

# NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 系仲钨酸铵 结晶动力学<sup>①</sup>

## I 仲钨酸铵蒸发结晶机理及诱导期变化规律

万林生

(南方冶金学院冶金系, 赣州 341000)

胡之钧

(赣州钨钼材料厂, 赣州 341000)

于浓芳 魏光敬

(廊坊钨钼材料厂, 廊坊 102800)

### 摘要

用酸碱质子理论解释了 APT 蒸发结晶酸化过程; 讨论了 NH<sub>4</sub>Cl 掺入对聚合和相变两反应过程的影响机理; 研究了一定组分浓度、温度和搅拌条件下, APT 结晶诱导期变化的规律; 探讨了由诱导期过饱和和形成速度控制晶核形成时过饱和度大小的途径。

**关键词:** 仲钨酸铵 结晶机理 动力学 诱导期

由于在仲钨酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]·4H<sub>2</sub>O, 简称 APT)结晶过程除去钼、钠、钾、硅、磷、砷的研究上取得进展<sup>[1-4]</sup>, 已能有效地控制 APT 的化学质量。但是在 NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 系蒸发结晶中稳定地制取预定产品粒度、粒度分布和理想晶形的 APT 产品还十分困难。除间隙结晶本身的特点外, 我们对包括结晶机理在内的 APT 结晶全过程的诱导期、晶核形成和晶体生长的晶析动力学, 及其在复杂的流体动力学条件下的变化缺乏定量的系统研究。运用诸如起始钨浓度、温度、搅拌、补加料液和添加晶种等工艺条件时, 难以把握程度和时机; 对各种因素的相互影响也尚不清楚, 往往得出不稳定或完全不同的结果<sup>[5-8]</sup>。

APT 的晶体特性很大程度上取决于相变发生时的初始过饱和度。已经建立的定量关系表明<sup>[9]</sup>: 作为相变过程的潜伏转变期, 诱导期延续时间( $t_{ind}$ )直接反映了相变前的成核趋势

—初始过饱和度的大小。此外, 一定条件下延续时间的改变也能定量反映多组分系统杂质改变物质溶解度的程度<sup>[10]</sup>。

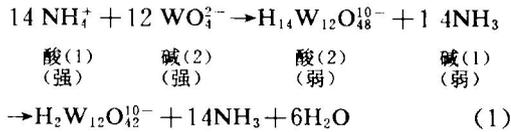
### 1 结晶机理

APT 结晶加热脱氨过程相当于溶液的酸化。按照酸碱质子理论, 能够释放出 H<sup>+</sup> 的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是酸, 其裸露的氢核与氧结合, 可削弱 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的中心离子 W<sup>6+</sup> 与氧的成键作用, 导致 W<sup>6+</sup> 周围电子密度降低, 给亲核试剂创造了亲核环境, 有利于氧桥键的形成。即 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的存在有利于 W=O 键转变成 W—O—W 或 W—OH—W 键。生成物 NH<sub>3</sub> 受热气化逸出体系, 使溶液中钨酸根在不加入无机酸的情况下得以不断聚合成仲钨酸根。

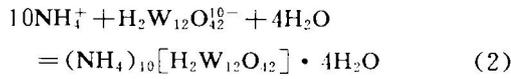
APT 结晶可分为酸碱反应和相变两个过程。仲钨酸根 B(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub><sup>10-</sup>)可看作两对共轭酸

① 中国有色金属工业总公司分析测试基金资助 收稿日期: 1993年7月17日; 修回日期: 1993年11月1日

碱质子转移反应后,在溶剂 H<sub>2</sub>O 等的氢键作用下,缩去 6 个水分子而成:



NH<sub>3</sub> 的逸出使(1)反应不断向右进行,当仲钨酸根 B 的浓度超过自发成核的极限浓度后,发生相变:



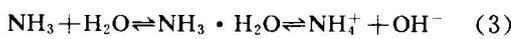
APT 结晶过饱和形成的快慢取决于(1)式聚合反应速度;过饱和和消失的快慢则由(2)式晶核形成及晶体长大的相变速度决定。

虽然吸附容量和解吸效果存在差别,但由于解吸剂组成一定,离子交换制取的钨酸铵溶液的 WO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 含量可在一定范围波动,总 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度维持不变。溶液主要成分见表 1。

表 1 离子交换制取的钨酸铵溶液组成(mol/L)

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	总 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
0.8~1.5	3.4~1.5	2~3	7~7.5

作为可溶性杂质, NH<sub>4</sub>Cl 的掺入使溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度增加,至少导致下述结果:(1)式 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的聚合反应和(2)式多相离子平衡向右移动;同多阴离子的组成、价态和摩尔分数发生变化;仲钨酸铵的溶解度降低。质量作用也使钨酸根转变成仲钨酸根 B 及相变反应速度加快。此外,溶液中存在着的下述平衡关系:



也因同离子效应而向生成 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 的方向移动; NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 电离度降低使得溶液 pH 下降。

离子交换工艺制取的 APT 往往平均粒径偏小、粒度分布较宽、颗粒易碎。

## 2 试验

选取由经典工艺和离子交换工艺所产相同体积的钨酸铵溶液为试验料液;部分溶液由氨

水稀释配制; NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 含量均为 2~2.2 mol/L。采用装有锚式搅拌器、排风装置和水银温度计(精度±0.03℃)、容积为 1500 L 和 2000 L 的敞开式搪瓷反应锅。

用纯水清洗反应器后放入定量溶液,调节蒸汽阀门维持夹套蒸汽压力为一定值(控制精度为±0.5×10<sup>4</sup> Pa)。记录一定时间水银温度计的读数,并迅速取样测定溶液比重。特别是记录沸点和晶核形成点温度。

## 3 结果与分析

### 3.1 溶液组成对诱导期延续时间的影响

相同夹套蒸汽压力和搅拌转速下,两种工艺所产的钨酸铵溶液结晶诱导期随起始 WO<sub>3</sub> 浓度的变化如图 1 所示。不同 NH<sub>4</sub>Cl 和 WO<sub>3</sub> 浓度下 APT 结晶的诱导期见表 2、表 3。由 Хамский 给出的相对过饱和度(δ = ΔC/C<sub>eq</sub>)和诱导期的关系式<sup>[11]</sup>,可推导出:

$$\delta_1/\delta_2 = t_{ind2}/t_{ind1} \quad (4)$$

依上式计算出的相对过饱和度比值(δ/δ<sub>0</sub>)见表 2、表 3。

图 1 中曲线 1 随着起始 WO<sub>3</sub> 浓度的下降、NH<sub>4</sub>Cl 浓度的升高,向曲线 2 靠拢,诱导期时间差缩小,曲线 2 与曲线 1 诱导期的比值

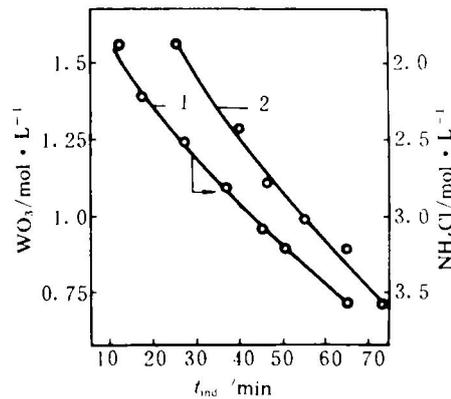


图 1 组成对诱导期的影响

(转速 2π rad/s; 蒸汽压力 1.5×10<sup>5</sup> Pa)

1—离子交换工艺制取,总 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 7 mol/L;

