

冶炼工艺

多序列非团聚二钼酸铵生产工艺研究

杨伟^{1,3}, 刘锦锐³, 易建³, 高志强^{1,3}, 杨晓娇²

(1. 成都虹波实业股份有限公司, 四川 成都 610100; 2. 四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610065;
3. 成都虹波钼业有限责任公司, 四川 成都 610300)

[摘要] 为满足高端钼材对优质钼原材料的重大需求, 本文提出制备多序列非团聚二钼酸铵的关键调控过程与生产工艺, 通过试验与产物结构表征, 对结晶过程各参数的影响与调控进行系统性研究。结果表明, 溶液初始钼浓度的调控与分散剂的加入有利于溶液过饱和度稳定在非自发形核的介稳区, 避免团聚而生产粒度较大、粒度分布窄的非团聚型二钼酸铵; 晶体的尺寸与粒度分布受晶体生长周期长短的影响, 较大的搅拌速度能够促进晶粒的生长速率。本研究成功开发出多序列形貌粒度均匀且分布窄非团聚二钼酸铵产品, 实现工业化生产, 该产品粒度 D_{50} 在 80 ~ 130 μm 、100 ~ 140 μm 、140 ~ 180 μm 、220 ~ 280 μm 、280 ~ 380 μm 多个粒度区间, 可有效满足国内外对不同规格二钼酸铵产品的需求, 为我国高端钼材的生产和开发奠定良好的基础。

[关键词] 间歇式结晶; 非团聚; 二钼酸铵; 多序列; 粒度分布

[中图分类号] TF841.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)06-0043-10
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.06.005

金属钼(Mo)具有高温强度、高导热系数和高导电性、高腐蚀系数、高弹性模量和低热膨胀系数等特性, 被广泛应用于钢铁工业、石油化工、航空航天、电子信息、清洁能源和国防军工等领域^[1]。目前, 我国已探明钼矿资源储量占世界钼矿资源(30 000万t)的24.12%, 钼金属储量已达到500万t, 工业上已形成完整的钼酸铵、钼化学制品、各种金属制品的生产体系^[2]。其中, 钼酸铵作为钼深加工产业的初级原料, 对后续钼深加工产品的质量水平和使用性能起着关键作用。最常采用的四钼酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)由于存在粒度小、松比小、晶态复杂和易团聚等问题, 对后续钼深加工制品的均匀性和性能有很大影响。而二钼酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, ADM)由于杂质含量低、粒度均匀、颗粒性好等优点, 是钼制品深

加工行业亟需的优质原料^[3-4]。

由于钼酸铵是 NH_4^+ 与不同的钼酸根阴离子形成的钼同多酸盐, 在不同的溶液环境下呈现不同形态^[7], 复杂多样的钼酸根阴离子导致结晶过程中钼酸铵晶体趋于多样化^[8]。不同形态阴离子形核所产生不同形、不等大的晶面, 导致产品大多为团聚的无定形晶型^[9-10]。国内ADM产品的制备主要采用钼酸铵溶液蒸发结晶方式生产, 主要分为间歇式蒸发结晶和连续蒸发结晶两种^[5-6]。采用间歇式蒸发结晶, 制得的ADM多为团聚态, 且粒度分布存在双峰粒度两级分化的问题, 导致粗颗粒难以烧透, 而细颗粒又过烧, 物相成分复杂, 溶解性较差; 采用这类团聚态ADM还原制备的钼粉, 粒度不均匀, 容易结团, 筛分率较低。采用连续蒸发结晶, 制得的ADM多为单晶态, 但其粒度 $D_{50} > 300 \mu\text{m}$, 这类大单晶产品由于其粒度较大, 煅烧很难烧透, 同样存在溶解性较差的问题; 采用这类单晶态的ADM还原生产钼粉, 就目前国内的还原工艺很难反应彻底。这些均将严重影响后续钼产品的加工性能。因此, 开发高纯度、形貌均匀、粒度可控、大小适中、粒度分布均匀

[收稿日期] 2023-03-29 **[修订日期]** 2023-05-15

[录用日期] 2023-05-20 **[出版日期]** 2023-12-28

[第一作者] 杨伟(1976—), 男, 湖南衡阳人, 在读博士研究生, 工程师, 主要从事钨、钼湿法冶金方面的技术研发工作。

[基金项目] 四川省重大科技专项项目(2020YFG0465)。

[引用格式] 杨伟, 刘锦锐, 易建, 等. 多序列非团聚二钼酸铵生产工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(6): 43-52.

