

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 系仲钨酸铵结晶动力学^①

II 仲钨酸铵蒸发结晶成核速率

万林生

(南方冶金学院冶金系, 赣州 341000)

摘要 用最终产品粒度组成与晶体生长速率结合的方法研究了仲钨酸铵(APT)成核速率。通过图解法和计算, 得出了不同溶液组成、加热强度和搅拌转速下 APT 结晶成核期、最大成核速率出现时间、成核速率最大值、生成晶核总数、最大可能粒径、成核期结束时的固相析出率等特征参数, 并探讨了各种条件的影响机理。研究表明: NH_4Cl 的掺入使 APT 成核速率加快、成核期延长; 快速搅拌引起 APT 成核中后期二次晶核大量产生。

关键词 仲钨酸铵 结晶动力学 成核速率

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 系 APT 结晶过饱和的产生同时兼有溶剂脱除、盐析和化学相互作用方法的特征。起始溶液组成一定时, 每一时刻 APT 的成核速率不仅与核前缔合物的粒度分布即诱导期结束时的初始过饱和度有关, 而且取决于成核期氨的挥发速度及 WO_4^{2-} 聚合和仲钨酸根 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的转变程度。由于两者均需一定的加热和陈化时间, APT 过饱和不能瞬间获得。成核期过饱和生成和消失同时并存的特点适合制取粗颗粒的晶体; 较长的成核时间也为争取工艺条件获得较大范围不同晶体特性的 APT 提供了可能。由于成核速率加快, NH_4Cl 掺入下结晶所得 APT 往往较细, 平均粒度、粒度分布的选择难度更大。其成核特征的研究显得尤为重要。

温度和搅拌与 APT 成核速率的关系比已有的方程式^[1,2]要复杂得多。温度不但影响与成核有关的动力学因子, 而且直接与溶液氨浓度以致 APT 的溶解度和过饱和度有关。作者对 APT 晶体生长形态的电镜研究表明: 除了容易形成连生体之外(5±%), 以小粒子集聚方式生成的疏松多孔的粗糙表面及按有核机理

生长出的层状阶梯式结构, 极易在液流冲刷下产生微晶脱落而造成二次成核。两者都与搅拌密切相关, 是 APT 成核速率研究中值得重视的问题。

1 研究方法

设计专门的计数装置^[3]、使用电子显微镜或沿用 Velazquez 统计乳浊液中结晶出来的溶液滴数的方法^[4], 都难以准确测定 APT 成核期一定时刻单位体积内的新相粒子数。由于不能避免取样计数过程氨的挥发以及 WO_4^{2-} 和同多钨酸根离子的组成、价态和摩尔分数随陈化时间的变化, APT 粒子及其粒度的改变将使结果出现较大的偏差。

同时, APT 成核期内晶核形成和已有晶粒长大同时进行。现有测定成核速率的统计结果都是在没有晶种存在的条件下得出的, 不能反应 APT 均相成核主流下多相成核的事实。而且, 长大中的核前缔合物和生长中的晶体之间在获得生长基元方面处于一种相互竞争的状态。由于溶液内部浓差极化程度的差别, 相同

① 中国有色金属工业总公司分析测试基金资助课题 收稿日期: 1993-12-03; 修回日期: 1994-03-17

过饱和度下得出的结果也有所不同。

晶体的粒度分布反映了相生成的特性。在新的晶粒形成和已有晶粒相继长大的整个结晶期内,当生长线速度与粒度无关、不发生聚结和破碎时,每一时刻生成的粒子数不因长大而改变。某一时刻其尺寸的大小只取决于生成的早晚,即粒度分布特性并不随时间而变化,粒度大的依然较大。因此结晶产品中大小晶体粒径之差值,即为小晶体成核时(指转变为固相的那一时刻),较早成核的生长中未定形大晶体的瞬时尺寸。

本文根据产品的粒度分布,计算出每一粒径晶体成核时,已有的未定形晶体的颗粒总数及总质量,即一定时刻的固相析出率。在晶体析出率与时间关系的实际测试结果中找出对应的时间点,并根据各时间增量内单位体积溶液晶体颗粒总数的增量,得到了一定间隔时间内 APT 结晶的平均成核速率。

