

钼业年评

1992~2010

李天恩 张文钲 阳建国 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

钼业年评 1992 ~ 2010

李天恩 张文钰 阳建国 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2011

内 容 简 介

本书介绍了从 1992 ~ 2010 年以来近 20 年间中国钼的储量、生产、消费和世界钼业的发展情况, 全书共 18 篇, 每篇文章里都包含了世界储量、产量、各国需求、价格趋势以及技术创新几大部分, 提供近 20 年来全球钼业发展的技术信息。

本书可为我国从事钼业工作的各级领导、生产一线的工程技术人员和技术工人、科研院所的研究人员参考阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

钼业年评 1992 ~ 2010 / 李天恩, 张文钲, 阳建国编著. —北京: 冶金工业出版社, 2011. 9

ISBN 978-7-5024-5638-2

I. ①钼… II. ①李… ②张… ③阳… III. ①钼—有色金属冶金—冶金工业—概况—中国—1992 ~ 2010 IV. ①F426. 32

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 137409 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcbbs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-5638-2

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 9 月第 1 版, 2011 年 9 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 12 印张; 286 千字; 180 页

46.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

钼是一种难熔金属，用作铸铁、合金钢和超合金的增强、增硬、增韧和抗耐火点的添加剂。与铬、镍、铌和钨等元素被称之为钢铁的维生素。

钼金属具有优异的导热、导电、性能低的热膨胀系数，高耐磨、抗氧化，用作熔炼玻璃的电极、金属熔炼坩埚，大型无缝管的热穿孔顶头、电光材料、喷涂材料和 X 射线靶材等。

钼基合金，如 T2M、T2C、钼铌合金等高温力学性能良好，用作高温工具，精密模具、无缝管顶头、电子管阴极支架、环、栅板热电偶等。

钼原子的 0 电子层不完全，从而使得钼给出电子的接受电子十分容易，拥有优异的催化活性，广泛用作各种催化剂。在催化剂中钼的地位日趋重要。钼基催化剂用作石油（轻质原油和重质原油）精制加氢、加氢脱氧、丙烷、异丁烷氨氧化生产丙烯腈、异丁烯腈、丙烷氧化生产丙烯酸、异丁烷氧化制备甲基丁烯酸，丁烷氧化生产马来酐，催化热解含碳气源如 CO、C₂H₄ 和 CH₄ 等生产碳纤维材料和单壁纳米碳管，煤的液化和气化，甲烷重整生产合成气，从合成气里生产乙醇，1-丁烯氧化脱氢生产，1，3-丁二烯（合成橡胶），氧化甲醇生产甲醛和含 NO_x 废气的净化等。

钼橙（又称钼红），钼黄、钼绿和钼白是无机颜料，它的色泽纯正、色彩美丽，耐热耐光，用作油墨、油漆、橡胶和塑料的颜料。新型钼彩黄色无机颜料和新型钼镉铈绿色颜料用于高档油墨和 ABS 树脂等。

二硫化钼是固体润滑剂，是各类润滑脂的减摩抗摩极压抗氧添加剂，广泛用于各类机械的润滑。油溶性有机钼，如，二乙基己基二硫代磷酸钼，二十三烷基二硫代氨基甲酸钼和三环钼等是内燃发动机和涡轮发动机润滑油的减摩抗摩极压和抗氧化添加剂，是节能、减排产品，在内燃发动机润滑油添加 500 ~ 700mg/kg 有机钼（以钼计算），可节省 4% ~ 8% 的燃油，延长发动机 20% ~ 40% 寿命。

八钼酸铵，α-三氧化钼和钼酸锌等用作阻燃抑烟剂，其抑烟效果由于传统

三氧化二锑等阻燃抑烟剂，广泛用于电子装置、电线和电缆等。

钼酸钠、钼酸锂、磷钼酸盐和硅钼酸盐是环境友好型缓蚀剂，它们用于工业冷却水、油井勘探与开采和油漆等，可有效地防止或减少钢铁、有色金属及其合金的腐蚀。

钼酸铵等是植物生长的微肥，用于豆科植物、牧草、花卉和某些果蔬等。钼是世界卫生组织确认的人体 14 种必需的微量元素。缺钼会引起病变，过量钼也有害。华瑞制药公司生产的瑞素每 100mg 含钼 $7.5\mu\text{g}$ ，硒 $3.75\mu\text{g}$ 。拜耳制药公司生产的 ONE A DAY 片剂，每 100mg 含钼 $10\mu\text{g}$ 、铬 $15\mu\text{g}$ ，锌 $25\mu\text{g}$ 。

