

β型四钼酸铵的制备及结晶过程

吴争平,尹周澜,陈启元,张平民

(中南大学 化学化工学院,湖南 长沙 410083)

摘要:研究了用晶种生长法制备β型四钼酸铵的方法.其制备分2步进行:首先用酸沉法制备四钼酸铵;再以酸沉法制得的四钼酸铵为原料,氨浸后用晶种法制备β型四钼酸铵,其包含2个相关过程(一是晶核的生成过程,控制pH值为1.2;二是晶核的长大过程,控制pH值为2~3).对2种结晶进行差热及热重分析,结果表明用酸沉法制得的为α型四钼酸铵,用晶种法制得的晶体为β型四钼酸铵.用晶种法制得的结晶的晶体形貌与用酸沉法制得结晶的晶体形貌相比,颗粒较大且均匀.对四钼酸铵的结晶过程进行了热力学分析和动力学分析,说明结晶反应自发进行的趋势很强,速度也较快.此外,初步探讨了四钼酸铵结晶过程机理和晶型的控制,阐明了晶体生长速度的大小对实际晶体的影响.

关键词:四钼酸铵;结晶;热力学分析;动力学分析

中图分类号: O642.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2001)02-0135-04

工业生产金属钼一般以外购的钼酸铵为原料,钼酸铵品质的优劣与钼制品如钼坯条和钼丝的结构和性能好坏有直接的关系^[1,2].而用酸沉结晶法生产的四钼酸铵,由于酸沉过程进行得很快,从晶核出现到完全结晶,仅需10 min左右,操作过程很难控制,主要为α型和β型的混合物.α型四钼酸铵晶粒粗细不均,热稳定性差,以其为原料生产的钼条合格率较低,一般只有70%;β型四钼酸铵是一种理想晶型,晶粒粗大均匀,热稳定性好,而且热演变过程中不生成中间化合物,还原成的钼粉有良好的加工性能^[2,3].β型四钼酸铵的制备有几种方法,一般在水溶液中进行^[4].目前国内四钼酸铵的主要生产厂家的产品大多是以α型为主的几种晶型的混合物,因此,研究四钼酸铵特别是β型四钼酸铵的结晶过程,对四钼酸铵的工业生产和钼的同多酸的理论研究都有实际的意义.为此,作者研究了酸沉结晶法制得的四钼酸铵经氨浸后,再用晶种生长法制得晶型理想的β型四钼酸铵,对结晶过程进行了热力学和动力学分析,并探讨了其结晶过程机理.

1 实验

1.1 仪器、试剂及分析方法

用配有 Nikon 数字相机的 Nikon SMZ-U 体式显

微镜观测晶体形貌;采用 Du Pont 9900 差热分析仪进行差热及热重分析.使用美国 Orion 公司生产的奥立龙 868 型酸度计控制酸沉结晶的终点;采用钼酸铅重量分析方法进行化学定量分析^[5].试剂均为分析纯试剂.

1.2 β型四钼酸铵制备方法

β型四钼酸铵的制备分2步进行:首先用酸沉法制备四钼酸铵;再以酸沉法制得的四钼酸铵为原料,氨浸后用晶种法制备β型四钼酸铵.

1.2.1 用酸沉法制备四钼酸铵

将市售分析纯仲钼酸铵溶于水中配制成一定浓度的仲钼酸铵溶液.取一定量配好的仲钼酸铵溶液,控制pH值为9左右.加入HNO₃(V(HNO₃):V(H₂O)=1:4)至pH=2.0~2.5,反应20 min,过滤,在红外灯下远距离烘干(60~70℃)2~4 h.

1.2.2 用晶种法制备β型四钼酸铵

取一定量用酸沉法制得的四钼酸铵固体,用氨水(V(NH₃·H₂O):V(H₂O)=1:2)溶解至溶液澄清,分成2份.一份加HNO₃(V(HNO₃):V(H₂O)=1:4)至pH=1.2;另一份加HNO₃(V(HNO₃):V(H₂O)=1:4)至pH=3.4.然后将第2份逐步加入第1份溶液中,控制最终pH值为2.3左右,温度控制在(55±1)℃左右,反应15 min.过滤,在红外灯下远距离烘干(60~70℃)2~4 h.

收稿日期:2000-09-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59934080)

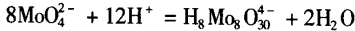
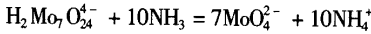
作者简介:吴争平(1971-),女,湖南长沙人,中南大学讲师,硕士,从事化学热力学及量子化学研究.

