

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0196-05

超声波对四钼酸铵结晶的影响^①

吴争平, 尹周澜, 陈启元, 张平民

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘要] 研究了超声波对两种不同结晶形态的四钼酸铵结晶过程的影响, 揭示了超声波对钼酸铵溶液结晶的晶型、热化学性质和晶体形貌的影响规律。研究表明, 对于结晶速度较慢的反应体系, 超声波的影响是非常显著的。无超声波作用下需 24~48 h 制得产物, 而在超声波作用下只需 10~20 min 即可完成。超声波对结晶产物的晶体形貌均有显著的影响, 无超声作用下制得的样品颗粒大而不均匀, 超声作用下制得的样品颗粒细而均匀。

[关键词] 超声波; 四钼酸铵; 晶型; 晶体形貌

[中图分类号] O 642.3

[文献标识码] A

工业上生产金属钼一般以钼酸铵为原料, 原料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]。无水四钼酸铵的晶型有 3 种: α 型、 β 型和微粉型^[2]。 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, 一般工业生产的四钼酸铵几乎均是以 α 型为主多种晶型的混合物^[2]; β 型四钼酸铵晶粒粗大均匀, 热分解过程中不生成中间化合物, 生产的钼粉加工性能良好^[3, 4]; 微粉型四钼酸铵是一种新型的四钼酸铵, 可制造高纯氧化钼和高质量钼粉, 生产的钼粉适合轧制薄片^[2]。工业上用酸沉结晶法生产的四钼酸铵, 由于酸沉过程进行的较快, 操作过程晶型很难控制。理论上认为钼酸铵溶液的结晶经过酸碱反应、缩水、相变三个过程, 其结晶过程是比较复杂的, 而且酸沉结晶后的产物四钼酸铵的晶型也随结晶过程控制条件的不同而不同。

以物理外场(如磁场、超声波等)作用推动多相界面过程是近年来强化湿法冶金过程的重要研究方向^[5~11]。超声波作为一种物理外场, 对于溶液结构的影响及多相界面过程的推动作用已引起了众多国内外湿法冶金科研工作者的注意, 利用超声波强化界面过程如浸出和萃取是该领域的新技术, 据报道, 超声波可改变铝酸钠溶液中铝酸根离子的微观结构^[12]。本文作者以工业生产中较难获得的 β 型和微粉型四钼酸铵为主要研究对象, 通过研究超声波对四钼酸铵结晶的晶型、晶体形貌及热化学性质等的影响规律, 为强化钼酸铵溶液结晶过程和生产

高质量钼酸铵提供理论基础。

1 实验

1.1 试剂和仪器

实验所用试剂 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_{07}\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 HNO_3 均为分析纯试剂。

超声波发生装置采用上海 BRANSON 公司生产的 SB2200 型超声仪, 频率为 33 kHz。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。使用日本理学 3041 型 X 射线衍射仪进行样品的 XRD 表征。晶体形貌用配有 Nikon 数字相机的 Nikon SMZ-U 体式显微镜进行观察和拍摄。热重及差热分析采用法国梅特勒-托利多 (Mettler-Toledo) 公司生产的 TGA/SDTA851e 热重分析仪。

1.2 四钼酸铵样品的制备

1.2.1 微粉型四钼酸铵的制备

将市售分析纯仲钼酸铵溶于水中配制成浓度约为 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钼酸铵溶液。在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温条件下, 逐滴缓慢地滴入 HNO_3 (体积比 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$) 至 $\text{pH} = 1.5 \sim 1.8$ 。从开始加入 HNO_3 到 $\text{pH} = 1.5 \sim 1.8$ 约需 40 min, 特别是在 $\text{pH} = 5.0$ 到 $\text{pH} = 1.5$ 之间应缓慢而均匀地滴入 HNO_3 , 并始终匀速搅拌。至 $\text{pH} = 1.5 \sim 1.8$ 后, 停止搅拌, 放置 10 min, 然后过滤、洗涤, 在红外灯下远距离烘干 ($60 \sim 70^\circ\text{C}$) 2 h, 制得样品 1[#]。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59934080)