近年来，研究人员又发现了钼的一些新用途，如用作 LCD（液晶显示屏），有机发光材料和传感器等，这些新应用引起了人们的极大关注。

钼在绿色经济领域的应用日趋重要，如 CIGS（硒化铜、硒化钼和硒化镓）太阳能电池板，在电池板底部涂上一层钼膜可促使光能更好地转为电能，将电能输送至电路上，并可延长太阳能发电的寿命，预计每发 $1\text{kMW}\cdot\text{h}$ 电能，需要 1.1t 钼。从藻类等生产、储存和运输生物燃料，需要新型钼不锈钢。核电站建设也要用含钼不锈钢。

改革开放 30 年来，我国的钼业取得长足发展，2008 年美国地质调查报告《2008 Minerals Yearbook Molybdenum》表明，我国钼资源储量为 330 万 t，基础储量为 830 万 t，储量居世界第一位，钼产量占全球钼产量的 30%，消费量也居世界第 10，十分明显中国的钼在全球举足轻重。

撰写本书的目的旨在为我国从事钼业工作的各级领导、工程技术人员和工人提供近 20 年来全球钼业发展的技术信息，为促进我国钼业可持续发展添砖加瓦。由于作者眼界不够宽阔，技术水平有限，书中不足在所难免，敬请广大读者批评赐教，并借此机会对本书出版给予支持的《中国钼业》编辑部致以谢意。

李天恩

2011 年 5 月

目 录

一、1992 年钼业年评	1
(一) 生产	1
(二) 选矿与冶炼	1
(三) 加工	2
(四) 钼化学品	4
二、1993 年钼业年评	7
(一) 生产与消费	7
(二) 新产品	8
(三) 催化剂	9
(四) 润滑剂添加剂	10
(五) 新技术和新工艺——选冶和加工	13
(六) 新设备	14
三、1994 年钼业年评	15
(一) 需求	15
(二) 供给	16
(三) 价格	17
(四) 研究与开发	17
四、1995 年钼业年评	25
(一) 需求	25
(二) 供给	25
(三) 价格	26
(四) 合金钢	27
(五) 不锈钢	27
(六) 工具钢	27
(七) 轧辊钢	28
(八) 金属钼和钼合金	28
(九) 催化剂	28

(十) 二硫化铝和有机铝	29
(十一) 消烟阻燃剂	31
(十二) 颜料	32
(十三) 缓蚀剂	32
(十四) 化妆品	33
(十五) 氮化铝、硅化铝和碳化铝	33
(十六) 选矿	34
(十七) 书刊评介	34
五、1996 年铝业年评	36
(一) 需求	36
(二) 供给	37
(三) 价格	38
(四) 合金钢	38
(五) 不锈钢	39
(六) 工具钢	39
(七) 铸铁铸钢	40
(八) 铝及其高温合金	40
(九) 高温陶瓷与陶瓷	40
(十) 催化剂	41
(十一) 润滑剂	42
(十二) 颜料	42
(十三) 缓蚀剂	42
(十四) 消烟阻燃剂	43
(十五) 钠钙玻璃	43
六、1997 年铝业年评	44
(一) 需求	44
(二) 供给	45
(三) 价格	47
(四) 低合金钢	48
(五) 不锈钢	48
(六) 工具钢	48
(七) 轧辊	49
(八) 铸钢铸铁	49
(九) 涂膜技术	49
(十) 催化技术	49

(十一) 润滑技术	50
(十二) 包核颜料与水下漆	50
(十三) 缓蚀剂	51
(十四) 镍氧电池	51
七、1998 年铝业年评	52
(一) 需求	52
(二) 供给	53
(三) 价格	53
(四) 新产品新技术新工艺	54
(五) 结语	59
八、1999 年铝业年评	60
(一) 需求	60
(二) 供给	61
(三) 价格	62
(四) 新产品新技术	62
九、2000 年铝业年评	69
(一) 需求	69
(二) 供给	70
(三) 价格	71
(四) 新产品新技术	71
十、2001 ~ 2002 年铝业年评	77
(一) 供给和需求	77
(二) 价格	79
(三) 新产品新技术	79
十一、2003 年铝业年评	88
(一) 铝供给与消费	88
(二) 价格	89
(三) 新产品新技术	90
十二、2004 年铝业年评	98
(一) 供给与消费	98
(二) 价格	100

(三) 新产品新技术·····	100
十三、2005 年铝业年评·····	108
(一) 供给与消费·····	108
(二) 价格·····	109
(三) 技术创新·····	110
十四、2006 年铝业年评·····	119
(一) 供给和消费·····	119
(二) 价格·····	120
(三) 技术创新·····	120
十五、2007 年铝业年评·····	127
(一) 供给和消费·····	127
(二) 价格·····	129
(三) 技术创新·····	129
十六、2008 年铝业年评·····	139
(一) 供给和消费·····	139
(二) 价格·····	140
(三) 技术创新·····	141
十七、2009 年铝业年评·····	150
(一) 供给与消费·····	150
(二) 价格·····	152
(三) 技术创新·····	153
十八、2010 年铝业年评·····	163
(一) 铝储量·····	163
(二) 供给与消费·····	164
(三) 价格·····	166
(四) 技术创新·····	167
参考文献·····	174