2 结果分析与讨论

2.1 四钼酸铵制备原理

文献[6]认为, pH 大于 4 或 5 时, Mo(VI) 以 MoO_4^{2-} 形式存在, 随着 pH 值降低, 则生成各种钼的同多酸聚合物. 文献[7]指出, 当钼酸盐被酸化, pH 为 4.0~5.0 时, Mo(VI) 以 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 形式存在, pH 为 4.0~2.5 时, 以 $\text{HM}_6\text{O}_{24}^{5-}$ 形式存在, pH 为 2.5~1.5 时, 以 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 形式存在. 理论上, 四钼酸铵的制备经过酸碱反应、缩水、相变 3 个过程.

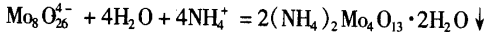
a. 酸碱反应方程式:



b. 缩水过程反应式:



c. 相变过程反应式:



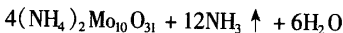
一般地, 无机盐从溶液中结晶的基本原理是: 一、要形成过饱和溶液; 二、要避免非均匀成核. 因为四钼酸铵属难溶物质, 溶解度较低, 所以过饱和条件是容易控制的. 而要避免非均匀成核, 可采用的办法是引入晶种, 并尽量减少杂质引起的非均匀成核率, 作者用晶种法制备四钼酸铵就考虑了这一点.

2.2 四钼酸铵的化学定量分析

采用钼酸铅重量分析法, 测得由酸沉法制备的四钼酸铵中钼元素的质量分数为 56.68%, 由晶种法制备的 β 型四钼酸铵中钼元素的质量分数为 58.26%, 均与理论值 61.12% 较为接近.

2.3 热重及差热分析

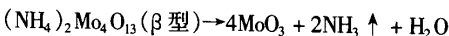
不同晶型的四钼酸铵有不同的热演变过程, α 型四钼酸铵和 β 型四钼酸铵的热演变过程存在明显的差异^[8]. α 型四钼酸铵在 262~277 °C 时, 反应生成十钼酸铵, 反应式如下:



在 334~366 °C 时, 十钼酸铵分解生成三氧化钼, 反应式如下:



β 型四钼酸铵在 325~358 °C 时直接分解为三氧化钼:



从上述反应可看出, α 型四钼酸铵热演变过程中有中间产物十钼酸铵生成, β 型四钼酸铵则不生成中间产物, 有利于还原.

用 Du Pont 9900 差热分析仪, 升温速度为 5 °C/min, 分别对 2 种结晶进行差热及热重分析, 验证两者的热演变过程, 结果见图 1 和图 2.

从图 1 可看出, 酸沉法制得的四钼酸铵(1 号样品)的热重曲线有 2 个失重平台, 差热曲线也有 2 个吸热峰, 说明 1 号样品以 α 型四钼酸铵为主. 从图 2 可看出, 晶种法制得的四钼酸铵(2 号样品)的热重曲线有 1 个失重曲线, 差热曲线也有 1 个吸热峰, 说明 2 号样品主要为 β 型.

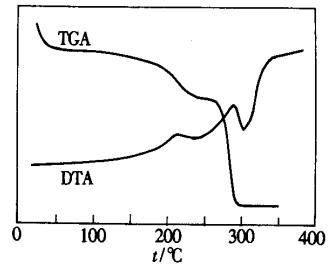


图 1 1 号样品的热重及差热分析曲线

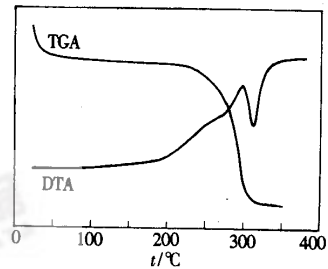


图 2 2 号样品的热重及差热分析曲线

2.4 结晶过程的晶体形貌

选取结晶过程中的各主要阶段, 在相同放大倍数下, 用 Nikon SMZ-U 型显微镜拍摄各个阶段的结晶形貌. 图 3 为用酸沉法制得的四钼酸铵的晶体形貌, 可以看出其晶粒粗细不均, 与图 6 中的晶体相比明显较小. 图 4~6 分别为用晶种法制备 β 型四钼酸铵过程中几个阶段: 图 4 表明, 当 pH=1.2 且刚出现浑浊时, 此时有细须状的晶核出现; 图 5 表明, 当 pH=1.2 且反应体系呈现溶胶状态时, 此时细须状的晶核逐渐长大, 形成微晶, 获得颗粒微小的晶种. 图 4 和图 5 的区别在于, 图 4 中完全没有微晶出现, 而图 5 中除了有部分细须状的晶核外, 出现了大量非常细

