

文章编号: 1009-0622(2008)01-0025-04

# 微米级细颗粒仲钨酸铵的制备及其工艺研究

万林生, 付赞辉, 晏慧娟

(江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 在探明温度、溶液浓度、搅拌强度对仲钨酸铵粒度影响的基础上, 研究了表面活性剂制备微米级仲钨酸铵的工艺。

**关键词:** 仲钨酸铵; 细化; 表面活性剂

**中图分类号:** TF841.1 **文献标识码:** A

## 0 前言

20世纪90年代以来超细钨粉一直受到世界各国的普遍关注。超细钨粉与常规粒度的钨粉相比, 烧结温度可大大降低, 如果粒度分布很窄, 烧结后的材料组织结构仍会保持纳米大小的晶粒度。

国内外对超细钨粉的制备做过很多研究, 有物理方法的气体蒸发法, 高能球磨法等; 有控制氢气流量、露点、温度, 或改变通氢方式, 添加掺杂剂的优化传统工序法<sup>[1]</sup>, 这种方法简便易行、稳定可靠、质量好、成本低; 有改变黄钨, 以卤化钨、蓝钨、紫钨等为原料生产超细钨粉, 目前哪一种原料最适合生产超细钨粉还不清楚<sup>[2-4]</sup>; 还有用熔盐电解氧化钨的电解法<sup>[5]</sup>, 该法技术条件要求高、生产率低。

由于仲钨酸铵(APT)氢还原制得的金属钨粉的粒度大小在选定的工艺条件下对原始的仲钨酸铵粒度和晶体形貌有依附的“遗传关系”<sup>[6]</sup>。因此由细颗粒仲钨酸铵通过优化的传统工艺生产超细钨粉是可行的, 目前的仲钨酸铵粒度在25~60 μm, 难以满足生产超细钨粉的要求。所以如何制备微米级细颗粒仲钨酸铵是要解决的关键问题。

笔者在探明温度、溶液浓度、搅拌强度对APT粒度影响的基础上, 研究了表面活性剂制备微米级APT的工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及试剂

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 溶液: 为黑钨精矿经碱溶、离子交换

除杂净化转型后所得, 其组成为: 每升含 WO<sub>3</sub> 272 g, pH=9.79, Cl<sup>-</sup> 2.5 mol/L, Mo、Si、P、As 杂质微量;

硝酸铵(AR): 广东汕头市西陇化工厂;

活性剂 A: 汕头市光华化学厂;

活性剂 B: 上海化学试剂站分装厂 Denmark 进口分装;

非活性剂 C: 上海浦东高南化工厂;

无水乙醇(AR): 江西洪都生物化学有限公司。

### 1.2 实验仪器

DF-1 集热式恒温磁力搅拌器(江苏金坛市中大仪器厂); S312 数显搅拌器 (江苏金坛市中大仪器厂); 电光分析天平(0.1MG)(成都科学仪器厂); 721 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); SFC-100FI 麦克奥迪显微镜; 红外线快速干燥器。

### 1.3 实验装置

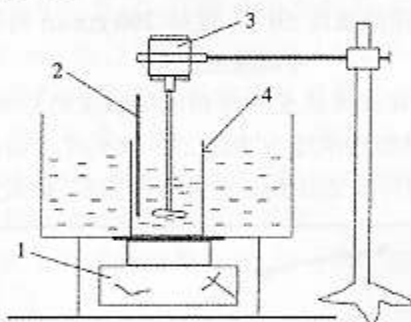


图1 制备仲钨酸铵的蒸发结晶装置

(1)—DF-1 集热式恒温磁力搅拌器; (2)—水银温度计;

(3)—S312 数显搅拌器; (4)—烧杯

液态表面活性剂用标准移液管或移量管量取, 采用边搅拌边缓慢加入的方式添加。

## 2 结果和讨论

### 2.1 结晶条件对仲钨酸铵的影响

#### 2.1.1 结晶温度对仲钨酸铵粒度和形貌的影响

钨酸铵溶液以初始浓度为:  $\text{WO}_3$  272 g/L, 在搅拌 200 r/min 下, 结晶温度分别为 70、60、50、45、30 °C 做温度影响实验, 结果见图 2。