一、1992 年钼业年评

钼的应用向多极化方向发展是 1992 年钼业的特点，也可能是未来的发展趋向。

(一) 生产

1992 年我国约生产 32kt 钼精矿，含 14.4kt 钼，属历史最高水平。1991 年西方国家约生产 112kt 钼（据 Molybdenum, IMO, 1992）。美国产量居世界首位，智利居第二，加拿大居第三，中国居第四位。

美国 Amax 公司的亨德森钼矿产量为 15.9kt，克莱迈科斯钼矿产量为 13.6kt、宾厄姆铜钼矿产量为 7kt。中国金堆城钼业公司产量约为 13kt 钼精矿，含钼 5850t。生产特点是：

- (1) 就世界范围而言，钼的生产能力大于生产量；
- (2) 供应大于需求；
- (3) 价格稳中有降；
- (4) 副产品钼的产量超过原生钼矿的钼产量；
- (5) 实现现代化后的亨德森钼矿的生产成本最低，约 1.5 美元/磅钼（1 磅 = 0.454kg），比实现现代化前成本下降 50%。

由于铜钼分离的技术进步，副产品钼成本有望进一步下降。

(二) 选矿与冶炼

利波等人详尽地研究了各类表面活性剂、分散剂等对钼矿、铜钼矿磨碎的影响，指出表面活性剂，如 n-给体 NDR-1，1, 2-乙二胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 对钼矿磨碎有着良好作用，在磨矿时加极少量乙二胺，磨矿产物中 -0.071mm 产率提高 8% ~ 12%。明显地提高了磨矿能力，同时浮选回收率也有所提高。

美国留勃瑞佐尔公司推出一种新型捕收剂复体，复体由烷基磷酸盐、二硫代氨基甲酸盐、一硫代氨基甲酸盐组成。用这种新型捕收剂选别含 Cu 0.88%，Mo 0.05% 的铜钼矿石时，铜回收率从 91.4% 提高到 95%，钼回收率从 45.0% 提高到 52.7%。另一个特点是捕收剂耗量明显减少。

斯韦科夫提出一种铜、钼和黄铁矿矿石浮选法，该法的实质是将磨细的矿浆加石灰后，在 60 ~ 70℃ 下加热搅拌 8 ~ 12min，而后加 T-80、煤油、水玻璃气搅拌 8 ~ 12min，用黄药浮选铜钼混合精矿，明显增强了对黄铁矿的抑制作用，改善铜钼的浮选。

阿利夫巴娃等人推出一种预处理浮选铜钼矿石法，加硫化钠进行流体动力碰撞，浮选得铜精矿与钼精矿，明显降低了硫化钠的用量。

鲍格达诺夫在第十七届国际选矿会议上提出在铜-钼分离时,使用阻氧化剂,降低了硫化钠耗量 40% ~ 45%。

莱用亚硫酸氢盐与苛性淀粉在 pH 值为 5.2 ~ 6.2 时分离铜钼矿石并获得良好的结果。美国一公司推荐用臭氧作氧化剂来抑制辉钼矿以外的硫化矿物,无任何药剂污染。

崔琳等人研究了辉钼矿、石墨和滑石的结晶化学与可选性的关系。吕建业等人研究了辉钼矿表面特性及其可浮性,指出,辉钼矿的棱面比决定着辉钼矿的可浮性,棱面比与捕收剂用量有一定关系。

斯托科娃研制一种从海瘤中回收钼的方法,用 $\text{NH}_4\text{OH}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浸出海瘤,浸出液含 Mo 29.6mg/L, Ni 88.4mg/L, Cu 27.27mg/L, NH_3 90g/L、 CO_2 65g/L,用 Ostion AT 和 Ostion AD 离子交换 (OH 型),用 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 或 $\text{NaOH}-\text{NaCl}$ 解吸回收钼,回收率不小于 80%。

卡列良诺夫等人研制出一种用硝酸浸出钼矿石和钼精矿,用离子交换树脂萃取钼,硝酸浸出渣,用氢氧化铵浸出得钼酸铵的方法。这种方法提高了钼回收率,降低了药剂消耗、缩短了处理时间,氨浸渣用管式重选设备选别得到一部低密度粒级产物 (密度为 $0.34 \sim 0.39\text{g}/\text{cm}^3$) 和高密度粒级产物 (密度为 $1.51 \sim 1.99\text{g}/\text{cm}^3$),后者给至浮选处理。

