度高 20 ℃，让前区反应缓慢，热量集中释放在后区，等后区温度升高时反应已接近尾声，所以生成的 MoO_2 无板结现象。

(2)设置合适的氢气流量　在 MoO_3-MoO_2 氢还原过程中，氢气流量越大，氢气露点越低，放出热量越多，局部温度有可能太高就会产生共融体，导致物料板结[17]。但是氢气流量太小了也不合适，特别是转炉流量太小了，产生的水蒸气不能及时排走，物料吸水会形成不同的结块，平四管炉流量太小会出现还原不透，因此氢气流量必须根据不同设备进行合理设置。

表7　平四管还原炉温度调整前后对比

Tab.7 Comparison before and after temperature adjustment of the flat four-tube reduction furnace

工艺名称	1 温区/℃	2 温区/℃	3 温区/℃	4 温区/℃	5 温区/℃
原工艺	300~340	350~440	460~560	500~600	530~640
调整后工艺	420~460	320~380	430~480	500~600	620~640

3.2　简单的设备改造

在设备加上湿氢装置。氢气纯度下降，使用水含量高氢含量低的氢气作为还原剂进行一段还原，有效的避免反应失控过热，使反应速度变缓，能消除局部集中放热造成的 MoO_2 板结问题。根据文献[18]三氧化钼的分解是通过生成中间气态迁移相来完成的，所以在其他条件不变的情况下，由于氢气露点越低，氢气中水蒸气含量越少，气体反应物在固体产物中的扩散速度就比较快，致使整个反应速率也过快，造成二氧化钼板结严重；随着露点的升高，氢气中水蒸气含量逐渐增加，气体反应物在固体产物中的扩散速度就比较缓慢，反应速率随之减缓，生产的二氧化钼也比较松散，因此通过加湿装置可以改善二氧化钼板结。

3.3　原料的优化选择

(1)对于原料三氧化钼的选择应粒度适当。钾含量适当，如果粒度偏小、钾含量低二氧化钼容易板结，后续钼粉的细小颗粒太多，成品率就会降低。

(2)三氧化钼形貌单颗粒分布较多，颗粒比较均匀，三氧化钼相对反应比较缓慢，生产的二氧化钼比较松散。

(3)在条件允许的情况，最好能够进行分级处理，根据产品规格可以选择合适的三氧化钼指标进行生产。

4　结论

(1)三氧化钼钾含量越低、粒度越小、细小颗粒越多，二氧化钼板结越严重；转炉和平四管还原炉工艺温度越高二氧化钼越容易板结。

(2)在 MoO_3-MoO_2 氢还原过程中，平四管还原炉氢气流量越大，温度越高，反应速率越快，反应放出的热量也越多，二氧化钼容易板结，因此氢气流量必须根据不同设备进行合理设置。

(3)通过简单的设备改造在设备加上湿氢装置减缓反应速率，设置合理的反应温度和氢气流量改

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

善二氧化钼板结。

(4)对原料进行优化选择,针对不同的产品规格和不同的设备选取合适的三氧化钼粒度和钾含量进行生产。

参考文献:

[1] 冯鹏发,孙军. 钼及钼合金粉末冶金技术研究现状与发展[J]. 中国钼业,2010, 34(3): 39-45.
FENG P F, SUN J. Progress and prospect of research and application of powder metallurgy processes of Mo and its alloys [J]. China Molybdenum Industry, 2010, 34(3): 39-45.

[2] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2002.
XIANG T G. Molybdenum-based metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2002.

[3] 安鹏飞,刘秋萍,曾毅,等. 一种钼粉溶解度检测方法的研究[J]. 铸造技术,2016, 37(7): 1543-1544.
AN P F, LIU Q P, ZENG Y, et al. Study on detection method of solubility of molybdenum powder[J]. Foundry Technology, 2016, 37(7): 1543-1544.

[4] 杜风娇,王路,余岳. 温度对氢气还原二氧化钼制备钼粉的影响[J]. 稀有金属,2020, 44(11): 30-33.
DU F J, WANG L, YU Y . Hydrogen reduction processes of MoO_2 to metal Mo with change of temperature[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44 (11): 84-90.