2 试验和研究方法

2.1 试验

试验溶液、设备及晶核出现前的操作方法同文献[5],溶液体积 1250~1500 L。晶核出现(T_0)后尽可能短地记录一定时间间隔内水银温度计的读数,并迅速取样过滤分析滤液 WO_3 的浓度,同时测定溶液的体积和比重,最终放料母液比重为 4.7~4.8 波美度。 WO_3 的测定采用辛可宁重量法。为减小产品 APT 测试筛分过程强烈振动引起的晶体破碎给研究结果带来的偏差,以及受标准筛规格的限制,大于 45 μm 的晶体用标准筛手工筛分,小于 45 μm 的由 SKC-2000 光沉降粒度测定仪测出。在保证计算精度的前提下选择适当的粒度区间,以减少筛分次数。

2.2 研究方法

(1) 根据 APT 产品粒度分布测试结果作出分布积分函数 $W(L)$ 图。

(2) 据溶液 WO_3 浓度和体积随时间的变化,计算出晶核出现后一定时刻未定形固相

APT 的析出率(η , 占最终产品 APT 的质量百分数),作出 $\eta(t)$ 和 $v(t)$ 图。

(3) 按从小到大的顺序将粒度分布的积分曲线分为范围尽可能小的若干(i)个粒度区间。由每一区间的质量百分数增量并通过下式计算出 100 g 产品中各粒度区间晶体的颗粒数。

$$N_i = \frac{m_i}{\bar{L}_i^3 \cdot \rho} \times 10^8 \quad (1)$$

式中 \bar{L}_i — i 区间的平均粒径, μm ; N_i — i 区间晶粒的数量, 粒; m_i — i 区间晶粒的质量, g; ρ —晶粒的密度, 取 4.56 g/cm³。

(4) 根据各粒度区间的平均粒径 \bar{L}_i 和颗粒数 N_i , 算出 100 g 产品中各平均粒径 APT 成核时,较早生成、已有未定形晶体的颗粒总数($\sum N_i$)和总质量($\sum m_i$)。

$$\begin{aligned} \sum m_i &= (\bar{L}_{i+1} - \bar{L}_i)^3 N_{i+1} \cdot \rho \\ &+ (\bar{L}_{i+2} - \bar{L}_i)^3 N_{i+2} \cdot \rho + \dots \\ &+ (\bar{L}_{k-1} - \bar{L}_i)^3 N_{k-1} \cdot \rho \\ &+ (\bar{L}_k - \bar{L}_i)^3 N_k \cdot \rho \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\bar{L}_i < \bar{L}_{i+1} < \dots < \bar{L}_{k-1} < \bar{L}_k$,

$$i = 1, 2, 3, \dots, k, k = 30,$$

$$\begin{aligned} \sum N_i &= N_{i+1} + N_{i+2} + \dots \\ &+ N_{k-1} + N_k \end{aligned} \quad (3)$$

(5) $\sum m_i\%$ 为成核过程某一定时刻 APT 固相析出率的计算值。在代表固相析出率测试值的 $\eta(t)$ 曲线上找出其对应的时间点,并在 $v(t)$ 曲线上找出各时间点对应的体积。根据各时间增量晶体颗粒数增量(ΔN_i)、平均体积以及单位体积起始溶液结晶所得最终产品的质量计算,即可得出 APT 结晶各时间点的成核速率。

3 结果与讨论

3.1 不同组成钨酸铵溶液结晶的成核速率

不同起始 NH_4Cl 和 WO_3 浓度下结晶 APT 粒度分布的积分曲线分别见图 1 和图 2。成核速率与时间的函数关系如图 3 和图 4 所示。通过图解法和试验数据计算得出的成核特

征参数见表1。其中成核期 t_{end} 是用晶核出现 (t_0) 至成核速率降至 0.05×10^7 粒/dm³·min 的间隔时间来确定的 (晶核生成率已大于 99%)。

由上述图和表可以看出：随着 NH₄Cl 和 WO₃ 浓度的升高，成核速率最大值 (N_{max}) 增大、最大值出现时间 (t_{max}) 缩短、最大可能粒径 (L_{max}) 减小，这与前文^[5]同一试验中诱导期缩短即成核前初始过饱和度增大的研究结果一致。