(三) 加工

波亚科娃推出一种制取钼、钨粉的新方法,该法包括将氧化钼或氧化钨首先熔于熔融脉中,随后在不存在空气下,热分解得金属钼或金属钨,再将得到的钼粉或钨粉水洗除去钠、钾等杂质。另一方法为将氧化钼与氧化钨溶解在煮沸的甲酰胺 (HCONH_2) 中,然后在不存在空气下热分解为金属钼或金属钨,再将得到的粉末用水洗涤除去钠、钾等杂质。与传统方法比较这两种方法简单得多。

苏等人用 14kW 双触点等离子反射炉首次炼出 $0.03 \sim 0.1\mu\text{m}$ 全部呈球形的钼粉或钨粉。

美国克莱马克斯公司特种金属公司推出一系列纯钼粉、钼球团和压块。其各等级的化学组成见表 1-1。

表 1-1 克莱马克斯公司部分钼产品化学组成 (质量分数/%)

组分	WMP-3 钼粉	OMP-6 钼粉最大	典型	MMP-6 钼粉最大	典型	PMPT-1 球团最大	典型	OMPP-6 球团最大	典型	WMPS-4 压块
Al	—	0.004	0.002	0.001	<0.01	0.010	0.002	0.010	0.002	
Ca	—	0.004	0.001	0.003	<0.01	0.010	0.001	0.010	0.001	
Cr	0.05 最大	0.008	0.001	0.005	0.01	0.010	0.003	0.010	0.003	0.03 最大
Cu	—	0.002	<0.001	0.001	<0.001	0.005	0.003	0.005	0.001	
Fe	0.10 最大	0.010	0.009	0.005	0.003	0.003	0.010	0.003	0.010	0.08 最大
Pb	—	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	

续表 1-1

组分	WMP-3 钼粉	OMP-6 钼粉最大	典型	MMP-6 钼粉最大	典型	PMPT-1 球团最大	典型	OMPP-6 球团最大	典型	WMPS-4 压块
Mg	—	0.002	0.001	0.001	<0.001	0.010	0.001	0.010	0.001	
Mn	—	0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	
Ni	0.05 最大	0.004	<0.001	0.001	<0.001	0.030	0.001	0.030	0.001	0.03 最大
Si	0.05 最大	0.025	0.012	0.003	0.002	0.030	0.012	0.030	0.012	0.05 最大
Sn	—	0.008	0.003	0.003	0.001	0.005	0.003	0.005	0.003	
Ti	—	0.002	<0.001	0.002	<0.002	—	—	—	—	
C	—	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.001	0.005	0.001	
O	0.2 最大	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05 最大
Mo	99.5 最小		99.8 最小		96.95 最小		99.8 最小		99.8 最小	99.7 最小

各国冶炼公司和厂家冶炼出许多新型钼合金钢，如热锻模钢，其典型成分为 C 0.38%，Si 0.30%，Mn 0.75%，Cr 2.6%，Mo 2.25%，V 0.9%，余量铁；LESCALLOY BG42 VIM-VAR（高性能轴承钢，典型成分：C 1.15%，Si 0.3%，Mn 0.50%，Cr 14.5%，Mo 4.0%，V 1.20%，余量铁）；HAYNES 242 ALLOY [时效硬化镍基合金，典型成分：Co 2.5%，Fe 2%，Mn 0.8%，Si 0.8%，Al 0.5%，C 0.03%，B 0.006%，Cu 0.5%以上（最大），Cr 8.0%，Mo 25.0%，余量镍]。INCOALLOY 25-6 Mo（耐蚀合金，典型组分：Ni 24.0% ~ 26.0%，Cr 19.0% ~ 21.0%，Mo 6.0% ~ 7.0%，Cu 0.5% ~ 1.5%，N 0.15% ~ 0.25%，C 0.02% 最大、Mn 2.0% 最大、P 0.03% 最大、S 0.01% 最大、Si 0.5% 最大、余量铁）。ARC-CAST LOW CARBON Molybdenum（美国 Climax 公司生产电极用 C 0.01% 最大、Fe 0.008% 最大、Ni 0.002% 最大、Si 0.008% 最大、O 0.005% 最大、N 0.002% 最大、Mo 99.97% 最小）。VANADIS4 粉末冶金冷加工工具钢（典型组分：C 1.5%，Si 1.0%，Mn 0.4%，Cr 8.0%，Mo 1.5%，V 4.0%，余量铁）。DYNAFLEX VAC-ARC（超高强度钢，Latrobe 钢铁公司，典型组分：C 0.4%，Si 0.9%，Mn 0.3%，Cr 5.0%，Mo 1.3%，V 0.5%，余量 Fe）。还有 HAYNES HR-120ALLOY，NIMONIC ALLOY115，EXTENDO-DIE HOT WORK DIESTELL，SOLAR TOOL STEEL，LESCALLOY 158Mo VIM-VAR，ALLVAC RENE41，MP35N ALLOY（典型组分：Ni 35%，Co 35%，Cr 20%，Mo 10%），ELMAX，ASP23（粉末冶金工具钢）、ALLVAC8A1-1Mo-1V（钛合金）等。