2—经典工艺制取, NH<sub>4</sub>Cl 微量

( $t_{\text{ind}2}/t_{\text{ind}1}$ ) 减小。表 2、表 3 中  $\delta/\delta_0$  值的变化说明: 与起始钨浓度升高相比, 由于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  掺入、聚合速度加快以及 APT 溶解度下降, 引起介稳区宽度扩大带来的初始过饱和度增大相对较小。表 2 中钨浓度不变的条件下, 随  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度升高诱导期缩短逐渐趋缓的结果表明: 初始过饱和度不随  $\text{NH}_4\text{Cl}$  摩尔数增加而成比例增大。除了  $\text{WO}_3$  浓度本身的限制之外, 溶解度下降引起的第二极限浓度(进入不稳态的界限)降低, 以及反作用的盐效应增大也是重要原因。所以, 在较低的起始钨浓度下降低溶液  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{WO}_3$  值, 才能有效地控制初始过饱和度不致太大。

表 2 不同  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度下的诱导期变化

$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	1.6	2.5	3.2
$t_{\text{ind}}/\text{min}$	65	55	48	45
$\delta/\delta_0$	1	1.14	1.35	1.44

注:  $\text{WO}_3$  0.91 mol/L; 转速  $2\pi \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 蒸汽压力  $1.5\times 10^5 \text{ Pa}$ ; 起始温度 29 °C; 溶液体积 1250 L。

表 3 不同  $\text{WO}_3$  浓度下的诱导期变化

$\text{WO}_3/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.71	0.91	1.23
$t_{\text{ind}}/\text{min}$	65	48	25
$\delta/\delta_0$	1	1.35	2.6

注:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.5 mol/L; 转速  $2\pi \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 蒸汽压力  $1.5\times 10^5 \text{ Pa}$ ; 起始温度 29 °C; 溶液体积 1250 L。

随着起始钨浓度的升高, 两体系溶液的诱导期均平稳缩短表明: APT 蒸发结晶的介稳区宽度较大。这是因为分子质量大、组成复杂、溶解度较低的物质趋向于生成稳定的过饱和溶液。此外, APT 过饱和不能瞬时产生, 其生成速度不但依赖于  $\text{NH}_3$  的逸出而且还取决于仲钨酸根 A 向仲钨酸根 B 的转变, 而这一过程在较高的 pH 和较低的温度下极其缓慢, 需要一定的加热陈化时间。

由图 1 看出: 当  $\text{WO}_3$  浓度减小到 0.7 mol/L 时, 两种溶液的诱导期均未出现大大延长的趋势, 说明此浓度尚未接近各自的第一介稳界限(不可能发生均相成核的浓度)。在较窄的曲线范围内采用外推法可知<sup>[12]</sup>: 试验条件下, 曲线 1 约在  $\text{WO}_3$  浓度 1.85~1.95 mol/L、曲线 2

约在 2.10~2.20 mol/L 时, 诱导期趋近于零(扣除晶核形成的最低极限时间), 即超过这一浓度溶液进入不稳态而很快结晶。工业生产中也发现, 当解吸出的钨酸铵溶液中  $\text{WO}_3$  浓度为 1.77~1.85 mol/L、液温为 50 °C 时, 若不增加解吸剂中  $\text{NH}_3$  的浓度, 交换柱内将出现 APT 微量结晶。 $\text{WO}_3$  浓度低于上述数值是由于交换柱内固体微粒的多相成核条件所致。

### 3.2 组成对诱导期温度和比重变化的影响

APT 的结晶诱导期经历了起始点( $T_0$ )→沸点( $T_b$ )→晶核生成点( $T_{\text{ind}}$ )的温度变化过程。与 3.1 相同的条件下, 不同  $\text{WO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、浓度下诱导期温度和比重的变化历程如图 2、图 3 所示。其  $T_0$ 、 $T_b$ 、 $T_{\text{ind}}$  及各点间停留时间的对比数值见表 4、表 5。