[收稿日期] 2001-02-14; [修订日期] 2001-04-16

[作者简介] 吴争平(1971-), 女, 讲师。

同样条件, 在超声波作用下制备四钼酸铵, 经过滤、洗涤、烘干后得到样品 2[#]。

1.2.2 β 型四钼酸铵的制备

将市售分析纯仲钼酸铵溶于水配制成浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钼酸铵溶液。在 $(30 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温下, 逐滴缓慢而均匀地滴入 HNO_3 (体积比 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$) 至 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$, 始终匀速搅拌。至 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$ 后, 停止搅拌, 放置 $24 \sim 36 \text{ h}$ 。待出现大量颗粒均匀的粒状结晶之后过滤、洗涤, 在红外灯下远距离烘干 ($50 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$) 2 h , 制得样品 3[#]。

同样条件, 在超声波作用下制备四钼酸铵, 发现在同样条件下滴入 HNO_3 (体积比 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$) 至 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$ 后, 10 min 内出现大量细粉状沉淀, 再在超声波作用下反应 10 min , 过滤、洗涤, 在红外灯下远距离烘干 ($50 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$) 2 h , 制得样品 4[#]。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

将样品 1[#] 和样品 2[#] 进行 XRD 分析, 衍射结果如图 1 和 2 所示。发现两种条件下制备的四钼酸铵衍射峰的 $d/\text{Å}$ 及 $(I/I_0)\%$ 值与微粉型四钼酸铵的文献值一致, 样品 2[#] 与样品 1[#] 相比仅衍射强度 $(I/I_0)\%$ 值有不同程度的增大。说明用该法制备微粉型四钼酸铵, 超声波作用下未发生晶型的改变, 仅较无超声条件下结晶更完整一些。

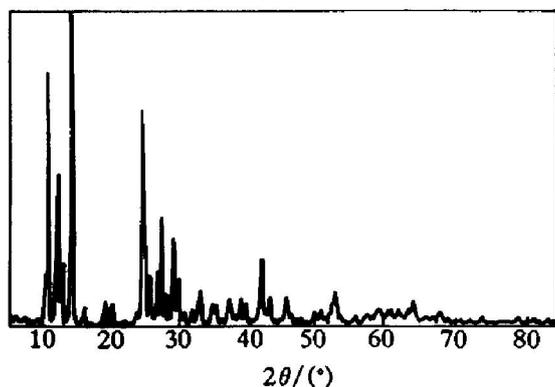


图 1 样品 1[#] 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of sample 1[#]

将样品 3[#] 和样品 4[#] 进行 XRD 分析, 衍射结果如图 3 和 4 所示。发现样品 3[#] 衍射峰的 $d/\text{Å}$ 及 $(I/I_0)\%$ 值与 β 型四钼酸铵的文献值一致, 而样品 4[#] 衍射峰的 $d/\text{Å}$ 及 $(I/I_0)\%$ 值与微粉型四钼酸铵的文献值一致, 说明用此方法制备四钼酸铵, 在超声波作用下发生了晶型的改变。无超声波作用下制得的样品为 β 型四钼酸铵, 所需时间较长, 一般需

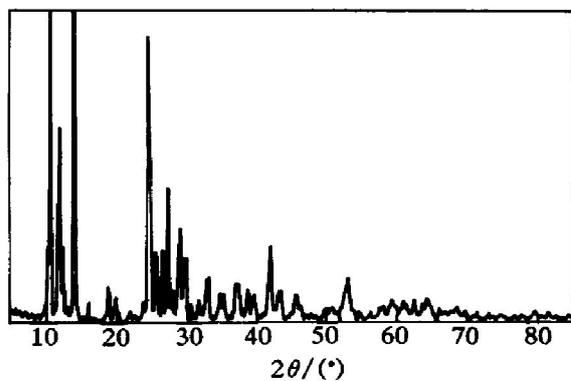


图 2 样品 2[#] 的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of sample 2[#]

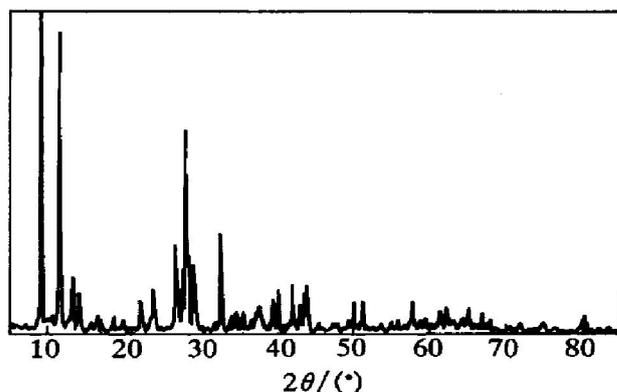


图 3 样品 3[#] 的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD pattern of sample 3[#]