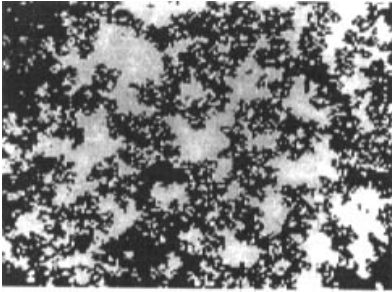


图3 1号样品的晶体形貌

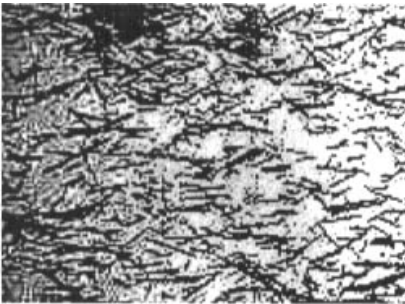


图4 晶种法结晶过程中晶核出现时的形貌



图5 晶种法结晶过程中体系呈胶状时的形貌

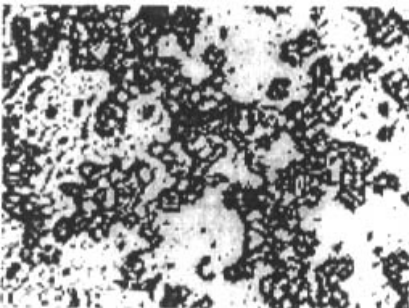


图6 2号样品的晶体形貌

小的微晶的;图6表明,当 $\text{pH}=2.3$ 且反应 15 min 后晶种已长大,该晶粒颗粒较大,且大小较均匀。

2.5 结晶过程的热力学分析

由热力学第二定律可知,在等温等压条件下,只有当新相的吉布斯自由能低于旧相的吉布斯自由能时,旧相才能自发地转变为新相,过程的吉布斯自由能变化为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (H^S - H^L) - T(S^S - S^L) \quad (1)$$

式中: H^S 和 H^L 分别表示固态和液态物质的焓值; S^S 和 S^L 分别表示固态和液态物质的熵值; ΔG 为固相与液相吉布斯自由能的差值. 只有 ΔG 为负值时,固相才是稳定相,相变自发进行,故称负值的 ΔG 为结晶驱动力。

在溶液结晶体系中,设溶液的饱和浓度为 c_0 ,在等温等压条件下,溶液浓度由 c_0 增大至 c_1 (c_1 为溶液的过饱和浓度); 晶体处于这种溶液中就会生长. 根据热力学基本原理可推导出,由浓度为 c_1 的过饱和和溶液中生成 1 mol 晶体时,体系的吉布斯自由能降低 $\Delta\mu$:

$$\Delta\mu = -RT_0 \ln \frac{c_1}{c_0} \quad (2)$$

式中: $\Delta\mu$ 为溶液体系的结晶驱动力。

在本反应中,四钼酸铵属于难溶物质,当 pH 为 2~3 时其溶解度仅为 0.5~1 g/L (按 MoO_3 计), c_0 值极小, $c_1 \gg c_0$. 由(2)式可知,结晶驱动力 $\Delta\mu$ 的负值很大,在 pH 为 2~3 和通常状态(298 K, p^*)下 $\Delta\mu$ 的绝对值大于 $1 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 自发生成结晶的趋势很强. 所以,在正常反应条件下,四钼酸铵结晶是容易获得的。

2.6 四钼酸铵晶型的控制及动力学分析

关于晶体的生成,较普遍的看法是将其分为 2 个相联的阶段;一是晶核和微晶的生成;二是晶核长大的阶段. 四钼酸铵与一般的晶体生成过程一样,需经历晶核的形成和晶核的长大 2 个阶段,存在晶核形成和晶核长大的动力学过程. 一般地,晶核的形成速率 $v_{\text{形成}}$ 有如下关系式:

$$v_{\text{形成}} = k \times \frac{c-L}{L} = k \times \frac{P}{L} \quad (3)$$

式中: k 为比例常数; c 为析出溶质浓度; L 为溶解度; P 为过饱和度; P/L 为比过饱和度。

晶核长大速率 $v_{\text{长大}}$ 有如下关系式:

$$v_{\text{长大}} = \frac{v_{\text{扩散}}}{r} \cdot S \cdot (c-L) = \frac{v_{\text{扩散}}}{r} \cdot S \cdot P \quad (4)$$

式中: $v_{\text{扩散}}$ 为溶质的扩散速度; r 为扩散层厚度; S 为粒子表面积。

由(3)式可知,晶核的形成速度与溶液比过饱和和

度有关,比过饱和度越大,形成速度越快.钼酸盐溶液的过饱和度与溶液的酸度有关,酸度越大,过饱和度和度越大.(4)式表明,晶核的长大速率除了与比过饱和度有关外,还与粒子表面积、溶质扩散速度、扩散层厚度有关.即晶核越大,晶核长大速度越快.