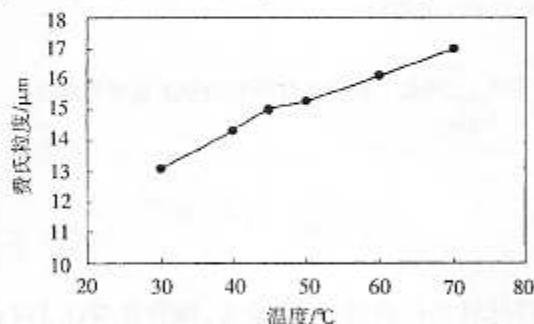


图 2 结晶温度对 APT 粒度的影响

由图 2 可知: 随着温度的升高, 晶体粒径逐渐增大。在温度低于 50 °C 下结晶, 得到细小针状仲钨酸铵结晶; 在温度高于 50 °C 下结晶, 得到大颗粒片状仲钨酸铵结晶。在 50 °C 和 45 °C 结晶时的晶粒度相差不多, 因为 50 °C 时的晶形有两种: 片状和针状(见图 3), 片状少量。



图 3 结晶温度 50 °C、搅拌 200 r/min 时的仲钨酸铵形貌

#### 2.1.2 钨酸铵溶液浓度对仲钨酸铵粒度的影响

选择钨酸铵浓度为  $\text{WO}_3$  272~160 g/L。结晶温度为 45 °C, 搅拌为 200 r/min 进行浓度实验, 结果见图 4。

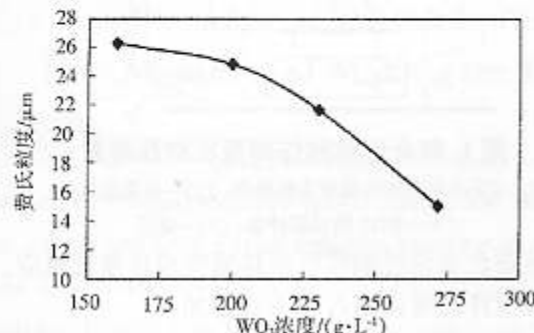


图 4  $\text{WO}_3$  浓度对 APT 粒度的影响

APT 的粒度随溶液中  $\text{WO}_3$  浓度的升高而减小。

这主要是因为溶液中  $\text{WO}_3$  浓度较高时, 过饱和度大, 晶核形成速度快, 由于晶粒数量多, 单粒晶体长大速度相对较慢, 结晶颗粒不易长大, 得到的晶体较细<sup>[10]</sup>。实验选择钨酸铵溶液浓度为:  $\text{WO}_3$  272 g/L。

#### 2.1.3 搅拌强度对仲钨酸铵粒度的影响

钨酸铵浓度:  $\text{WO}_3$  272 g/L, 结晶温度为 45 °C, 选择搅拌速度为 400、300、200、100、50、0 r/min。

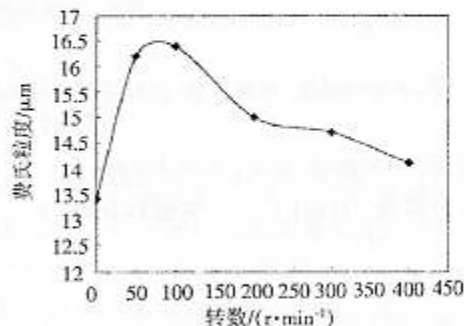


图 5 搅拌转数对 APT 粒度的影响

试验表明在 0 到大约 70 r/min 范围内, 粒度随搅拌的加强而增加, 当为 50 r/min 时仍有轻微的团聚。搅拌能增加固体与液体间的相对运动速率, 从而加快晶粒的长大速率, 晶粒度增加。当搅拌转速增加到一定程度后(大于 70 r/min), 晶体粒度开始变细。这是因为转速增加, 晶体生产速率由扩散控制转为表面反应控制, 液流冲刷和颗粒碰撞造成二次成核增多, 成核速率升高, 晶粒度变细。所以搅拌既可阻止聚集体的生成, 又可使晶体破碎和二次成核加剧, 影响仲钨酸铵的均一性<sup>[11]</sup>。200 r/min 后曲线趋于平缓, 粒度变化不大, 但在 400 r/min 时, 粒度明显下降, 晶体破碎现象严重(见图 6)。