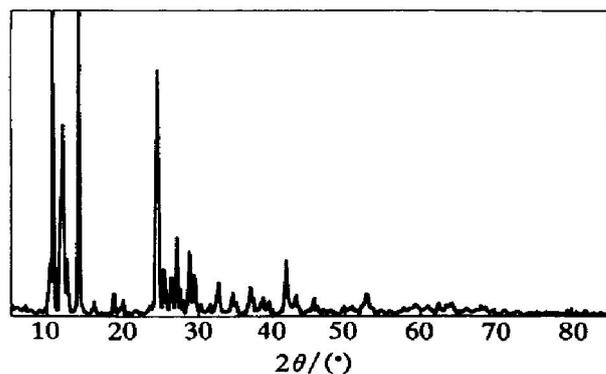


图 4 样品 4[#] 的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of sample 4[#]

要 $1 \sim 2 \text{ 天}$; 超声波作用下制得的样品为微粉型四钼酸铵, 结晶速度较快, 只需约 10 min 。

超声波是频率范围在 $20 \sim 10^6 \text{ kHz}$ 的高频机械波, 是一种较容易集中的机械能量, 超声波在化学过程中的应用大多是基于此特点。超声波在水中可发生空化效应、机械效应、热效应及凝聚效应等。一般认为^[13]: 空化效应可能是产生化学效应的原因。声空化是液体中的气泡在声场作用下所发生的一系列动力学过程。空化现象产生的瞬间内伴有强烈的振动波, 产生短暂的高温、高压区, 温度达 5000 K 以上, 压力达 50.5 MPa 以上, 温度与时间的变化率达 $10^9 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这种极端的物理环境为促

进或启通某些化学反应创造了条件^[14]。在一定的反应条件下可促进反应的进行, 加快晶核的生成与长大; 同时, 在超声波机械效应的作用下, 可使溶液内部浓度均匀, 有利于晶核成长为颗粒均匀的结晶。

用酸沉结晶法制备四钼酸铵, 通过控制加酸速度、温度和反应终点 pH 值, 可制得不同晶型的四钼酸铵^[2]。例如当 pH 值为 2.0~ 2.5 时, 生成 β 型四钼酸铵; 当 pH 值为 1.5~ 1.8 时, 生成微粉型四钼酸铵。根据文献[15, 16], 随着酸度的变化, 钼酸铵溶液中会生成各种不同结构的钼酸根离子。当 pH 值为 2.0~ 2.5 时, 以 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 形式存在, 易缩水、相变后生成 β 型四钼酸铵; 当 pH 值为 1.5~ 1.8 时, 以 $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$) 形式存在, 易缩水、相变后生成微粉型四钼酸铵。

图 5 所示为 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 的结构示意图, $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 由共边的 7 个 MoO_6 八面体构成^[17]; 图 6 所示分别为 $x = 1, x = 2, x = 3$ 时的 $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$ 的结构模型图, 为链状共点结构。从图中可看出, 由 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 转变为 $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$) 的过程是较难进行的, 需要相当大的能量破坏共边结构的 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$, 而超声波产生的空化效应可能提供局部高能的环境, 促进 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 向 $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$) 转化, 有利于微粉型四钼酸铵的生成。

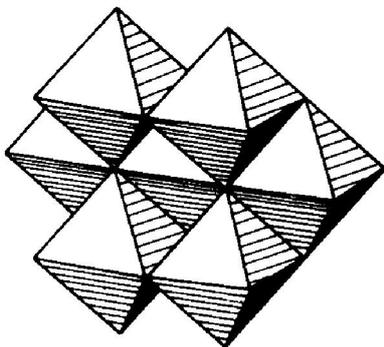


图 5 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 的结构示意图

Fig. 5 Structure of $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$

2.2 热重及差热分析

不同晶型的四钼酸铵的热性质是不相同的。根据文献[4], 无水 β 型四钼酸铵的热重曲线在 325~ 358 °C 有一个失重平台, 在差热曲线上也只有一个相应的吸热峰; 微粉型四钼酸铵的热重曲线在 300 °C 和 380 °C 附近有两个失重平台, 一大一小, 在对应的差热曲线上有两个吸热峰。