和产品质量稳定的非团聚 ADM 产品,对开发高附加值高端钼材具有重要意义。

为制备形貌良好的非团聚二钼酸铵晶体,研究者们提出对溶液浓度、溶液 pH 值、蒸发温度和蒸发速率等单一参数或部分参数进行了实验室水平或者小试阶段的研究^[11-15],取得了一定的成效。张军等^[16]通过反应-蒸发-结晶的联合操作,研究溶液环境对蒸发过程的影响,可有效调控 ADM 成核方式,消除细晶并制备粒度均匀且呈正态分布的非团聚大粒径二钼酸铵,费氏粒度为 433 μm 晶粒;罗建海等^[17]通过加入添加剂和蒸发速度的控制,使 ADM 松装比达到 1.37 g/cm³,激光粒度分布 D_{50} 为 370 μm,实现了团聚颗粒所不能达到的优异理化及性能指标,试验试制了小试样品;唐军利等^[18]指出分散剂对非团聚二钼酸铵粒度及分布有利,能增加粗晶粒数量、有效改善晶粒性能,采用添加剂+分散剂的方法可解决粒度分布的双峰问题。但是,大粒径、多序列、非团聚、满足高端钼材需求的 ADM 工业化批量生产工艺有待深入研究,且相关关键参数(如分散剂、溶液环境、蒸汽压力、搅拌速度等)对晶体形核与生长的系统性研究及影响也需深入讨论。

本文采用间歇式蒸发结晶的生产方式,通过系统性实验和相关测试表征,研究分散剂添加量、溶液过饱和度等对 ADM 形貌、物相和粒度及粒度分布

的影响,并探讨了溶液环境与外场变化对结晶形貌的影响作用。根据成核与生长机制,研究蒸汽压力、结晶时间与搅拌转速等参数的影响,开发一系列形貌粒度均匀且分布窄非团聚 ADM 产品。该系列产品粒度可控,可实现工业化生产,其 D_{50} 在 100 ~ 300 μm 多个粒度区间,能有效满足国内外对不同规格 ADM 产品的需求。

1 试验介绍

1.1 试验原料

1) 钼酸铵溶液(成都虹波钼业有限责任公司自制)。pH 值 6.5 ~ 7.5,钼浓度 120.0 ~ 220.0 g/L,杂质含量见表 1。

表 1 钼酸铵溶液的杂质含量

Table 1 Impurity content of ammonium molybdate solution of the raw material mg/L

元素	K	Na	W	P	Cl	As	V
含量	1.9	22.3	10.8	1.1	1 080.0	0.0	0.4

2) 分散剂。分散剂由实验室通过蒸发结晶方法预制而成,是形貌结构良好、粒度均匀、松装密度较大的二钼酸铵晶体。作为晶种的 ADM 分散剂,要求结构和成分与结晶物质相同、相似,且无宏观缺陷。其形貌、粒度分布及元素分布如图 1 所示,分散

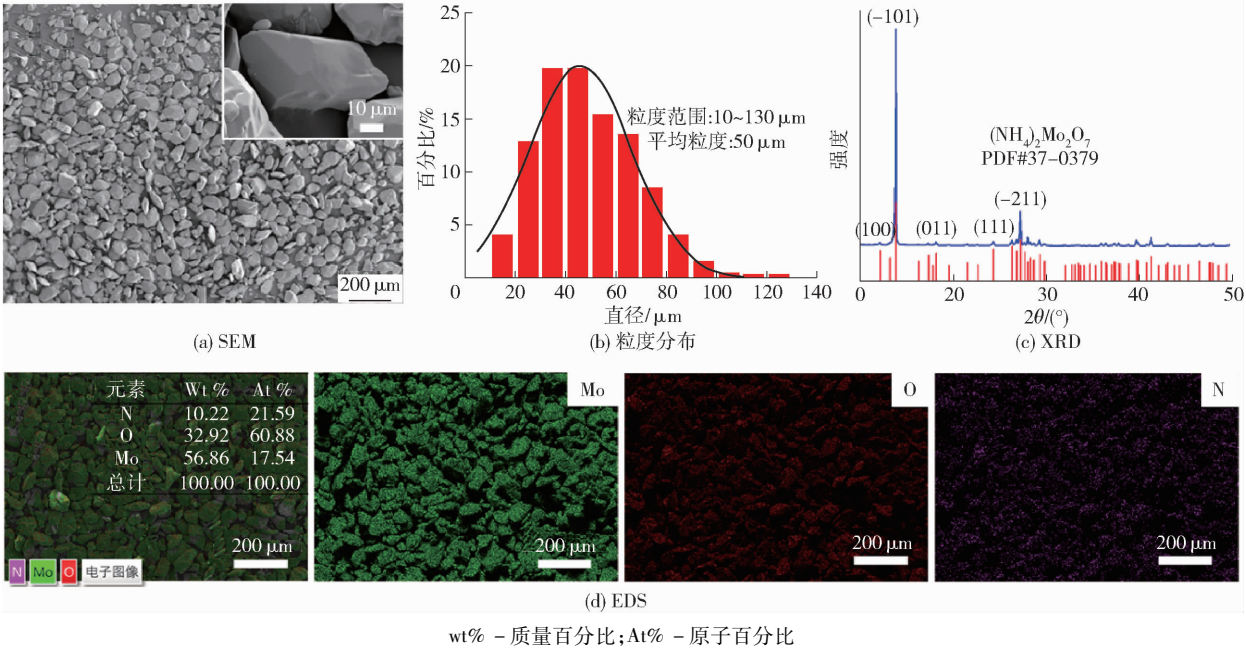


图 1 分散剂的形貌、粒度分布、物相及元素分布图

Fig. 1 The morphologies, size distribution, phase and elemental map of the pre-prepared dispersant