马智达公司推出一种新型磁头，将 1.2% ~ 1.8%（质量分数） Si_3N_4 分散在 Ni-Fe-Mo 合金中就得到一种磁头材料，这种磁性材料显示很高的饱和磁化率和很低的矫顽力。

托雅洛发明一种热化学处理耐磨钢件制造法，将 3% ~ 8% $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 附加到 NaOCN 溶液中，钢件于上述溶液淬火后，钢件表面的耐磨性明显提高，显微粗度下降，十分光滑。

塔西巴那研制一种铝涂层钢件，将钢件在含 0.5% ~ 40% 钼酸铵、30 ~ 170mg/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 或 50 ~ 200mg/L CuSO_4 溶液浸涂后，经干燥得到一种耐磨、耐蚀钢件。杰洛科研

制一种氧化物涂层镀钢片, 该钢片显示良好的压实可成形性和良好的可焊性, 这种氧化物混合物含 ZnO $45\text{mg}/\text{m}^2$, MnO_2 $23\text{mg}/\text{m}^2$, H_2SO_4 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 和 MoO_3 $6\text{mg}/\text{m}^2$ 。

(四) 钼化学品

1. 钼催化剂

钼是过渡金属, 它与非过渡金属间最重要的区别在于它具有与一个以上碳原子成键的能力, 这是由过渡金属的价键层中存在对称性的 d 轨道引起的, 因而能形成各种不同的络合物。

钼化合物的十分不寻常的特性和络合特性使其变得在许多领域的应用日趋广泛。通常许多钼化合物可有效地代替有毒的铅、铬和锑化合物。因此有人认为钼的应用向多极化发展, 即一方面在钼合金方面发展, 一方面在钼化学制品方面发展, 到 1991 年钼化学制品需求量占总需求量的 12% (发达资本主义国家), 即相当消耗钼 10.32kt, 而 10 年前化学制品消耗钼占钼总消耗量的 8%。

钼催化剂的研制与应用是当前钼业领域开发的热点。1991 ~ 1992 年钼化合物与钴、镍、磷、贵金属合用制成的催化剂具有催化多样性、催化选择性、高产率和耐毒性。从 1985 ~ 1992 年日本钼催化剂的用量平均以 5% 的速度增长。

钼催化剂最重要也是最大的用户是石油脱硫、石油化学制品生产和煤液化。另一种领域是减少硫的排放, 也用于石油加工方面在硫敏感的催化剂上重整。

钼催化剂的另一个应用是用选择氧化法生产重要的中间产品, 如丙烯酸 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 和甲醛 HCHO 丙烯酸和甲醛用于生产合成纤维和橡胶。

海因尔曼等人推出许多种石油脱硫加氢催化剂制法, 将 P 、 Co 、 Mo 分散于孔状载体上, 三者的每 100g 比例为 $(2 \sim 28\text{mmol}) : (60 \sim 133\text{mmol}) : (132 \sim 208\text{mmol})$, 煅烧呈 P_2O_5 , CoO 和 MoO_3 , 催化剂的比表面为 $100\text{m}^2/\text{g}$, 孔容积为 $0.23 \sim 1.3\text{mL}/\text{g}$, 经硫化后使用。

蒙特罗推出一种脱油石蜡加氢催化剂, 该处理过程包括: (1) 将脱油石蜡在含 Mo 7%, Ni 2.1%, P 1.4% 的比表面加 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的脱金属催化剂上处理; (2) 在比表面为 $167\text{m}^2/\text{g}$, 含 Mg 14%, Ni 3.3%, P 3% 在 Al_2O_3 载体上加氢, 氢分压 $126\text{kg}/\text{cm}^2$, 335°C , 空间流动 0.35h, 加氢容积比 200:1。这种催化剂十分有效。

费拉提出一种新型加氢催化剂制法。将含 Mo $210\text{g}/\text{L}$ (钼酸铵)、 $56\text{g}/\text{L}$ (硝酸镍) 溶液以线速度 $2.5\text{cm}/\text{s}$ 下在经挤压的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 床 (圆柱形, 直径 1.59mm , 孔度 $0.67\text{cm}^3/\text{g}$, 表面积 $250\text{m}^2/\text{g}$) 循环 9min, 将浸渍的材料迅速取出, 在 200°C 下干燥, 在 520°C 煅烧 1h, 得出含 Mo 11.2%, Ni 3.0%, 孔率 $0.55\text{cm}^3/\text{g}$, 表面积为 $210\text{m}^2/\text{g}$ 的钼镍催化剂。