分别对四钼酸铵样品 1[#], 样品 2[#] 进行热重和

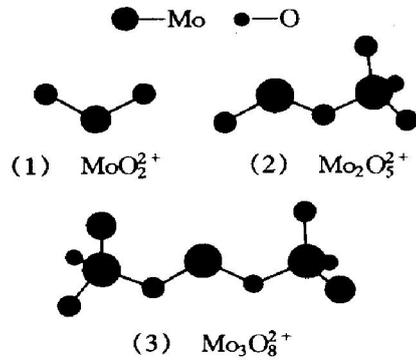


图 6 $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$ 的结构模型图

Fig. 6 Structure model of $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$

差热分析, 结果两种样品的热重曲线均有二个平台, 曲线形状差别不大, 与文献[4]中微粉型四钼酸铵的热重曲线相同, 说明超声波对制备的四钼酸铵的热分解性质几乎没有影响。

图 7 所示是四钼酸铵样品 3[#] 的热重及差热曲线。热重曲线只有一个平台, 与文献[4]所述无水 β 型四钼酸铵的热重曲线相同。图 8 所示是同样条件在超声波作用下制得的四钼酸铵样品 4[#] 的热重及

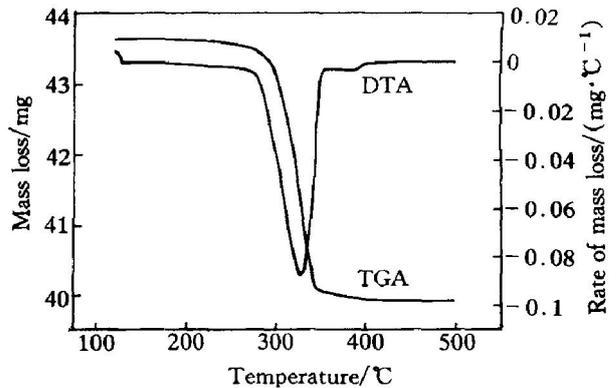


图 7 样品 3[#] 的热重及差热分析曲线

Fig. 7 TGA and DTA curves of sample 3[#]

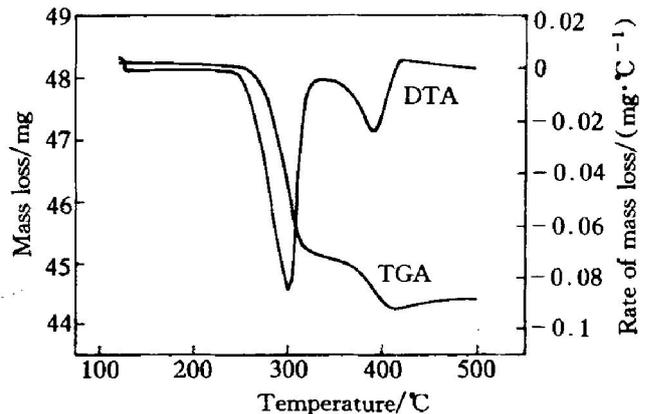


图 8 样品 4[#] 的热重及差热分析曲线

Fig. 8 TGA and DTA curves of sample 4[#]

差热曲线。热重曲线有两个失重平台, 与文献[4]所述微粉型四钼酸铵的热重曲线相同。热重及差热分析结果同样证实了XRD的分析结果。

2.3 晶体形貌分析

在四钼酸铵样品烘干前, 取少量薄而均匀地涂于载玻片上, 均以60倍的放大倍数, 用Nikon SMZ-U型体式显微镜拍摄其晶体形貌。

图9和图10所示为样品1[#], 2[#]在烘干前的形貌图。图9中晶体颗粒较大, 不均匀, 图10中晶体颗粒小, 均匀。说明在超声波作用下, 晶体颗粒变得较为均匀。