在较低的起始温度 ($T_0 = T_{ind}$, 诱导期结束时的温度) 即较高的 NH₃ 浓度和 pH 下，单位体积起始溶液生成晶核总数 ($\sum_{L=0}^{L=\infty} N_L$) 和成核期结束时的固相析出率 η_{end} 增多、成核期延长表明：与过饱和消失速度加快相比，NH₄Cl 和 WO₃ 浓度升高带来的过饱和和生成速度增加量较大。图4曲线1在成核速率峰值较大的情况下，其下降却较为平缓，也说明高浓度 WO₃ 条件下引起的上述表现更为显著。

WO₃ 浓度相同时，NH₄Cl 浓度升高使成

核期大为延长，成核期结束时固相析出率大幅度增加也表明：由于 NH₄Cl 掺入引起的 APT 溶解度下降导致了介稳区扩大。由于单纯升高 WO₃ 浓度并不改变 APT 的溶解度，与 NH₄Cl

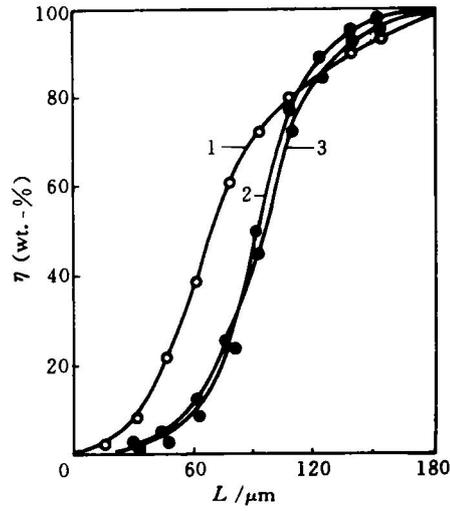


图2 不同 WO₃ 浓度 APT 粒度分布积分曲线
(NH₄Cl 2.5 mol/dm³, NH₄OH 2 mol/dm³,
P 1.5 × 10⁵ Pa, ω 2π rad/s)
1—WO₃ 1.23 mol/dm³; 2—WO₃ 0.91 mol/dm³;
3—WO₃ 0.71 mol/dm³

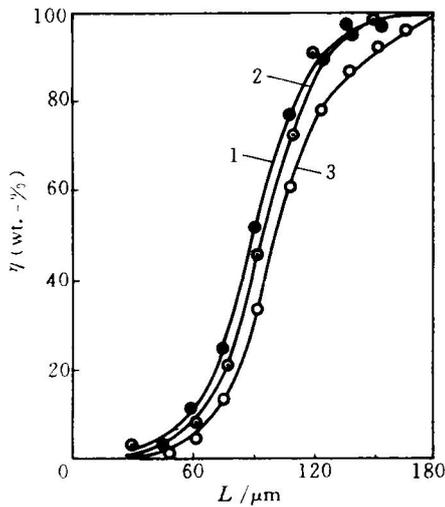


图1 不同 NH₄Cl 浓度 APT 粒度分布积分曲线
(WO₃ 0.91, NH₄OH 2 mol/dm³,
P 1.5 × 10⁵ Pa, ω 2π rad/s)
1—NH₄Cl 3.2 mol/dm³; 2—NH₄Cl 2.5 mol/dm³;
3—NH₄Cl 0 mol/dm³

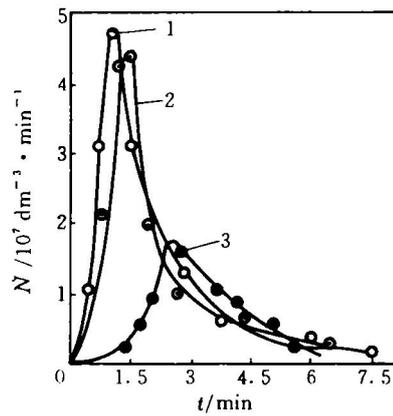


图3 不同 NH₄Cl 浓度 APT 成核速率与时间关系
(试验条件同图1)
1—NH₄Cl 3.2 mol/dm³; 2—NH₄Cl 2.5 mol/dm³;
3—NH₄Cl 0 mol/dm³

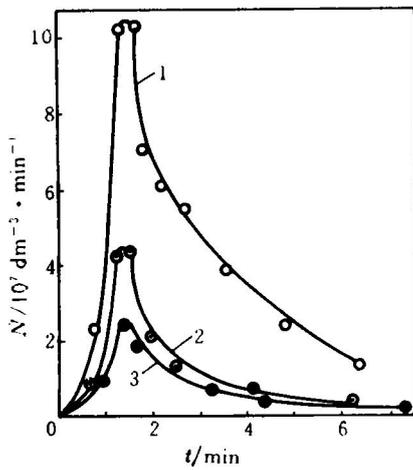


图 4 不同 WO_3 浓度 APT 成核速率与时间关系
(试验条件同图 2)