湖北化学研究所研制的球形耐硫变换钼钴催化剂新产品消耗量占全国小化肥用户的大半, 以生产钼钴催化剂为龙头的该所年创收 700 多万元, 社会效益 1.5 亿元。

许多学者研究了 $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 用 K_2CO_3 浸渍的 $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-Mo}/\text{MgO}$, $\text{Ru-Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H-Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 等广泛用于煤液化的催化剂。如, 林等人研究了氨对喹啉加氢脱氮时萘和丁苯加氢的影响。在 $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 在

360℃, 6.9MPa (氢总压) 进行喹啉加氢脱氮时, 提高氢的浓度, 有利于喹啉加氢, 对煤的液化有重要作用。

肖芬苏等人发现将钨盐浸渍在 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂上 (钨盐作第二级促进剂) 制成的 Ru-Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂在将噻吩脱硫氢处理为碳氢化合物时转传统的 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂显示更高的活性。对 Ru-Co-Mo/Al₂O₃ 的红外光谱分析揭示, 在 Ru-Co-Mo/Al₂O₃ 上, CO 和 NO 的强度明显提高, 红移消失 (与 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂比较)。

韦索特斯基研究了各种钠沸石, 如 Y, M, 高-SiO₂, 超高 SiO₂, 硅酸盐、硅铝酸盐对 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂噻吩脱硫加氢活性的影响, 含高 SiO₂ 和超高 SiO₂ 的催化剂氢解、氢化和裂化活性最高。

罗金诺娃等人发明一种制备油加氢催化剂的制法。为了提高 Ni-Mo/Al₂O₃ 的催化活性, 新制成的催化剂含 F 0.2% ~ 0.6%, MoO₃ 10% ~ 16%, NiO₂ 3% ~ 6%, Sn 0.2% ~ 0.6%, 其余为 Al₂O₃。

托米娜等人发明另一种制法包括先沉淀氢氧化铝, 用无机酸胶溶; 然后用铵盐蒸发、加钼化合物、挤压、干燥、燃烧; 用硝酸镍或硝酸钴浸渍得到载体, 干燥、煅烧; 用 HNO₃ 作无机酸、蒸发后加钼化合物, 活化性能高。

雅科夫用 MoCl₅-GeCl₄ 催化向日葵油、大豆油、红花油或菜油与 3-乙烯、5-癸烯或 7-十四烯反应来生产新的饱和或不饱和脂肪酸。

钼酸铋是生产丙烯腈的重要催化剂。最近日本一公司用钼酸钡催化剂处理柴油发动机排放的废气, 这种以钼酸钡 (由仲钼酸铵与氯化钡反应制取)、钨酸钡 (由偏钨酸铵与 (AcO)Ba 反应制取) 和含 Pt, Rh 的 Al₂O₃ 粉负载整体的堇青石泡沫体上, 烘干、煅烧得到催化剂, 这种催化剂可将柴油发动机废气中的 SO₂ 完全转化为 SO₃。

一种由碱土金属硫酸盐或 (NH₄)₂SO₄ 与三氧化钼组成的催化剂可将废气中的 H₂S 转化为 SO₂。

2. 润滑剂及其添加剂

斯帕温斯等人叙述了溅射二硫化钼的润滑作用、原理、作业和限制。极薄的溅射二硫化钼显示优异的摩擦性能, 具有超低的摩擦系数, 摩擦系数为 0.01, 磨损寿命为百万次循环。溅射的条件十分重要, 膜的黏着要足够, 结构和组分要适当。

美国灯塔制造公司研制出一种军用二硫化钼润滑剂与保护剂。该润滑剂由下列配方组成: (1) 微细分散的二硫化钼含 0.01% ~ 20%; (2) 二水钼酸钠 0.01% ~ 5%; (3) 挥发性有机溶剂 75% ~ 99.9%, 即 1, 1, 1-三氯乙烷 CH₃CCl₃。这种润滑剂特别适于手枪撞针表面的防蚀与润滑。布斯拉耶夫推出一种摩擦接头润滑剂, 该剂为 67% ~ 94% 二硫化钼和 6% ~ 33% 硫化铜。

哈林娜推出一种抗磨树脂配方, 其组成为环氧树脂 100 份、二硫化钼 9 ~ 11 份、石墨 30 ~ 40 份, 单苯胺乙基二乙烯三胺交联剂 19.9 ~ 25.1 份、钛酸锆、锆酸铅 350 ~ 500 份、高分散硅胶 5 ~ 15 份, 这种树脂用作抗磨涂层。

3. 油溶性钼硫络合物

油溶性钼硫络合物, 如二烷基二硫代磷酸钼 (MoDTP) 和二烷基二硫代氨基甲酸钼 (MoDTC) 等的研究不断进展。这两种有机钼化合物主要用来减少汽车发动机的摩擦和磨损, 防止发动机油不氧化。