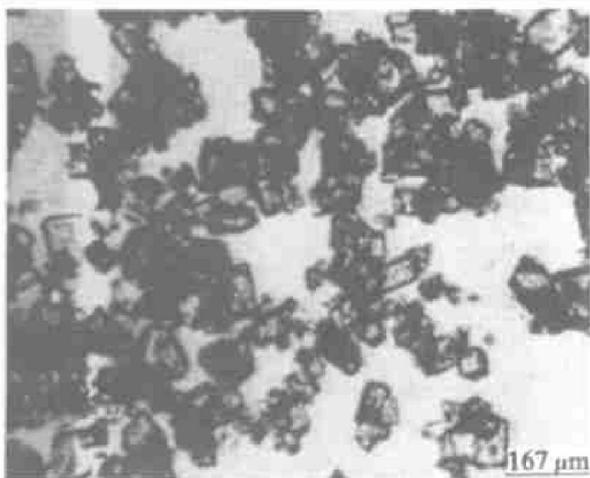


图9 样品1[#]的晶体形貌

Fig. 9 Crystal appearance of sample 1[#]

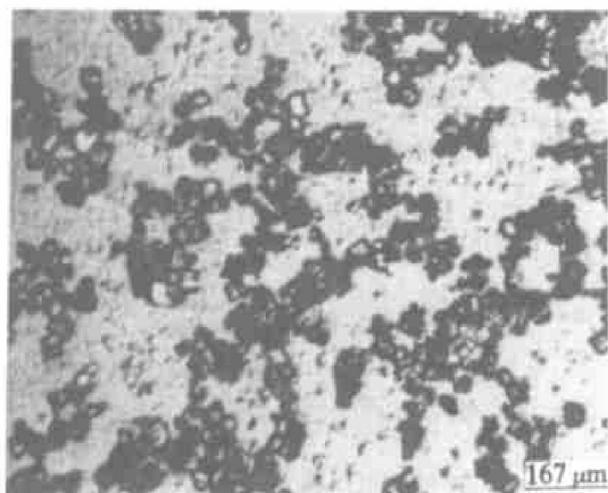


图10 样品2[#]的晶体形貌

Fig. 10 Crystal appearance of sample 2[#]

样品3[#]在过滤烘干前呈均匀、晶粒直径约1.5 mm的半透明的立方体状结晶。图11所示为样品4[#]在烘干前的形貌图, 该结晶颗粒大小均匀, 外形规则。

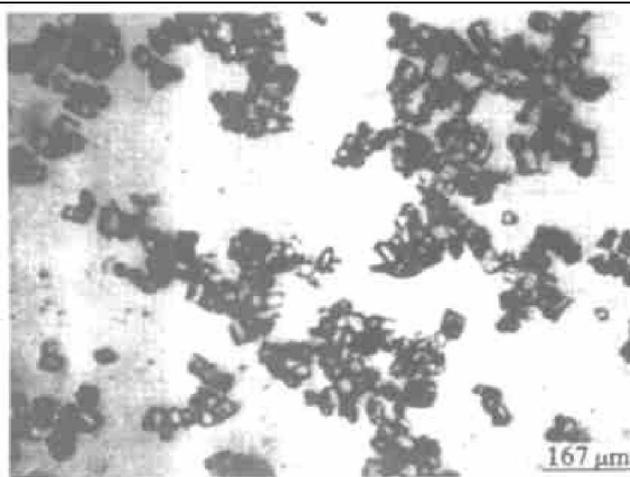


图11 样品4[#]的晶体形貌

Fig. 11 Crystal appearance of sample 4[#]

3 结论

1) 对于结晶速度较慢的钼酸铵溶液反应体系, 超声波的影响是非常显著的。同样条件下, 无超声波作用下制得结晶为 β 型四钼酸铵, 超声作用下制得结晶为微粉型四钼酸铵; 同时, 超声波对结晶速度影响非常大, 超声波作用下只需约10 min即可完成反应, 而无超声波作用下则需约24~36 h才可制得产物。

2) 超声波对钼酸铵溶液结晶产物的晶体形貌有显著的影响, 无超声条件下制得的样品颗粒大而不均匀, 超声条件下制得的样品颗粒细而均匀。

[REFERENCES]

- [1] 李洪桂. 稀有金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 99.
LI Hong-gui. Metallurgy of Rare Metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 99.
- [2] 齐应本, 汪金发, 丁芝虎. 四钼酸铵晶型的研究 [J]. 稀有金属, 1986, 10(3): 207- 210.
QI Ying-ben, WANG Jin-fa, DING Zhi-hu. Study on the crystalline of ammonium tetramolybdate [J]. Rare Metals, 1986, 10(3): 207- 210.
- [3] 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.
XU Xiao-peng. Ammonium molybdate in high quality is guarantee of quality for molybdenum bar production [J]. China Molybdenum Industry, 1997, 21(2, 3): 107- 108.
- [4] 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.