图 6 搅拌 400 r/min 时的仲钨酸铵形貌

### 2.2 表面活性剂对仲钨酸铵粒度的影响

#### 2.2.1 表面活性剂种类对仲钨酸铵粒度的影响

本实验选用 3 种不同类型的添加剂分别加以实验: 阴离子表面活性剂 A、阳离子表面活性剂 B 和非表面活性剂 C, 添加量均为  $1000 \times 10^{-6}$ 。结晶温度 45 °C, 搅拌 200 r/min, 钨酸铵溶液浓度:  $\text{WO}_3$  272 g/L, 将添加剂加入钨酸铵溶液经充分搅拌均匀后再进行蒸发。结果见表 1。

表1 表面活性剂类型对仲钨酸铵粒度的影响

添加剂	诱导期/ min	F <sub>555</sub> 粒度/ μm	晶形
无	41	15.0	长方体
阴离子表面活性剂 A	49	13.2	立方体
阳离子表面活性剂 B	46	13.7	立方体
非表面活性剂 C	41	15.1	长方体

由表1可以看出,阴离子表面活性剂A和阳离子表面活性剂B都能使成核诱导期明显增加并抑制晶体的生长,(结晶诱导期;溶液pH=8—晶核出现的时间)使APT粒度变细。但A对降低仲钨酸铵粒度的效果更明显。添加A后仲钨酸铵晶体形貌较好,粒度比较均匀(如图7)。这种表面活性剂导致晶

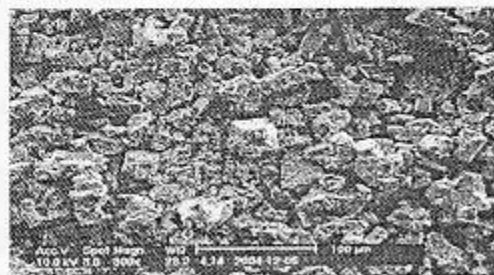


图7 添加 $1000 \times 10^{-6}$  A后的仲钨酸铵晶体形貌  
体形貌的改变可能是由于表面活性剂优先吸附在APT的特定晶面上,使该晶面的生长受到抑制,从而导致晶体的形貌发生改变。

比较图3和图7中仲钨酸铵的晶体形貌可知:不加添加剂结晶的APT为针状条形,添加A后结晶的APT主要为立方体形。这是因为,早期生成的APT晶粒为针状条形,其两端由于生长较快而表面粗糙(由图7电镜照片可看出),特别容易吸附A,因此使两端的生长受到较大的抑制。随着结晶过程的进行,APT晶粒逐渐由初期的针状条形转变为立方体形。

### 2.2.2 表面活性剂A加入时间对仲钨酸铵粒度的影响

考察加入时间对粒度的影响,可以对比了解表面活性剂A对APT生长期抑制作用的效果。结果如表2所示。

表2 表面活性剂A的加入时间对仲钨酸铵粒度的影响

表面活性剂A加入时间	F <sub>555</sub> 粒度/μm
蒸发结晶前	13.2
升温结束时	14.8
晶核出现时	11.1

由表2知,晶核出现时刻加入A对减小晶体生长速率,抑制晶体生长,降低APT粒度的效果比蒸发结晶前加入明显,即抑制晶体生长作用明显,但会

导致晶体形貌不一致,粒度极不均匀,升温结束时加入对粒度降低不明显,因为高温时A可能会有一定程度的挥发,使作用降低。而晶核出现时加入虽然温度也较高,但此刻由于溶液中已有晶核产生,晶核会对其产生较强的吸附力而挥发较少。所以选择在蒸发结晶前加入A为宜。