剂颗粒大小均匀,晶面完整平滑,颗粒大小均匀,平均粒度为 50 μm ;根据 Scherrer 公式及 XRD 五强峰数据计算,平均晶粒尺寸约 60 nm,且 Mo、O 和 N 3 种元素分布均匀。

1.2 试验设备

1) 间歇式反应釜。反应釜容积 5 m^3 ,来源于宝钛装备科技有限公司,用于原料钼酸铵溶液进行蒸发结晶制备 ADM。

2) 刮刀卸料离心机。型号 PLD1250,来源于江苏赛德力制药机械制造有限公司,用于结晶产物 ADM 的离心分离。

3) 隧道式微波烘干机。功率 20 kW,来源于株洲微朗科技有限公司,用于离心后的 ADM 微波烘干。

4) 旋振筛。型号 4S910-B,来源于新乡市东振机械制造有限公司,用于烘干后的 ADM 过筛,得到所需的 ADM 样品。

1.3 试验方法

将钼酸铵溶液泵入间歇式反应釜内,通过蒸汽间接加热进行负压蒸发,将钼酸铵溶液加热至沸腾后,以一定的补料流量,向釜内补入钼酸铵溶液,使釜内钼酸铵溶液的体积保持在 4.5 m^3 ;当釜内钼酸铵溶液浓缩到一定浓度时,向溶液中添加一定量的预制 ADM 分散剂,作为晶种,诱导结晶,并继续补料,经过一定结晶时间后到达蒸发终点;待釜内溶液冷却后经刮刀卸料离心机进行分离甩干;再通过隧道式微波烘干机烘干,最后利用旋振筛,将烘干后的 ADM 过 40 目(350 μm)筛即得到所需样品。

在蒸发结晶过程中,调控釜内的分散剂添加量,产出量固定按 2 000 kg 折算,对应添加量(以质量百分比计)分别为 0.0% (0 kg)、0.5% (10 kg)、1.0% (20 kg)、1.5% (30 kg) 和 2.0% (40 kg);调控钼酸铵溶液浓度,浓度分别为 1.23 g/cm^3 、1.25 g/cm^3 、1.28 g/cm^3 、1.31 g/cm^3 和 1.33 g/cm^3 ;同时考察各工艺参数包括蒸汽压力(压力分别为 0.27 MPa, 0.22 MPa, 0.15 MPa, 0.10 MPa 和 0.05 MPa)、搅拌转速(转速分别为 60 r/min, 70 r/min, 80 r/min, 90 r/min 和 100 r/min)和结晶时间(4 h, 6 h, 10 h, 20 h 和 50 h)等对样品松比、形貌和粒度的影响;目的是开发可根据用户需求定制的形貌、物相、粒度等可控的多序列非团聚 ADM 产品。

颗粒的尺寸分布采用标准筛分粒度分布法,使用标准振动筛(200 型,东振机械制造有限公司)

对样品进行筛分。

1.4 分析方法

1) 采用扫描电子显微镜(SEM, Inspect F50, 美国 FEI 公司)表征样品的形貌。

2) 通过 Nano Measurer 软件分析 SEM 图片(样本量为随机取点 400 个),并分析样品的平均粒径及粒度分布,同时与 X 射线能谱仪(EDS)联用分析样品元素成分。

3) 采用 X 射线衍射仪(DX-2700, 浩元仪器)分析样品的物相。

4) 采用松装比重仪(KW-102L, 厦门科王电子)分析样品的松比。

5) 采用马尔文粒度仪(Malvern 3000, 马尔文帕纳科)表征样品的粒度,采用拍击筛(S49-200 型,河南新乡高服筛分机有限公司)进行筛分,表征样品的粒度分布。

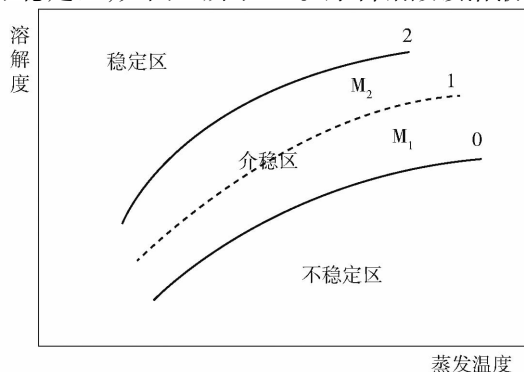
6) 采用波美计(型号 0 ~ 70, 同辉仪表厂)测试溶液的波美度。

7) 采用玻璃浮计(型号 1.2 ~ 1.3 g/cm^3 , 1.3 ~ 1.4 g/cm^3 , 同辉仪表厂)测试溶液浓度。

8) 采用 ICP-OES(型号 Optima 8000 型, 厂家 Perkin Elmer)分析样品成分。

2 形核与生长机理

大粒径、高分散、非团聚 ADM 的制备要求均匀的晶核生长速率,即作为晶体生长驱动力的溶液相过饱和度(Δc)需要长时间维持稳定、均衡^[19]。结晶过程中,溶液随过饱和度变化经历稳定区、介稳区和不稳定区,如图 2 所示^[20]。原料钼酸铵溶液通过