[5] RESSLER T, WIENOLD J, JENTOFT R E. Formation of bronzes during temperature-programmed reduction of MoO_2 with hydrogen-an in situ XRD and XAFS study[J]. Solid State Tonics, 2001, 141-142: 243-251.

[6] SŁOCZYŃSKI J . Kinetics and mechanism of molybdenum of molybdenum(Ⅵ) oxide reduction[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1995, 118(1): 84-92.

[7] 任宝江. 低钾钼粉的制备工艺优化研究[J]. 中国钼业,2011, 35(3): 36-39.
REN B J. Study on optimization of the preparation process for molybdenum powders with low concentration of potassium[J]. China Molybdenum Industry, 2011, 35(3): 36-39.

[8] 李晶, 左羽飞. 钼粉还原过程的形貌演变[J]. 稀有金属,2007 (S1): 73-76.
LI J, ZUO Y F. Evolvement of configuration in deoxidizing process of molybdenum powder[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007(S1): 73-76.

[9] 陈成,肖江涛,刘振华,等. 二氧化钼板结影响后续生产的研究[J]. 中国钼业,2017, 41(3): 56-60.
CHEN C, XIAO J T, LIU Z H, et al. Study on the influence of molybdenum dioxide. hardening on subsequent process[J]. China Molybdenum Industry, 2017, 41(3): 56-60.

[10] 杨银辉,翟传鑫 ,段素红. 稀土钼合金的制备与性能研究[J]. 铸造技术,2014, 35(1): 1444-1446.
YANG Y H, ZHAI C X, DUAN S H. Preparation and performance of rare earth molybdenum alloy[J]. Foundry Technology, 2014, 35 (7): 1444-1446.

[11] MAGLIA F, MILANESE C, ANSELMI TAMBURINI U, et al. Self-propagating high-temperature synthesis microalloying of MoO_2 with Nb and V[J]. Journal of Materials Research, 2003, 18: 1842-1848.

[12] 徐克钻. 钼的材料科学与工程[M]. 北京:冶金工业出版社,2014.
XUN K Z. Material science and engineering for molybdenum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014.

[13] 刘秋萍. MoO_3-MoO_2 氢还原过程中的速率控制[J]. 中国钨业,2012, 27(5): 25-28.
LIU Q P. Rate control of the MoO_3-MoO_2 in the hydrogen reduction process[J]. China Tungsten Industry, 2012, 27(5): 25-28.

[14] SCHULMEYER W V, ORTNER H M. Mechanism of the hydrogen reduction of molybdenum oxides. International Journal of Refractory Metals & Hard Material, 2002(20): 261-269.

[15] 赵宝华,朱琪,王琳,等. 钼及钼复合材料理论与实践[M]. 西安:西北工业大学出版社,2013.
ZHAO B H, ZHU Q, WANG L, et al. Theory and practice of molybdenum and molybdenum composites[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2013.

[16] 赵新瑞. 回转管炉生产二氧化钼板结成因分析及控制研究[J]. 中国钼业,2016, 40(1): 48-51.
ZHAO X R. Cause analysis and control study on agglomerate in the process of molybdenum dioxide production by rotary furnace [J]. China Molybdenum Industry, 2016, 40(1): 48-51.

[17] 安鹏飞, 刘秋萍, 白阳. 二氧化钼滴水料和板结消除方法研究[J]. 中国钨业,2017, 32(6): 56-59.
AN P F ,LIU Q P, BAI Y. Elimination methods for the dripping and hardened material for molybdenum oxide[J]. China Tungsten Industry, 2017, 32(6): 56-59.

[18] 魏勇,刘心宇,李毅夫,等. 钼还原过程相变化研究[J]. 稀有金属与硬质合金,1996(3): 13-18.
WEI Y, LIU X Y, LI Y F, et al. Study on phase transformation during the reduction of molybdenum[J]. Rare Meatls and Cemented Carbides, 1996(3): 13-18.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net