一定组分和外界压力下钨酸铵溶液的沸点和比重应随  $\text{NH}_3$  含量的增加而降低。由于沸点前  $\text{NH}_3$  未饱和, 溶液  $\text{NH}_3$  含量的变化特征直接与  $\text{NH}_3$  的生成溶解和逸出速度有关。难挥发钨酸盐和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度的升高不仅使(1)式生成  $\text{NH}_3$  的速度加快, 而且导致  $\text{NH}_3$  的逸出速度下降。加之诱导期缩短,  $\text{NH}_3$  的挥发率低, 相同时间和温度下溶液的  $\text{NH}_3$  含量较高。

氨的积分溶解热很大, 当  $\text{NH}_3$  浓度为 0 和

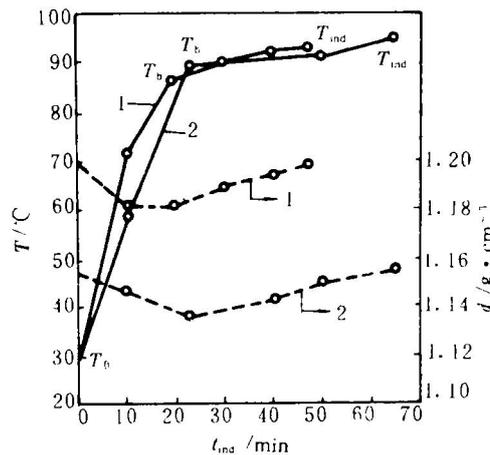


图 2 起始钨浓度对诱导期  
温度  $T$  和比重  $d$  的影响

(转速  $2\pi \text{ rad/s}$ ; 蒸汽压力  $1.5\times 10^5 \text{ Pa}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.5 mol/L)

1— $\text{WO}_3$  0.91 mol/L; 2— $\text{WO}_3$  0.71 mol/L

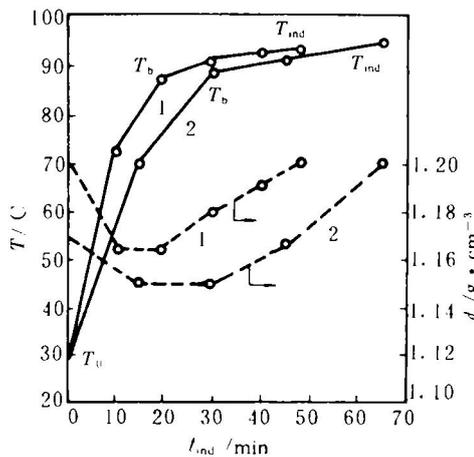


图3 氯化铵浓度对诱导期  
温度  $T$  和比重  $d$  的影响

(转速  $2\pi$  rad/s; 蒸汽压力  $1.5 \times 10^5$  Pa;  $WO_3$  0.91 mol/L)  
1— $NH_4Cl$  2.5 mol/L; 2— $NH_4Cl$  0 mol/L

表4 不同  $WO_3$  浓度下诱导期  
温度变化特征

$WO_3 /$ $mol \cdot L^{-1}$	温 度 / °C		停留时间 / min	
	$T_b$	$T_{ind}$	$T_0 \rightarrow T_b$	$T_b \rightarrow T_{ind}$
0.71	89.5	95.5	25	40
0.91	87.5	94	19	29
1.23	85	93	12	13

注:  $NH_4Cl$  2.5 mol/L; 转速  $2\pi$  rad/s; 蒸汽压力  $1.5 \times 10^5$  Pa;  
 $T_0 = 29$  °C; 溶液体积 1500 L.