0 为溶解度曲线;1 和 2 分别为第一和第二个介稳界限曲线; M_1 和 M_2 分别为第一、二介稳区^[20]

图 2 溶液状态图

Fig. 2 The solution state diagram

蒸发浓缩逐步提高溶液的过饱和度,在稳定区中不会自发成核;而在介稳区中,有可能自发形核,逐渐析出二钼酸铵晶体,但不一定立即发生;在介稳曲线2下方有可能自发成核,而在介稳界限曲线1下方,必然自发成核。为了控制稳定的结晶速率,可在溶液处于非自发成核的介稳区时,添加结构良好的二钼酸铵分散剂作为晶种,诱导溶质“遗传”成核,可实现大尺寸、非团聚型 ADM 晶体的形成。若要使得溶液处于该状态,需控制在介稳界限曲线1、2之间,因此,探究溶液过饱和度、溶液浓度和蒸发温度对形核与生长机制的影响至关重要。

3 试验结果与讨论

3.1 分散剂对溶液波美度、样品松比、粒度和形貌的影响

蒸发过程为 ADM 的结晶提供酸化条件和适宜的过饱和环境^[18],在非自发形核的介稳区加入适量 ADM 晶种,能够为 ADM 晶体的生长提供初始晶核,是生成非团聚晶体的关键步骤。因此,在原料钼酸铵溶液浓度 1.25 g/cm^3 、蒸汽压力 0.22 MPa 、搅拌转速 80 r/min 条件下,考察分散剂添加量为 0.0% (0 kg) 和 1.0% (20 kg) 时,溶液钼浓度(波美度)的变化情况,结果见图 3(a)。

图 3(a)表明,当不添加分散剂时,溶液的波美度随着蒸发时间的增加逐步升高达到饱和,由最初的 29.2 经过 130 min 后达到最大值 38.3 ; 130 min

后溶液自发成核产生钼酸铵结晶,溶液的波美度迅速降低至 30.8 ,但略高于初始值;当加入分散剂后,溶液的波美度变化较小,较为稳定,始终保持在 31 左右,上下略微波动($29.2 \sim 31.2$)。分散剂作为晶种,添加至蒸发结晶体系中,作为晶种诱导体系结晶,使钼酸铵溶液体系的过饱和度始终保持在非自发成核的介稳区,避免溶液过饱和度过高而自发形核结晶。因此,分散剂是调控晶体形核的有效手段,有利于非团聚 ADM 的制备。

在原料钼酸铵溶液浓度为 1.25 g/cm^3 ,蒸汽压力为 0.22 MPa ,搅拌转速 80 r/min 的条件下,考察分散剂添加量对结晶样品松比、形貌及粒度的影响,结果如图 3(b)所示。图 3(b)表明,提高分散剂的添加量能够有效增大样品的松比,样品的松比从不添加分散剂时的 0.92 g/cm^3 到添加 1.0% (20 kg) 分散剂后的 1.22 g/cm^3 ,提高 32.6% ;进一步增加分散剂的添加量到 1.5% (30 kg),松比保持在 1.22 g/cm^3 呈稳定趋势。但分散剂添加量达到 2.0% (40 kg) 后,样品的松比降低至 1.18 g/cm^3 。分散剂添加量对粒度及其分布的影响如图 3(c)所示,提高分散剂的添加量能够有效改变粒度的分布状态:样品在不添加分散剂时,其筛分粒度分布呈现双峰分布;分散剂添加量从 0 kg 增加至 $(1\%) 20 \text{ kg}$ 时,粒度分布逐渐趋于正态分布;当添加量继续增加至 2% (40 kg) 时,样品的粒度仍呈正态分布,但是其峰值右移, $109 \mu\text{m}$ (140 目) 以下粒度比例增加。