1— WO_3 1.23 mol/dm³; 2— WO_3 0.91 mol/dm³;
3— WO_3 0.71 mol/dm³

表 1 不同钨酸铵溶液组成下
APT 成核特征参数

特征参数	起始 NH_4Cl 浓度 ¹⁾ /mol · dm ⁻³		
	0	2.5	3.2
η_{end} (wt.-%)	7.6	10.6	20.4
t_{max} /min	2.6	1.3	1.1
t_{end} /min	6.8	7.8	9.3
L_{max} /μm	101	84	80
$N_{\text{max}} / \times 10^7$ 粒 · dm ⁻³ · min ⁻¹	1.66	4.38	4.76
$\sum_{L_{\text{end}}}^{L_{\infty}} N_L / \times 10^7$ 粒 · dm ⁻³	4.74	7.32	8.24
$T_0 \sim T_{\text{end}} / \text{C}$	95 ~ 96	94 ~ 95	93 ~ 94
特征参数	起始 WO_3 浓度 ²⁾ /mol · dm ⁻³		
	0.71	0.91	1.23
η_{end} (wt.-%)	9.1	10.6	16.6
t_{max} /min	1.4	1.3	1.2
t_{end} /min	7.3	7.8	8.2
L_{max} /μm	92	84	63
$N_{\text{max}} / \times 10^7$ 粒 · dm ⁻³ · min ⁻¹	2.44	4.38	10.37
$\sum_{L_{\text{end}}}^{L_{\infty}} N_L / \times 10^7$ 粒 · dm ⁻³	5.13	7.32	36.02
$T_0 \sim T_{\text{end}} / \text{C}$	95.5 ~ 96	94 ~ 95	93 ~ 94

注: 1) 其他试验条件同图 1; 2) 其他试验条件同图 2

升高相比, 晶核总数增加较大, 但成核期时间和固相析出率反而增加较少。

由图 3、4、7、8 可看出: 所有成核速率曲线均表现为不同程度地迅速上升和缓慢下降, 这是成核期过饱和产生与消失同时并存的固有特征。此外, 高过饱和度下晶粒的附聚(连生体)也使晶核形成前期的表观粒子数有所增多; 而碰撞和微摩擦产生的二次成核却导致后期晶核生成增加。

3.2 不同加热强度和搅拌速度下 APT 结晶的成核速率

不同加热强度和搅拌速度下结晶 APT 粒度分布的积分曲线分别见图 5 和图 6; 其成核速率与时间的函数关系见图 7 和图 8; 得出的特征参数见表 2、表 3。不搅拌条件下 APT 的部分成核速率数据列于表 4。结果表明: 提高加热强度和搅拌转速对成核期的影响与 NH_4Cl 和 WO_3 升高的结果相似, 但搅拌的影响较大。

强烈搅拌下溶液温度上升快, NH_3 的逸出加剧, 过饱和生成速度快导致初期成核速率高。然而搅拌也使扩散速度加快, 介稳区宽度

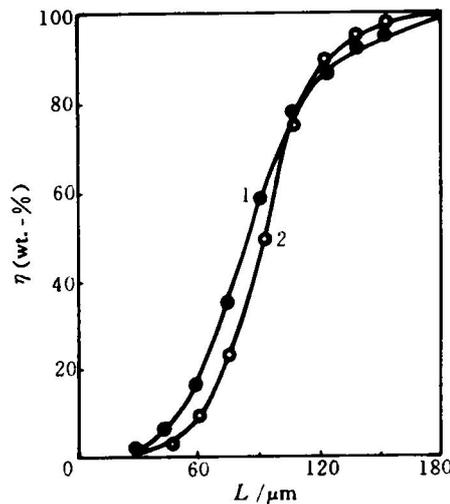


图 5 不同加热强度下 APT 粒度分布积分曲线

(WO_3 0.91 mol/dm³; NH_4Cl 2.5 mol/dm³;
 NH_4OH 2 mol/dm³; ω 2π rad/s)
1— 3.0×10^5 Pa; 2— 1.5×10^5 Pa