### 2.2.3 表面活性剂用量对仲钨酸铵的影响

由前实验结果可知,当表面活性剂A用量为 $1000 \times 10^{-6}$ 时,晶体粒度为 $13.2 \mu\text{m}$ ,晶粒度还不够细,需继续增加A的用量,选择用量为 $2000$ 、 $4000$ 、 $7000$ 、 $10000 \times 10^{-6}$ 进行实验,结果如图8。

随A用量的增加,晶体的生长速率减慢,APT粒度有较大幅度降低,但增加到约 $7000 \times 10^{-6}$ 后其粒度变化很小。试验结果表明,A用量在 $(7000 \sim 10000) \times 10^{-6}$ 范围内APT粒度可达 $5 \mu\text{m}$ 。

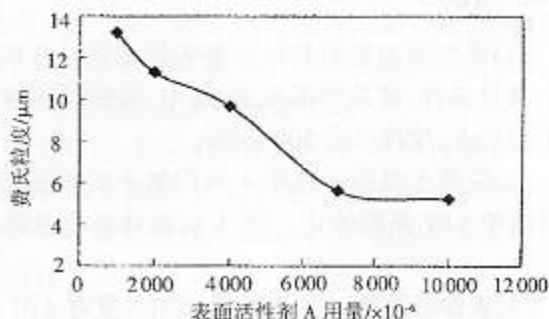


图8 添加剂用量对仲钨酸铵粒度的影响

### 2.3 表面活性剂对仲钨酸铵结晶抑制机理的分析

将添加阴离子表面活性剂A制得的仲钨酸铵样品KBr压片,在红外光谱仪测试其红外吸收,分辨率 $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数8次。季胺盐在红外区无特征谱带。

由图9可见: $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收谱带重叠在 $1682.47 \text{ cm}^{-1}$ 处, $3156.45 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1407.80 \text{ cm}^{-1}$ 处是N-H伸缩振动和变形振动的吸收峰, $3029.79 \text{ cm}^{-1}$ 是C-C的吸收峰, $1000 \text{ cm}^{-1}$ 以下是C-H的吸收峰。由此可以证明:具有羰基的不饱和和烯烃的表面活性剂A已被吸附到仲钨酸铵的表面。

由表1的试验结果看出,作为离子型的表面活

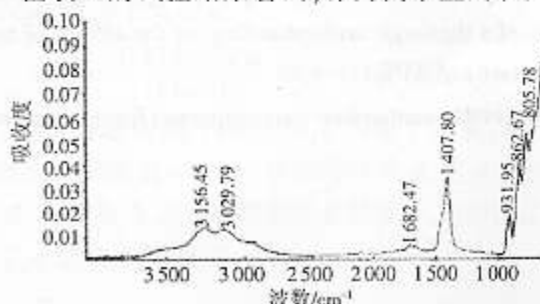


图9 表面活性剂A改性的仲钨酸铵红外光谱图

性剂 A(阴)和 B(阳)对仲钨酸铵的成核和晶体生长有明显的抑制作用, 这表明, A 和 B 抑制仲钨酸铵结晶主要是通过离子交换吸附作用。阴离子型表面活性剂和阳离子型表面活性剂均对仲钨酸铵晶体成核和生长有明显的抑制作用, 分析原因是: APT 结晶介质以  $\text{NH}_4^+$  和  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  子形态向生长界面和节点扩散, 在进入晶格位置前,  $\text{NH}_4^+$  能够吸附阴离子表面活性剂 A, 而  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  能吸附阳离子表面活性剂 B, 即 APT 晶核表面的离子被同电性的表面活性剂离子所取代, 离子表面活性剂分解后带有电荷, 容易被吸引到晶核粒子的表面上, 亲水基朝向晶体内部, 疏水基朝向溶液中, 形成一层致密的保护膜。新生成的 APT 晶核粒子在溶液中由于其保护膜的排斥而不易长大。