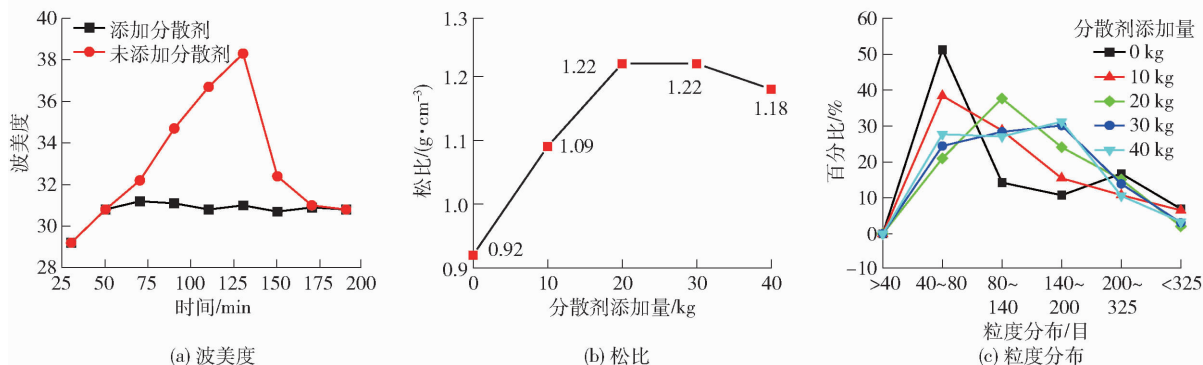


图 3 分散剂对溶液波美度、样品松比和粒度分布的影响

Fig. 3 The effects of the dispersant on the Baume of solution, loose density, and particle size distribution

当不添加分散剂时,溶液体系自发形核,结晶产生典型的团聚 ADM(图 4(a)),其形貌由大小不一的片状晶体团聚组成,颗粒粗大且形状不规整,平均颗粒尺寸约 $110 \mu\text{m}$ 。当添加一定量的分散剂后,样

品中团聚态晶体减少,且单个颗粒较大,颗粒较圆润,粒度分布均匀,其粒度分布在 $40 \sim 390 \mu\text{m}$ (图 4(b)、(c)、(d)和(e)),平均颗粒尺寸较未添加分散剂时更大。因此,分散剂的添加有利于非团聚晶体

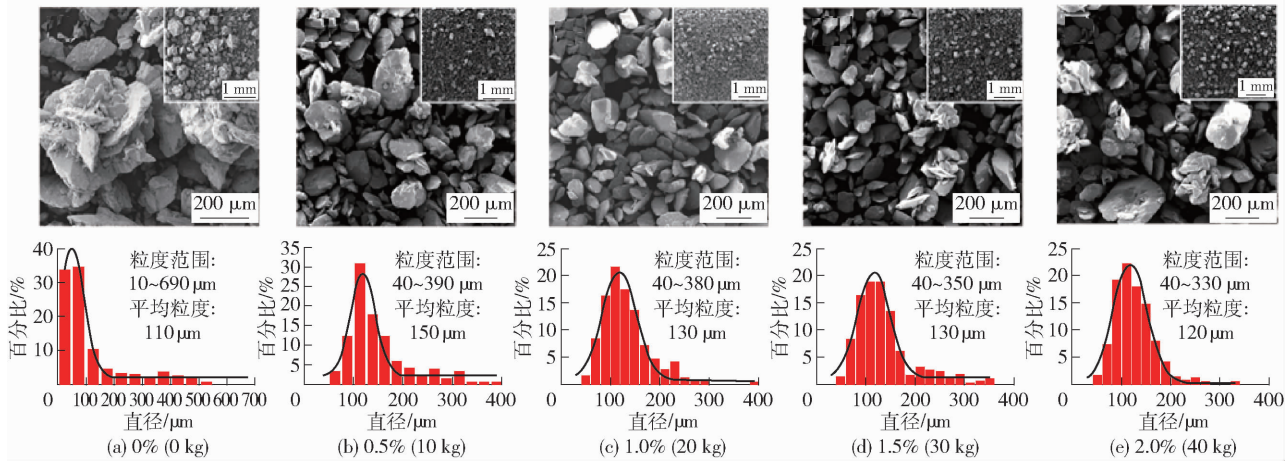


图 4 分散剂添加量对样品形貌及粒度的影响

Fig. 4 Effects of the dispersant addition amount on products' morphologies and particle size

的生产,但加入量的多少对最大晶体粒度分布范围影响较小,在 330 ~ 390 μm 之间波动;晶粒的平均尺寸随添加量的增加呈降低趋势,由 150 μm 逐步减至 120 μm 。在溶液过饱和度处于非自发形核介稳区时,添加一定量的分散剂,可有效调控体系内的晶体生长,所获得的晶体样品在松比、形貌及粒度等均优于未添加分散剂时。

3.2 溶液初始钼浓度对样品松比、粒度和形貌的影响

在蒸汽压力 0.22 MPa、搅拌转速 80 r/min、分散剂添加量 1.0% (20 kg) 的条件下,考察添加分散剂后体系中溶液初始钼浓度对结晶样品的形貌及粒度分布的影响。

如图 5(a) 所示,结晶样品的松比随溶液 Mo 浓度的升高呈先升高后降低趋势,在 Mo 浓度为 1.25 g/L 时最终结晶样品松比达到 1.22。如图 5(b) 所

示,当溶液 Mo 浓度为 1.25 g/L 时,产生的大尺寸晶体较其他浓度体系更多,该样品经筛分法测得的粒度分布在 80 ~ 140 目 (180 ~ 109 μm) 比例高达 37.63%,随着溶液中 Mo 浓度进一步升高,样品粒度分布在 80 ~ 140 目的比例逐渐降低,而在 40 ~ 80 目 (380 ~ 180 μm) 的比例增加,说明样品的粗颗粒含量增加。

