

钼酸铵在氢气气氛中的还原行为^①

尹周澜 周桂芝 赵秦生 陈绍衣

(中南工业大学冶金系, 长沙 410083)

王思清 刘国荣

(宝鸡有色金属加工厂, 宝鸡 721014)

摘 要 通过 X 射线衍射(XRD)分析, 研究了三种多相钼酸铵在高温下的氢还原行为。结果表明, 高温下氢气气氛中, 钼酸铵首先发生热分解反应, 生成 MoO_3 , 再发生还原反应生成 MoO_2 。热分解过程形成 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{11}\text{O}_{13}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{24}\text{O}_{67}$ 中间相, 这些中间相在氢气气氛中要较空气气氛中更稳定。 MoO_3 在还原过程中形成 $\text{MoO}_{2.80}$ 和 Mo_4O_{11} 中间相。

关键词 钼酸铵 氢还原 X 射线衍射分析

由钼酸铵原料制备金属钼粉一般采用两种方法, 一种是先将原料锻烧成 MoO_3 , 再分步氢还原为 MoO_2 和金属钼粉。第二种方法是原料直接氢还原成 MoO_2 , 再继续还原得到钼粉。

钼酸铵直接还原成 MoO_2 的过程中, 既有热分解反应, 又有氢还原反应, 物理化学变化比较复杂。同时, 不同来源的钼酸铵的化学成分及相组成有时相差很大。因此对直接还原过程及还原产物 MoO_2 的性质有较大影响。本文通过高温 XRD 分析, 研究了三种相成分分别为^[1] AM-1: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (少量) + $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (少量) + β - $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$; AM-2: $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ + β - $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (少量) 及 AM-3: $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ + β - $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的多相钼酸铵工业原料在氢气气氛中还原成 MoO_2 的过程, 并比较了它们反应性能的差别。

1 多相钼酸铵的 XRD 分析

分别将多相钼酸铵样品磨细, 置于 3014X

射线衍射仪的密闭样品架上。实验在氢气气氛中进行, 氢气经浓 H_2SO_4 脱水, 经 400 mL/min 的流速进入实验体系。实验升温前, 预先通氢气 15 分钟驱赶体系中的空气, 经爆鸣实验检验后开始升温。升温速度 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 300 $^\circ\text{C}$ 开始进行 XRD 测试后升温速度为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试前恒温 2 分钟, 使钼酸铵样品达到热平衡。采用 Cu- $K\alpha$ 靶, 衍射角 2θ 的扫描速度 4 $^\circ/\text{min}$, 测得不同温度下 AM-1, AM-2 和 AM-3 的 XRD 图谱。

从 XRD 图谱, 得到不同温度下由 AM-1, AM-2 和 AM-3 的物相转变形成的混合物的相组成(见表 1~3)。由主要衍射峰的相对强度, 可以判断混合物不同物相的相对含量, 表中 L , S , T 分别表示混合物中存在大量、少量和微量的某种物相。

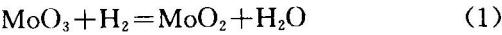
2 AM-1, AM-2 和 AM-3 的氢还原行为

单相钼酸铵的氢还原行为研究较少, 而多相钼酸铵的氢还原行为则未见报道。Chakurov 等^[2]在回转窑中用仲钼酸铵制备钼粉时, 发现

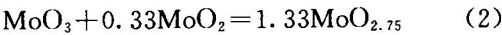
① 收稿日期: 1994-01-22; 修回日期: 1994-03-15

仲钼酸铵在较低温度下首先转变为 Mo_4O_{11} 。

有关 MoO_3 还原行为的研究比钼酸铵的多。Hegedus 等^[3]认为 MoO_3 在氢气气氛中首先还原生成 MoO_2 ：



MoO_3 和 MoO_2 进一步反应生成 $\text{MoO}_{2.75}$ (即 Mo_4O_{11})：



$\text{MoO}_{2.75}$ 再发生还原反应生成金属钼：



Vassilev 等^[4]认为 MoO_3 的还原过程仅存在 MoO_3 和 MoO_2 的平衡反应，而不存在任何中间相的平衡反应。Grigor'ev 等^[5]在研究 MoO_3 精矿的还原过程时，还检测到 Mo_2O_3 和 Mo_8O_{23} 等中间相。