晶体生长速度对实际晶体的形状及大小都有影响.

a. 对实际晶体性质的影响:快速生长的晶体,由于是在极不平衡的状态下生长,晶体的界面上有较大的表明能,自身不稳定,结果会生成柱状、鳞片状、针状的集合体;如果晶体在近于平衡态下生长,速度较慢,一般会获得比较完整的结晶多面体.

b. 对实际晶体大小的影响:当晶体快速生长,没有足够的时间时物质的质点向晶核上粘附而使晶体长大,结果形成较小的不均匀结晶或非细状的块体,甚至形成玻璃体;如果结晶作用较慢,则在晶体生长过程中,晶核之间互相吞并或几何淘汰,形成的少数晶种继续发育长大成晶体,这样生长出的晶体晶型完整,个体较大.

综合(3)式和(4)式,并考虑晶体生长速度对实际晶体的影响,可以认为,在四钼酸铵结晶过程中,晶核的生成条件应控制为较高过饱和度和较高酸度,这样可以快速得到大量晶核,且尺寸较小;而在晶核长大的过程中应将酸度控制在稍低的范围内,使速度稍慢,以获得均匀、完整的晶体.

本研究中,将晶核生成的条件控制在 $\text{pH} = 1.2$,这是因为此条件下形成的晶核是细小分散的.从图 4、图 5 可以看出,作者认为晶核长大的条件是酸度应控制在 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 比较合适,酸度稍小,则速度稍慢,使晶核均匀长大.为此,将反应体系分为两部分:一部分控制 $\text{pH} = 1.2$,生成晶核,另一部分控制 $\text{pH} = 3.4$,将此待结晶的氨浸液逐步慢慢加入第 1 部分

中.这样既保证了适当尺寸的晶核的生成,又控制了晶核长大的速度,从而有利于理想晶型的出现.

3 结 论

a. β 型四钼酸铵晶体的制备采用晶种生长法,控制晶核生成的 pH 值为 1.2,晶核长大的 pH 值为 2~3.实验结果表明,晶种生长法制得的产物是以 β 型四钼酸铵为主,颗粒较大且均匀.

b. 对四钼酸铵结晶过程进行了热力学和动力学分析.热力学分析结果说明结晶反应自发进行的趋势很强;动力学分析结果说明晶核的生成速度和晶核长大的速度都比较快.

c. 晶核的生成条件是过饱和度和酸度应较高,这样可以快速得到大量晶核,且尺寸较小;在晶核长大的过程中应将酸度控制在稍低的范围内,这样才能使速度稍慢,以获得均匀、完整的晶体.

参考文献:

- [1] 李洪柱.稀有金属冶金学[M].北京:冶金工业出版社,1990.
- [2] 绪小鹏.优质钼酸铵是钼条生产的质量保证[J].中国钼业,1997,21(2,3):107-108.
- [3] 荆春生,雷治洲,张初一,等. β 型四钼酸铵的研究及生产[J].中国钼业,1998,22(4):86-90.
- [4] Katscher H. Gmelin Handbook of inorganic chemistry[M]. Berlin: Gmelin Institute for Anorganische chemie der Moderung der Wissenschaften, 1985, B4: 110-111.
- [5] YB735-77,中华人民共和国冶金工业部标准[S].
- [6] Parker G A. Analytical chemistry of molybdenum[M]. Berlin: Springer Verlag, 1983.
- [7] Kolthoff I M. Treatise on analytical chemistry[M]. New York: Interscience Encyclopedia, 1978.
- [8] 齐应本,汪金发,丁芝虎,等.四钼酸铵晶型的研究[J].稀有金属,1986,10(3):207-210.

The preparation of ammonium β -tetramolybdate and the crystallization process

WU Zheng-ping, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The ammonium β -tetramolybdate was prepared and the preparing process included two courses: preparing ammonium tetramolybdate by the method of acidified deposition; and preparing ammonium β -tetramolybdate by the method of seeded decomposition. The second course included two processes: one was born of crystal seeds ($\text{pH} = 1.2$), the other was growth of crystal seeds ($\text{pH} = 2 \sim 3$). The TGA and DTA proved that the crystal was ammonium α -tetramolybdate prepared by the method of acidified deposition and was ammonium β -tetramolybdate prepared by the method of seeded decomposition. The thermodynamics and the dynamics of the process were analyzed. The mechanism of crystallization process and the control of the crystalline were discussed simply in this paper.

Key words: ammonium tetramolybdate; crystallization; analysis of thermodynamics; analysis of dynamics