溶液初始 Mo 浓度对样品形貌的影响如图 6 所示。在溶液 Mo 浓度较低时 (1.23 g/cm³),添加分散剂后溶液体系仍处于不饱和状态,晶种发生部分溶解,蒸发达到介稳区后,体系自发形核,导致结晶样品的形貌为大小不一的团聚态 (图 6(a));当溶液初始 Mo 浓度增加至 1.25 g/cm³,加入分散剂后,体系过饱和度处于介稳区,避免了自发成核,使溶液中的 Mo 受晶种引导形成非团聚型 ADM (图 6

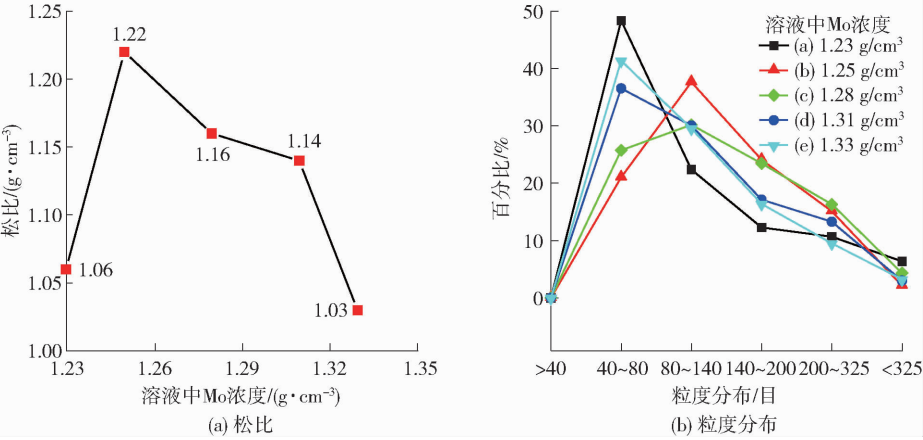


图 5 溶液浓度对样品松比和粒度分布的影响

Fig. 5 Effects of the solution concentration on the loose density and particle sizedistribution

(b));但进一步提高溶液初始 Mo 浓度,溶液中 Mo 过饱和度过大,处于能够自发形核的介稳区,部分自发形核导致最终结晶样品呈现出一定的团聚趋势,不规则颗粒显著增多(图 6(c)~(d))。

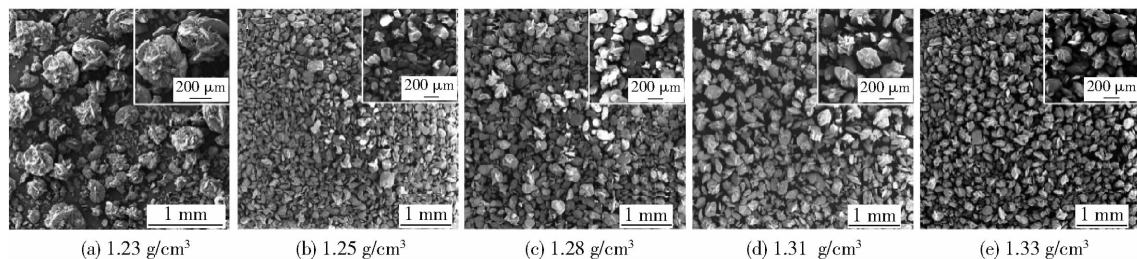


图 6 溶液初始 Mo 浓度对样品形貌的影响

Fig. 6 Effects of the solution Mo concentration on the morphologies

3.3 蒸汽压力对样品松比和粒度的影响

图 1 表明溶液过饱和度的状态受温度影响较大,而加热过程中蒸汽压力的控制决定了溶液体系中水分的蒸发速度。在原料钼酸铵溶液浓度 1.25 g/cm^3 、搅拌转速 80 r/min 、分散剂添加量 1.0% (20 kg) 的条件下,考察蒸汽压力及对应的结晶时间对产物松比和粒度的影响,结果如图 7 所示。图 7 表明,当蒸汽压力为 0.05 MPa 时,所需结晶时间为 50 h ,样品的松比为 1.58 g/cm^3 ,通过筛分法测得其粒度分布在 >40 目 ($380 \mu\text{m}$)、 $40 \sim 80$ 目 ($380 \sim 180 \mu\text{m}$)、 $80 \sim 140$ 目 ($180 \sim 109 \mu\text{m}$)、 $140 \sim 200$ 目 ($109 \sim 75 \mu\text{m}$)、 $200 \sim 325$ 目 ($75 \sim 45 \mu\text{m}$)、 >325 目 ($45 \mu\text{m}$) 范围的比例分别为 0.04% 、 76.34% 、 18.4% 、 3.34% 、 1.45% 和 0.41% ,样品的激光粒度 D_{10} 为 $134 \mu\text{m}$ 、 D_{50} 为 $240 \mu\text{m}$ 、 D_{90} 为 $430 \mu\text{m}$ 。该工艺条件下,有较长蒸发结晶周期,可保证晶体稳定生