- JING Chur-sheng, LEI Zhì-zhou, ZHANG Churyi, et al. Research and production of the β -ammonium Q-molybdate [J]. China Molybdenum Industry, 1998, 22(4): 86–90.
- [5] Kar R N, Sukla L B, Swamy K M, et al. Bioleaching of lateritic nickel ore by ultrasound [J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 1996, 27: 351–354.
- [6] Batic Pesic, Taili Zhou. Application of ultrasound in extractive metallurgy: sonochemical extraction of nickel [J]. Metallurgical Transaction B, 1992, 23B: 13–18.
- [7] Enomoto N, Choi H L, Katsumoto M, et al. Effect of ultrasound on crystallization from amorphous gels in solution [J]. Trans Mater Res Soc Jpn, 1994, 14A: 777.
- [8] Enomoto N, Katsumoto M, Nakagawa Z. Effect of ultrasound on the dissolution-precipitation process in the aluminium hydroxide-water system [J]. J Ceram Soc Jpn, 1994, 102(12): 1105.
- [9] 马伟, 马文骥, 马荣骏, 等. 磁场强化溶液蒸发的效果及机理 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 502–506.
- MA Wei, MA Wen-jin, MA Rong-jun, et al. Mechanism and effect on the evaporation of solution under magnetic [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(3): 502–506.
- [10] 马伟, 马荣骏, 申殿邦, et al. 磁场效应对三氧化二砷结晶过程的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1995, 5(4): 59–62.
- MA Wei, MA Rong-jun, SHEN Dian-bang, et al. Effect of magnetic field on the crystallization process of As_2O_3 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1995, 5(4): 59–62.
- [11] Gomes G, Santana L. Ultrasound enhancement of alumina manufacture from bauxite Braz [P]. Pedido PI BR 9701866 A (Brazil), 1999–01–12.
- [12] 陈启元, 赵继华, 张平民, 强化过饱和铝酸钠溶液种分过程的研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2000, 18 (Special): 13–15.
- CHEN Qì-yuan, ZHAO Jì-hua, ZHANG Ping-min. Research evolvement of the precipitation process on concentration of aluminate sodium under ultrasound [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2000, 18 (Special): 13–15.
- [13] 覃兆海, 陈馥衡, 谢元. 超声波在有机合成中的应用 [J]. 化学进展, 1998, 10(1): 63–73.
- QIN Zhao-hai, CHEN Fu-heng, XIE Yuan. The application of ultrasound in organic synthesis [J]. Progress in Chemistry, 1998, 10(1): 63–73.
- [14] 赵逸云, 鲍慈光, 冯若. 声化学应用研究的新进展 [J]. 化学通报, 1994, 8: 26–29.
- ZHAO Yì-yun, BAO Cí-guang, FENG Ruo. Progress in study of sonochemical application [J]. Chemistry Bulletin, 1994, 8: 26–29.
- [15] Parker G A. Analytical Chemistry of Molybdenum [M]. Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [16] Kolthoff I M. Treatise on Anal Chem [M]. New York: An Interscience R Publication, 1978. 348.
- [17] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 48–49.
- WANG En-bo, HU Chang-wen, XU Lin. Polyhydric Chemist Introduction [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 48–49.

Effect of ultrasonic on crystallization of ammonium tetramolybdate

WU Zheng-ping, YIN Zhou-lan, CHEN Qì-yuan, ZHANG Ping-min
(College of Chemistry and chemical engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

[Abstract] The crystalline, thermochemistry property and crystal appearance of ammonium tetramolybdate under ultrasonic were discussed. The results indicate that the ultrasonic has a great effect on slow chemical reaction system. The crystallization time to the slow chemical reaction system is shortened from 24~48 h to 10~20 min under ultrasonic and the crystal becomes more homogeneous under ultrasonic.

[Key words] ultrasonic; ammonium tetramolybdate; crystalline; appearance of crystal

(编辑 何学锋)