2.1 钼酸铵的氢还原过程

由表 1 和表 3 可见，AM-1 和 AM-3 加热至 300℃ 时首先发生热分解反应，生成 MoO_3 ，热分解过程形成中间相 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{43}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{67}$ ，此时混合物的物相组成与同温度下空气气氛中的相同^[6]。温度升高到 350℃ 时， MoO_3 还没有发生还原反应。400℃ 时，中间相 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{67}$ 分解完全， MoO_3 量增多。同时， MoO_3 开始发生还原，反应生成 MoO_2 ，并有 $\text{MoO}_{2.80}$ 和 Mo_4O_{11} 两个中间相形成。450℃ 时，仍有大量中间相 Mo_4O_{11} 存在。至 550℃，还原反应结束，得到 MoO_2 。

由表 2 可见，AM-2 在 300℃ 时仍保持其物相组成不变，当加热至 350℃，AM-2 中四钼酸铵的热分解反应已基本完全，反应形成 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{67}$ 中间相和 MoO_3 。同时， MoO_3 的还原反应开始进行，反应形成 $\text{MoO}_{2.80}$ 和 Mo_4O_{11} 中间相，550℃ 还原反应结束，得到 MoO_2 。

由此可见，氢气气氛中加热钼酸铵时，钼酸铵首先发生热分解反应，生成 MoO_3 ，当温度继续升高时 MoO_3 才开始发生还原反应，生成 MoO_2 ，即钼酸铵按以下步骤发生热分解反

应和还原反应：

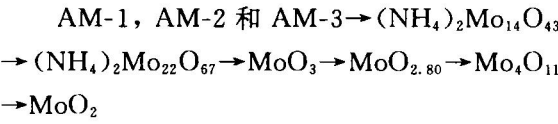


表 1 氢气气氛中不同温度下
AM-1 的物相组成

$T/^{\circ}\text{C}$	300	350	400	450	500	550
$(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$	T					
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	L	T				
$\beta\text{-(NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	L					
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{43}$	L					
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{67}$		L				
MoO_3	S	S	L			
$\text{MoO}_{2.80}$			S			
Mo_4O_{11}			L	L	S	
MoO_2			L	L	L	L

表 2 氢气气氛中不同温度下
AM-2 的物相组成

$T/^{\circ}\text{C}$	300	350	400	450	500	550
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	S					
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	L	T				
$\beta\text{-(NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	L	T				
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{67}$		L				
MoO_3		S	L	T		
$\text{MoO}_{2.80}$		S	S			
Mo_4O_{11}		S	L	L	S	
MoO_2		S	L	L	L	L

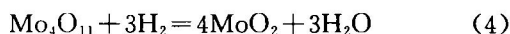
表 3 氢气气氛中不同温度下
AM-3 的物相组成

T / C	300	350	400	450	500	550
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	S					
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	L	T				
$\beta\text{-(NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	L	T				
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{43}$	L					
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{67}$		L	T			
MoO_3	S	S	L	T		
$\text{MoO}_{2.80}$			S			
Mo_4O_{11}			L	L	S	
MoO_2			L	L	L	L

2.2 MoO_3 还原过程的中间相和中间反应

由表 1~3 可见， MoO_3 在还原过程中形成 $\text{MoO}_{2.80}$ 和 Mo_4O_{11} 两个中间相，其中 Mo_4O_{11} 相

的含量较高,稳定存在的温度范围较宽,表明 Mo_4O_{11} 要较 $\text{MoO}_{2.80}$ 的稳定性强。由于 500℃ 时存在 Mo_4O_{11} 和 MoO_2 两个相,而 550℃ 时全部为 MoO_2 ,表明温度高于 500℃ 时存在如下还原反应:



因此, MoO_3 还原成 MoO_2 的过程不仅存在 MoO_3 的还原反应,同时还存在中间相 Mo_4O_{11} 的还原反应,此结果与 Hegedus 等^[3]的一致。

2.3 不同气氛中钼酸铵热分解性能的比较

比较 AM-1, AM-2 和 AM-3 在氢气气氛中各温度下的物相组成及我们研究得到的在空气气氛中同一温度下的物相组成^[6],发现氢气气氛中 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{43}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{67}$ 中间相的含量较高,稳定存在的温度范围也较宽,表明氢气气氛中热分解反应的中间相的稳定性较空气气氛中强。

AM-2 在空气气氛中加热至 300℃ 时已经开始发生热分解反应生成 MoO_3 ,同时形成中间相 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{43}$ ^[6]。由表 2 可见,AM-2 在氢气气氛中加热至 300℃ 时仍保持其初始物相组成。表明氢气气氛中 AM-2 的热分解反应较空气气氛中难进行。

2.4 AM-1, AM-2 和 AM-3 在氢气气氛中反应性能的比较

由表 1~3 可见,AM-1 和 AM-3 在 300℃ 就已发生热分解反应, MoO_3 的还原反应则在 400℃ 才开始进行;AM-2 在 300℃ 时还没有发生热分解反应,350℃ 时既发生了热分解反应,同时 MoO_3 的还原反应也开始进行,即氢气气氛中,AM-2 的热分解反应较难进行,而由热分解反应生成的 MoO_3 很容易被氢气还原。由此说明 AM-2 相继发生热分解反应和 MoO_3 的还原反应的温度很接近,而 AM-1 和 AM-3 相继发生热分解反应和 MoO_3 的还原反应的温度间隔较大。

上述三种钼酸铵原料在氢气气氛中反应性

能的差别与我们在实际生产过程中观察到的现象一致。生产操作时,当向回转窑中投入 AM-2 物料时,由于 AM-2 沿窑移动在较短区间内相继发生热分解反应和还原反应,因此窑内温度波动较大。当投入 AM-1 或 AM-3 物料时,AM-1 或 AM-3 沿窑在较长区间内相继发生热分解反应和还原反应,窑内温度波动较小。因此,实际生产过程中必须合理搭配各种不同物料,才能保证生产过程的稳定性。

3 结论

(1) 高温下氢气气氛中钼酸铵首先发生热分解反应,生成 MoO_3 ,再发生还原反应生成 MoO_2 。热分解过程形成 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{43}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{67}$ 中间相,还原过程形成 $\text{MoO}_{2.80}$ 和 Mo_4O_{11} 中间相。

(2) 中间产物 Mo_4O_{11} 在 500℃ 以上发生还原反应生成 MoO_2 。

(3) 热分解反应的中间相 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{43}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{67}$ 在氢气气氛中的稳定性较空气气氛中大。

(4) 氢气气氛中 AM-2 相继发生热分解反应和还原反应的温度间隔较 AM-1 和 AM-3 的小。

参考文献

- 1 尹周澜等. 稀有金属与硬质合金, 1993, 113: 572—575.
- 2 Chakurov D *et al.* Rudodobiv Met (Sofia), 1967, 22(9): 57—60.
- 3 Hegedus A J *et al.* Z Anorg Allg Chemie, 1957, 293: 56—83.
- 4 Vassilev C *et al.* Inst Mining Met Trans Section C, 1968, 77: 36—38.
- 5 Grigor'ev S M *et al.* Stal', 1988, 10: 94—97.
- 6 尹周澜等. 有色金属, 1994, 46(3): 61—65.