因此,控制溶液初始 Mo 浓度为 1.25 g/cm^3 ,加入分散剂后溶液体系的过饱和度处于最佳状态,所得结晶产物的形貌良好,为非团聚状态,样品的粒度分布较为集中 ($80 \sim 140$ 目占 37.63%)。

长,获得粒度较大且粒度分布窄的 ADM 结晶样品(图 8)。随着蒸汽压力的升高,完全结晶的时间逐步缩短,而对应样品松比也变小;当蒸汽压力由 0.05 MPa 升高至 0.27 MPa 时,结晶时间由 50 h 缩短为 4 h ,样品松比降低至 1.08 g/cm^3 ;同时,通过筛分法测得其粒度分布在 40 目、 $40 \sim 80$ 目、 $80 \sim 140$ 目、 $140 \sim 200$ 目、 $200 \sim 325$ 目、 >325 目范围的比例分别为 0.00% 、 32.02% 、 28.37% 、 20.39% 、 12.5% 和 5.67% ,样品粒度筛分在 $200 \sim 325$ 目和 >325 目范围的比例与蒸汽压力为 0.05 MPa 时相比,增加 10 倍左右,且样品的激光粒度 D_{10} 为 $43 \mu\text{m}$ 、 D_{50} 为 $168 \mu\text{m}$ 、 D_{90} 为 $365 \mu\text{m}$,说明在该工艺条件下所制得的样品细粉较多,且粒度分布范围较宽。由于蒸汽压力越高,体系内蒸发结晶的速度越快,所需完成结晶的时间越短,从而导致样品颗粒的生长时间变短,晶体难以长大,松比较小;同时过快的蒸发速度使溶

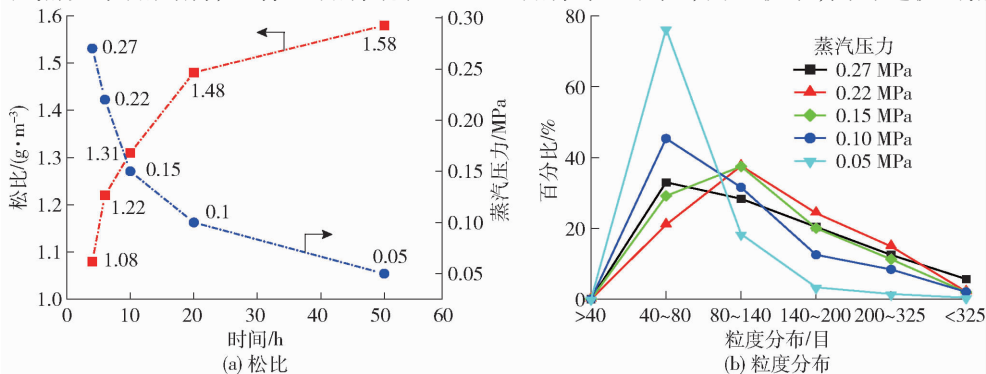


图 7 蒸汽压力及对应的结晶时间对样品松比及粒度分布的影响

Fig. 7 The effects of steam pressure and related crystallization time on the loose density and particle sizedistribution

液的过饱和度迅速增加,引发体系内自发成核而导

致最终所得产品尺寸过于细小,粒度分布变宽。

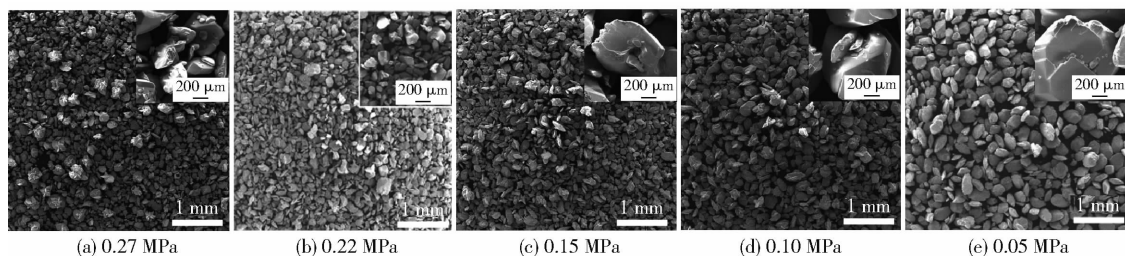


图 8 蒸汽压力对样品形貌的影响

Fig. 8 Effects of the steam pressure on the morphologies

3.4 搅拌转速对样品松比和粒度的影响

在原料钼酸铵溶液浓度 1.25 g/cm^3 、蒸汽压力 0.22 MPa 、图 9 表明,分散剂添加量 1.0% (20 kg) 的条件下,考察搅拌转速对样品松比和粒度的影响,结果如图 9 所示。图 9 表明,当搅拌转速为 60 r/min 时,样品的松比为 1.13 g/cm^3 ,通过筛分法测得粒度在 40 目 、 $40 \sim 80 \text{ 目}$ 、 $80 \sim 140 \text{ 目}$ 、 $140 \sim 200 \text{ 目}$ 、 $200 \sim 325 \text{ 目}$ 、 $> 325 \text{ 目}$ 的比例分别为 0.00% 、 10.68% 、 28.36% 、 36.24% 、 18.34% 和 6.34% ,表明该条件下样品颗粒较细(图 10(a));增加搅拌转速,样品松比呈先增大趋势,当搅拌速度为 80 r/min 时,样品的松比最大,达到 1.22 g/cm^3 ;搅拌速度进一步提高至 100 r/min 时,样品松比降低至 1.15 g/cm^3 。这是由于从溶液中生长晶体,溶质在