表5 不同  $NH_4Cl$  浓度下诱导期  
温度变化特征

$NH_4Cl /$ $mol \cdot L^{-1}$	温 度 / °C		停留时间 / min	
	$T_b$	$T_{ind}$	$T_0 \rightarrow T_b$	$T_b \rightarrow T_{ind}$
0	89	95	30	35
1.6	88	94	25	31
2.5	87.5	94	19	29
3.2	85.5	93	17	28

注:  $WO_3$  0.91 mol/L; 转速:  $2\pi$  rad/s; 蒸汽压力  $1.5 \times 10^5$  Pa;  
 $T_0 = 29$  °C; 溶液体积 1500 L.

10 (wt.-%) 时, 其值 ( $\Delta H$ ) 分别为  $-8.328 \times 10^5$ 、 $-7.997 \times 10^5$  J/kg 溶解氨, 而钨聚合反应的热效应以及钨酸盐、 $NH_4Cl$  与水的比热差相对很小。 $NH_3$  的生成溶解速度快而逸出速度慢是溶液温度升高较快的主要原因。

$NH_3$  含量的升高和加热升温带来的体积膨

胀使溶液的比重在沸点时达到最低值。此后随着沸点升高, 气液平衡状态下溶液的  $NH_3$  含量和体积急剧下降, 比重开始上升。曲线上升的斜率基本一致是因为: 虽然组分不同, 但  $NH_3$  含量下降的趋势接近。

$NH_4Cl$  浓度升高不但使(1)式反应速度加快、初始过饱和度增大、诱导期缩短, 而且在较低沸腾温度即较高的  $NH_3$  浓度下生成晶核表明: (1)式反应平衡发生了移动, 相同的温度和起始钨浓度下, 反应物  $WO_4^{2-}$  的摩尔分数减少了, 而同多阴离子  $HW_6O_{21}^{3-}$ 、 $H_2W_{12}O_{42}^{6-}$  的摩尔分数增加了。

### 3.3 升温速度对诱导期的影响

相同溶液组成和搅拌速度下的影响见图4。图中1、2、3线的  $T_b$  和  $T_{ind}$  分别为89、88、87.5 °C和91、93、94 °C。 $T_0 \rightarrow T_b$ 、 $T_b \rightarrow T_{ind}$  的停留时间分别为70、51、19 min 和20、24、29 min。结果表明: 升温速度加快, 诱导期缩短,  $T_b$  下降,  $T_{ind}$  上升,  $T_0 \rightarrow T_b$  时间缩短, 但  $T_b \rightarrow T_{ind}$  时间延长。

升温速度快, 溶液在沸点前加热陈化时间短, 不但  $NH_3$  的挥发率低、 $T_b$  下降, 而且仲钨酸根 A 向仲钨酸根 B 的转化率低。由于距能自发成核的过饱和度相差较远, 导致  $T_b \rightarrow T_{ind}$  时间延长及  $T_{ind}$  升高。

依文献[13]提出的成核速率关系式:

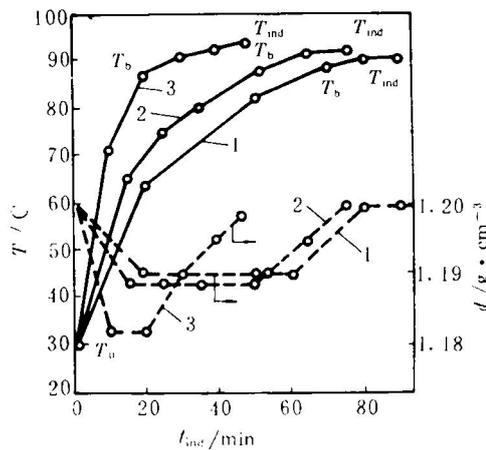


图4 升温速度对诱导期的影响

$WO_3$  0.91 mol/L;  $NH_4Cl$  2.5 mol/L; 转速  $2\pi$  rad/s

$$\dot{N} = K_N \exp\left[-\frac{k\sigma^3 \gamma^2}{(kT)^3 (\ln S)^2}\right]$$

升温速度快不但引起初始过饱和度( $S$ )增大(诱导期缩短),而且在较高的温度( $T$ )下形成晶核也使成核过程阶数( $K_N$ )增大。诱导期结束后成核速率加快将使较高的初始过饱和度迅速消失。对快速升温下结晶产品的分析证实: APT 粒度较细。不同升温速度下溶液的比重变化同样表明了  $\text{NH}_3$  含量和过饱和度变化的规律。