缩小。随着大量已有晶核长大，过饱和迅速消失，溶液应很快进入不能自发成核的第一介稳态。表2的数据证实了上述分析：虽然晶核总数增加了3倍，达到 29.6×10^7 粒/dm³，而成核期结束时固相析出率却稍有下降。过饱和度和

较小的成核中后期，二次晶核的大量产生是图8曲线1下降较为缓慢的原因。同时二次晶核长大到可以看见的时间长短不一，全部晶核显现须有足够长的暴露时间^[6]也使成核期大为延长。

从表4可看出：不搅拌条件下APT成核速率呈现缓慢上升的特征，这直接与过程的过饱和度变化缓慢有关。生成的晶核长大到一定尺寸即沉于结晶器底部，而且随着溶液比重的下降这一尺寸越来越小，悬浮的时间渐短。晶核长大耗用的过饱和度很少，与过饱和度有关的温度变化也较慢。不搅拌条件下得到一种在0~120 μm 粒度范围内质量分布均匀的APT晶体。

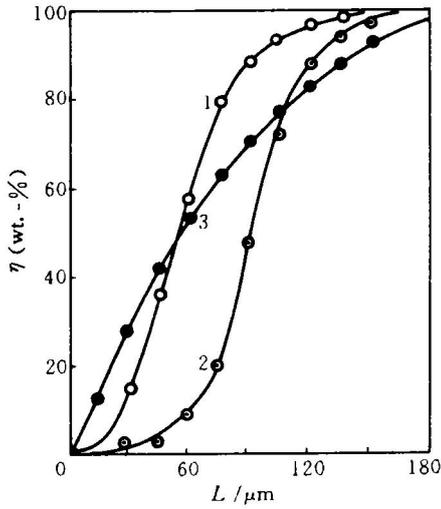


图6 不同搅拌转速下APT
粒度分布积分曲线

($P 1.5 \times 10^5$ Pa, 其余条件同图5)

1— 3π rad/s; 2— 2π rad/s; 3—0 rad/s

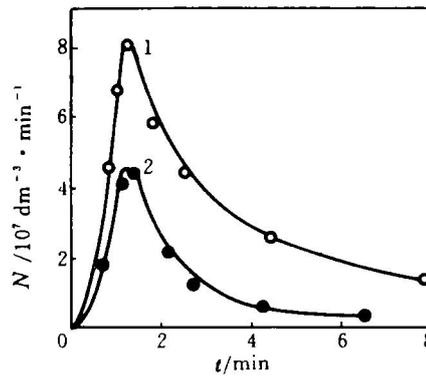


图8 不同搅拌转速下APT成核
速率与时间关系

(试验条件同图6)

1— 3π rad/s; 2— 2π rad/s

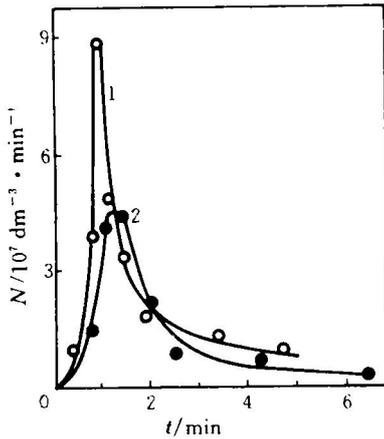


图7 不同加热强度下APT
成核速率与时间的关系

(试验条件同图5)

1— 3.0×10^5 Pa; 2— 1.5×10^5 Pa

表2 不同加热强度(夹套蒸汽压)
下APT的成核特征参数

夹套蒸汽压 / $\times 10^5$ Pa	η_{end} (wt.-%)	t_{max} /min	t_{end} /min	L_{max} / μm
1.5	10.6	1.3	7.8	84
3.0	16.3	1.1	9.7	77.5

夹套蒸汽压 / $\times 10^5$ Pa	N_{max} (10^7 粒/dm ³ · min)	$\sum_{L_{\text{end}}}^{L=\infty} N_L$ (10^7 粒/dm ³)	$T_0 \sim T_{\text{end}}$ /C
1.5	4.38	7.32	91 ~ 92
3.0	8.92	12.22	94 ~ 95

注：其他试验条件同图5。

(下转41页)

3 结论

用 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 固体电解质构成原电池, 在 $873 \sim 1153 \text{ K}$ 温度区间测定了反应 $\text{La}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Pb}(\text{s}) = \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}(\text{s})$ 的自由能变化, 即复合氧化物 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ 的标准生成自由能, 其值为:

$$\Delta G^\circ = -202\,000 + 114T \text{ (J/mol)}$$

参考文献

- 1 Warzee M H *et al.* J Amer Ceramic Society, 1965, 48(1): 15-17.