南一郎、来山尚之等评价了硫型二烷基二硫代磷酸钼 (S-MoDTP) 的合成和减摩作用。其合成方法是将钼酸钠与硫化氢作用生成硫代钼酸钠再与酸性二丙基二硫代磷酸反应。这种硫型二丙基二硫代磷酸钼与传统的 MoDTP 比较, 减摩作用无多大差异, 但承载能力明显增强。

魏德等人研究了发动机油中某些添加剂对油溶性有机钼络合物的减摩、抗磨性能的影响, 发现磺酸钙分散剂对 MoDTP, MoDTC 的减摩、抗磨作用明显有益, 也降低了 MoDTP, MoDTC 减摩、抗磨的诱导时间, 磺酸钙与二烷基二硫代磷酸钼或二烷基二硫代氨基甲酸钼复配的协同效应与直摩擦面上形成富钼、富硫薄膜有关。

美国著名的埃克森研究与工程公司的研究人员最近研制一种新型二硫代羧酸硫化钼配位体的制法, 将三价钼化合物与 1, 1-二硫代羧酸盐反应形成二硫代羧酸硫化钼 $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{L}_6$, 式中, L 为 1, 1-二硫代羧酸配位体。最好是将三价钼化合物溶解在有机溶剂中和溶液中, 在 2 ~ 250℃ 之间反应 (低于溶剂的沸点) 一定时间即可得出产品。

4. 消烟阻燃剂

钼化合物可使 PVC (Polyvinyl Chloride) 在降解过程中尽可能发生交联, 而不环化成苯类衍生物, 从而可抑制 PVC (聚氯乙烯) 在降解过程中发烟和阻燃。

国防科技大学的毛友安等人用裂解气相色谱法研究了聚氯乙烯的抑烟阻燃问题。向聚氯乙烯中添氧化钼 (如 PVC 100 份、DNOP 70 份、硬脂酸铅 3 份、三氧化钼 3 份 三氧化二锑 3 份), 明显地抑制了 PVC 的发烟。这是因为 PVC 在燃烧过程中, 首先脱去氯化氢生成顺式或与反式共轭多烯、顺式多烯碳键断裂, 环化生成苯及其衍生物, 最后缩聚成石墨化的炭粒子, 即黑色烟尘粒子, 而反式多烯发生交联, 最后生成固体焦炭而不是烟尘, 加入氧化钼、氧化锑后反式多烯明显发生交联。

巴多尔发明一种新型消烟阻燃剂, 该聚氯乙烯含消烟阻燃剂的配方是, 除大量的聚氯乙烯外, 含 80 份 50 μm 下的滑石或硅灰石或云母或长石或碱土金属硫酸盐或碱金属硅酸铝或碱金属碳酸盐或硫酸锌或上述化合物的混合物; 1 ~ 8 份无机锌化合物; 1 ~ 6 份的无机镁化合物 (氧化镁除外), 0.7 ~ 7 份的无机钼化合物, 其粒度均应低于 20 μm 。例如不含氧化钼的聚氯乙烯加热至 188 ~ 193℃ 时总释烟量为 22.47phr/cm²。加入 2 μm 的工业三氧化钼 0.41 份 (94 份 PVC), 加热至 188 ~ 193℃ 时总释放烟量为 7.89phr/cm²。

可作为 PVC 消烟阻燃剂的钼化合物还有 α -八钼酸铵 (美国 Climax 公司制)、钼酸三聚氰酰胺和钼酸钠等。

二、1993 年钼业年评

(一) 生产与消费

1993 年国内约生产钼精矿 14.85kt。最大的生产厂家依然是中国金堆城钼业公司。该公司约生产钼 6300t。朝阳新华钼矿，入选品位较高（一般为 0.4% ~ 0.6%），生产成本最低，约 8000 元/t 45% 钼精矿。1992 年世界共生产钼约 83.9kt。美国依旧是最大的钼生产国，产钼约 45.4kt。1993 年预计美国产钼约 40kt，产值约 2.03 亿美元。经过 1991 年现代化后美国亨德森钼矿产的钼精矿成本为每磅（1 磅 = 0.454kg）钼约 1.5 美元。

智利的钼精矿产自 4 个大型铜钼矿，1992 年的产量为 14.5kt，与 1991 年产量持平，最大生产厂家为丘基卡马达，该矿入选矿石含铜 0.68%，钼 0.03%，1992 年约生产 10kt 钼，生产成本属世界最低，仅 0.75 美元/磅钼。

1993 年国内约消耗 6500t 钼，主要在钢铁部门。一个值得注意的动向是，1993 年约消耗钼钴、钼镍催化剂达 2000t，其主要消耗在化肥工业。1992 年西方国家约消费钼 81.7kt，其中美国消费约 23kt，西欧 32.6kt，日本 14.5kt，其他国家约 9kt，向东欧、独联体国家出口 2.3kt。日本钼需求下降最多，西欧也下降，美国是唯一需求增长的国家。