### 3.4 搅拌速度对诱导期的影响

相同组成和夹套蒸汽压力下的影响见表6。结果表明: 搅拌使诱导期缩短;  $T_b$  上升但  $T_{ind}$  变化较小; 较高压力下搅拌的影响明显减弱。

表6 搅拌速度对诱导期的影响

蒸汽压力 /10 <sup>5</sup> Pa	转速 /rad·s <sup>-1</sup>	温度/°C		停留时间/min	
		$T_b$	$T_{ind}$	$T_0 \rightarrow T_b$	$T_b \rightarrow T_{ind}$
1.5	2 $\pi$	89	91	65	20
	3 $\pi$	90	91	43	15
3.0	2 $\pi$	87.5	94	33	25
	3 $\pi$	89	94.5	25	23

注:  $\text{WO}_3$  1 mol/L;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.5 mol/L。

搅拌转速快,形成的旋涡直径大、高度深、流速快,溶液与锅壁的接触面积增加,热交换快。 $\text{NH}_3$ 的逸出加剧导致过饱和生成速度快,过饱和度增大。另一方面,搅拌也使扩散速度加快,溶液的介稳区宽度缩小,  $\Delta C$  变小使诱导期常数  $K$  下降。虽然上述两点均使溶液的稳定性降低、诱导期缩短,它们对晶核形成时过饱和度大小的影响却是相反的。

## 4 结 论

(1) APT 蒸发结晶可分为两对共轭酸碱质子转移和仲钨酸铵相变两个反应过程。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  掺入使上述平衡移动、反应速度加快,即过饱

和的形成和消失速度加快。

(2) 起始  $\text{WO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度升高使沸点前后过饱和形成速度增大,溶液温度升高较快,诱导期缩短,其中  $\text{WO}_3$  浓度影响更大。

(3) 搅拌使聚合反应速度加快、介稳区宽度缩小,导致初始过饱和度分别增大和减小。两者均使诱导期缩短。只有在较低蒸汽压力和搅拌转速范围内提高转速才能有效地降低初始过饱和度。

(4) 升温速度加快,诱导期缩短。但沸点时过饱和度较小。晶核生成点过饱和度显著增大。

(5) APT 结晶诱导期内溶液比重由下降到上升的变化表明了  $\text{NH}_3$  含量和过饱和度变化的特征。

### 参考文献

- 1 Smithells C J. Tungsten. New York: Chemical Publishing Co, 1953.
- 2 万林生. 稀有金属, 1992, 4: 250—254.
- 3 万林生. 化工冶金, 1993, 2: 143—149.
- 4 万林生. 稀有金属, 1993, 4: 245—249.
- 5 王志雄等. 化工冶金, 1991, 1: 39—46.
- 6 张发饶等. 稀有金属与硬质合金, 1988, 3: 1—5.
- 7 魏庆玉. 稀有金属与硬质合金, 1989, 1: 19—21.
- 8 刘光跃. 稀有金属与硬质合金, 1991, 3: 15—17.
- 9 Хамский Е. В. Кристаллизация и свойства кристаллических веществ. Л Наука, 1971. 36—49.
- 10 Хамский Е. В., Подозерская Е. А., Павлова Л. В. ТОХТ, 1973, 7(4): 607—609.
- 11 Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. Л Наука, 1967: 150.
- 12 Хамский Е. В., Седельникова Н. Л. Кристаллизация и свойства кристаллических веществ. Л Наука, 1971. 49—57.
- 13 Nielsen A E. Kinetics of Precipitation. Pergamon Press, 1964. 350.