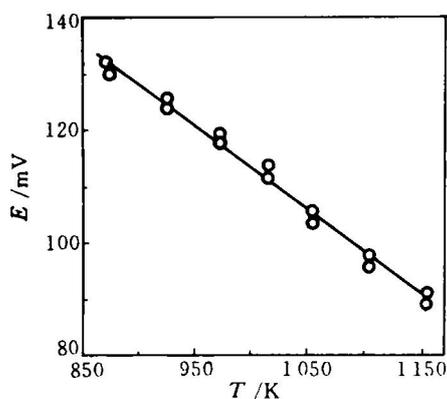


图4 电动势与温度的关系

(上接38页)

表3 不同搅拌转速下 APT 的成核特征参数

搅拌转速 /rad · s ⁻¹	η_{end} (wt.-%)	t_{max} /min	t_{end} /min	L_{max} /μm
2π	10.6	1.3	7.8	84
3π	10.2	1.2	12.3	57.5

搅拌转速 /rad · s ⁻¹	N_{max} (10 ⁷ 粒/dm ³ · min)	$\sum_{L_{\text{end}}}^{L=\infty} N_L$ (10 ⁷ 粒/dm ³)	$T_0 \sim T_{\text{end}}$ /C
2π	4.38	7.32	91 ~ 92
3π	8.0	29.6	91 ~ 92

注: 其他试验条件同图6。

表4 不搅拌条件下 APT 的成核速率

t/min	8.1	56.9	101.2	167
$\frac{N}{(10^7 \text{粒}/\text{dm}^3 \cdot \text{min})}$	0.24	1.56	4.54	7.42

注: 其他试验条件同图6。

4 结论

(1) 本文将最终产品粒度组成与晶体生长速率结合, 定量地评定了 APT 的成核速率。

(2) APT 成核速率呈现迅速上升、缓慢下降的现象是成核期过饱和生成与消失同时并存的固有特征, 也与连生体形成和二次成核有关。

(3) 试验条件范围内, APT 蒸发结晶成核期为 $6.8 \sim 12.3 \text{ min}$, 成核速率最大值出现时间为 $1.1 \sim 2.6 \text{ min}$, 最大成核速率为 $1.66 \sim 10.37 \times 10^7 \text{ 粒}/\text{dm}^3 \cdot \text{min}$, 生成晶核的总数在 $4.74 \sim$

$36.02 \times 10^7 \text{ 粒}/\text{dm}^3$, 成核期结束时的固相析出率在 $7.6 \sim 20.4 \text{ wt.-%}$ 左右。

(4) 升高 NH_4Cl 和 WO_3 浓度, 提高升温 and 搅拌速度, 使成核期延长、成核速率最大值出现时间缩短, 最大可能粒径减小, 最大成核速率和成核总数增加。除强烈搅拌下稍有下降外, 成核期结束时的固相析出率均增大。其中 NH_4Cl 浓度对成核期和成核期结束时的固相析出率影响较明显。而搅拌和 WO_3 浓度对成核总数和最大可能粒径的影响更显著。

(5) NH_4Cl 掺入不仅导致多相平衡移动、APT 溶解度下降, 也使成核期过饱和生成和消失速度加快。快速搅拌引起 APT 成核中后期二次晶核大量产生。

参考文献

- 1 Nielsen A E. Kinetics of Precipitation. Pergamon Press, 1964. 350.
- 2 Ottens E G, Botsaris G D. J Cryst Growth, 1972, 13/14: 506-509.
- 3 Hanna J D, Hileman O E. Can J Chem, 1972, 50(17): 2859-2864.
- 4 Velazquez J A, Hileman O E. Can J Chem, 1970, 48(18): 2896-2899.
- 5 万林生等. 中国有色金属学报, 1994, 4(4): 41-45.
- 6 Garabedian H, Srickland-Constable R F. J Cryst Growth, 1972, 13/14: 506-509.