### 3 结论

(1) 不加添加剂的条件下制备超细颗粒仲钨酸铵的最佳条件: 蒸发结晶温度  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , 钨酸铵浓度为  $\text{WO}_3$  272 g/L, 搅拌强度 200 r/min。

(2) 阴离子表面活性剂 A 和阳离子表面活性剂 B 都能使 APT 晶粒细化, 但 A 对晶体细化效果最好。

(3) 表面活性剂 A 加入时间和加入量对 APT 粒度的影响很大。晶核出现后添加, 粒径降低最明显,  $1\ 000\times 10^{-6}$  用量的油酸可使 APT 粒度降低  $2.1\ \mu\text{m}$ , 抑制晶体生长效果显著, 但粒度不均匀。随 A 用量增加, APT 粒径逐渐降低, 增至  $7\ 000\times 10^{-6}$  时则粒度不再下降。在蒸发结晶开始时加入  $(7\ 000\sim 10\ 000)\times 10^{-6}$

表面活性剂 A 可使 APT 粒径降低至  $5\ \mu\text{m}$ 。

(4) 红外光谱分析表明, APT 晶体表面有表面活性剂 A。作为离子型的表面活性剂 A(阴)和 B(阳)对仲钨酸铵的成核和晶体生长有明显的抑制作用, 而非离子型的表面活性剂却毫无抑制作用, 这表明, 表面活性剂 A 和 B 抑制仲钨酸铵结晶主要是通过离子交换吸附作用, 抑制晶体生长。

### 参考文献:

- [1] 曾昭明, 顾汉滨. 活性还原法可控粒度制取细、超细钨粉的新工艺研究(一)、(二)[R]. 北京: 国家科委, 1985.
- [2] 张文禄. 蓝钨氢还原制取钨粉[J]. 稀有金属与硬质合金, 1997, 128: 57-60.
- [3] 孙亚丽. 以紫钨为原料制备超细 WC-Co 硬质合金[J]. 中国钨业, 2007, 22(5): 27-29.
- [4] 陈响明. 紫钨生产的亚微米级钨粉和碳化钨粉的形貌[J]. 硬质合金, 2002, 19(2): 65-69.
- [5] 陈绍农. 用  $\text{W}_2\text{O}_6$  制造超细钨粉用超细碳化钨粉[J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(5): 456-460.
- [6] Schubert W D, Lassner E. Production and Characterization of Hydrogen-reduced Submicron Tungsten Powders (part 1)[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1991, (10): 133-141.
- [7] 冯乃洋.  $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  系熔盐电解法制备超细钨粉研究[J]. 稀有金属, 2001, 25(5): 374-377.
- [8] 曾昭明, 赵秦生, 许一文, 等. 不同形态结构对仲钨酸铵对还原钨粉粒度影响的探讨[J]. 稀有金属, 1993, 2(2): 155.
- [9] 万林生, 张子岩, 石忠宁, 等.  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$  系仲钨酸铵结晶成核级数研究[J]. 中国钨业, 2004, 19(4): 26-28.
- [10] 万林生, 章小兵, 石忠宁, 等. 仲钨酸铵晶体生长速率常数和活化能研究[J]. 中国钨业, 2004, 19(6): 38-41.
- [11] 万林生, 廖春发. 粗颗粒仲钨酸铵生成条件及其动力学基础研究(III)-溶液组成及搅拌的影响[J]. 中国钨业, 1999, 19(2): 24-27.

## On the Production Technology of Micron-sized Ammonium Paratungstate

WAN Lin-sheng, FU Zan-hui, YAN Hui-juan

(Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

**Abstract:** The technology of producing micron-sized ammonium paratungstate by using surfactant is studied on the basis of a thorough understanding on the effects of temperature, solution concentration and stirring intensity on the granularity of APT.

**Key words:** ammonium paratungstate; fining; surfactant

(编辑: 尹晓星)