1. 生产特点

就世界范围而言，生产能力继续大于生产量，如，美国亨德森钼矿生产能力 4000 万磅，1992 年生产 3300 万磅，该矿入选品位高（0.26% ~ 0.3% Mo），生产成本低，但由于市场疲软，不得不控制其生产能力。克莱马克斯矿山的生产能力为 1500 万磅，1992 年全年关闭。

副产钼的产量占钼总产量的比例趋于增长。如 1990 年副产钼产量占总产量的 51.9%，1991 年为 59.9%。副产品钼产量受铜生产的控制，而不受钼市场的控制。1992 年世界铜产量为 11000kt，铜价位 1.0 美元/磅，多数铜矿有利可图，且世界铜需求增长率约为 1.9%（到 2006 年），生产增长率为 1.4%。预计这种趋势在今年内不会发生大的变化。

钼价疲软，1992 年国际市场氧化钼平均价为 2.17 美元/磅，是 20 年来的最低点。钼价疲软与资本投资周期和钼合金钢的生产有关。J. B. Hartland 分析说，钢需求增长率的极限值约为实际非住宅固定资产投资增长率的 2% ~ 3%。

1988 ~ 1990 年，经济合作组织国家每年固定资产投资增长约 7%，而 1991 ~ 1992 年下降至 1% ~ 2%，粗钢产量 1988 ~ 1989 年明显增长，而 1991 ~ 1992 年则有所下降。

2. 消费特点

尽管铝化学制品占铝总消费量的比例与铝在钢铁工业部分的消耗比例比较是个小头,但从 1980 年至今,铝化学制品的消费比例略有增长,其比例已从 1987 年的 8% 上升到 1993 年的 14%。这与铝的精细化工产品(如铝催化剂、润滑剂、颜料、陶瓷等)生产有关,铝的许多精细化工产品专用性强,功能性强,技术密集,附加值高,经济效益好。特别是铝的许多化学制品环境效益好,将给世界化学工业带来美好的未来。

(二) 新产品

近年来,国内外许多公司的科研人员研制开发出许多铝的新产品,某些产品属专利产品。

1. 合金钢和铝合金

尽管铝在钢铁中的应用相对有所下降,但钢铁工业仍是铝的最大用户。美国的含铝钢品种最多,应用最广,新的铝钢不断出现。其中主要有: MnCrMoV 钢,它能提高石油化工设备、煤气化设备在湿法作业和高压下作业时的抗腐蚀性能。新型 CCrMo 钢轨比标准的钢轨使用寿命延长了 1 倍多。

在众多的新铝钢中以含铝不锈钢为最多,如 ESCOLOY45D (高强度、高耐蚀双相不锈钢),它是美国 ESCO 公司 1993 年研制的。主要用于化工厂、石油化工厂、食品厂、化肥厂和三废处理厂的泵、阀、闸、搅拌器、离心机和扣锁等。另一种含铝不锈钢是 AVES-TA2205,它是一种铁素体奥氏体低碳不锈钢,主要用于天然气、石油生产的热交换器、管路、管材、压力容器等。它是由美国 Avesta Sheffield 公司研制的。还有 DURCOMET100E,它也是双相不锈钢,应用 30℃ 下的酸性水和石灰浆, 66℃ 下的 1.5% ~ 5% H_2SO_4 + 20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体溶液。60℃ 下的玉米糖浆, 145℃ 下的 NaCl、 CaCl_2 溶液, 50℃ 下的 NaClO_3 (46%) 溶液等。该产品是由美国 Duriron 有限公司研制的。

2. 新型铝合金

1993 年新研制出许多新型铝合金,扩大了铝合金的应用范围,其中主要有新型 WTiZnCMo 合金,其高温强度可与铬合金相媲美。含高铝的镍基合金 625,大大提高了舰船的海水处理管线,泵和阀门的耐蚀能力。DELORON-6PM 也是一种含高铝的镍基合金,主要用作主轴、凸轮、玻璃熔模、泵活塞、阀、密封件和拉钩等。它是由美国 Deloro Stellite 公司生产的。HASTELLOYG-50 铝合金, TIMETAL21S 是一种 Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Si 介稳定 B-钛基合金,主要用作发动机结构材料、整流器、闸阀、酸性油井和气井的下流管道设备、电镀夹具等。它是由美国 TIMET 公司研制的。还有改进的 Co-Cr-Mo 钴基合金,含 Cr 26%, Ni 9%, Mo 5%, Fe 3%, W 2%, C 0.06%, N 0.08%, Si 0.3%, Mn 0.8%, 其余是钴,用于化肥厂的搅拌器、三废处理的过滤网、冲击板等,是由美国 Haynes 国际公司研制的。