扩散与对流的联合作用下向晶体生长界面扩散,搅拌速度的增加使得界面溶质浓度梯度增大,增大了晶体生长驱动力,促进颗粒粒度的增加(图 10(e)),从而提高产品松比^[20];但钼酸铵晶体颗粒的强度较低,搅拌速度过大会导致晶体与晶体、晶体与器壁之间导致摩擦破碎,产生大量的细小晶粒,细小晶粒黏附在大晶粒上,导致颗粒的团聚情况增加,产品松比降低^[21]。同时,随着搅拌转速的加快,样品的粒度增加且筛分分型基本一致呈正态分布,但其峰值逐渐前移(如图 9(b)所示)。在搅拌转速分别为 60 r/min 、 80 r/min 和 100 r/min 时,产物的粒度分布峰值分别位于 $140 \sim 200 \text{ 目}$ 、 $80 \sim 140 \text{ 目}$ 和 $40 \sim 80 \text{ 目}$,其对应筛分的最大比例分别为 36.24% 、 37.63% 和 38.67% 。

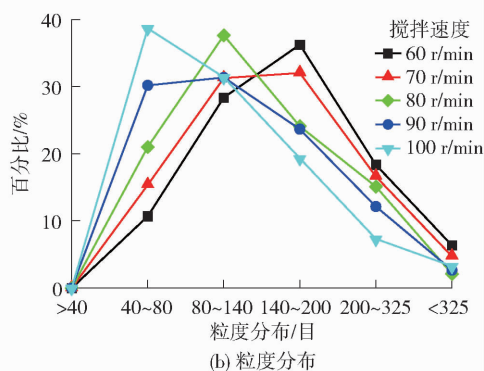
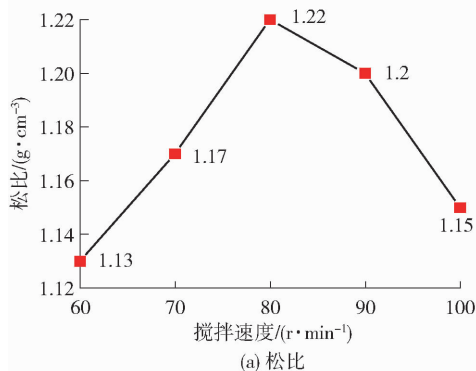


图 9 搅拌速度对样品松比及粒度分布的影响

Fig. 9 Effects of stirring speed on the loose density and particle size distribution

3.5 多序列非团聚 ADM 的制备

根据上述研究结果,在原料钼酸铵溶液 Mo 浓度 1.25 g/cm^3 、分散剂添加量 1.0% (20 kg) 的条件下,通过调控搅拌转速和蒸汽压力可制备满足不同实际需求的多序列非团聚 ADM 产品,其中 5 个典型

产品的关键制备条件及其松比和粒度如表 2 所示,形貌、物相及粒度表征如图 11 所示。

1) 在蒸汽压力为 0.22 MPa 、搅拌速度为 80 r/min 的条件下,可获得 A 型产品(图 11(a))。其松比为 1.22 g/cm^3 ,粒度分布范围窄,平均粒度(D_{50})为

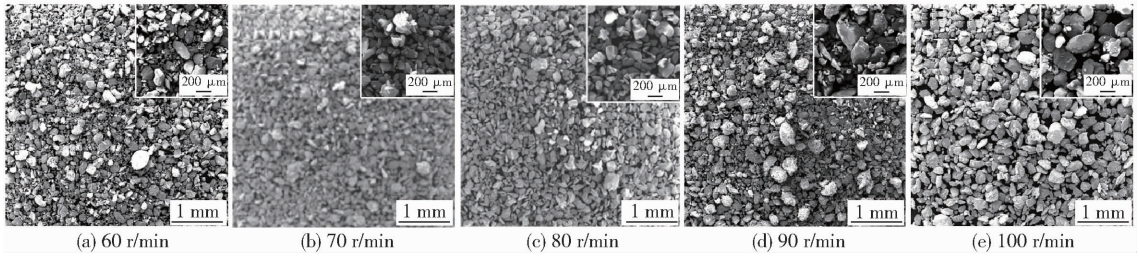


图 10 搅拌速度对样品形貌的影响

Fig. 10 Effects of the stirring speed on the morphologies

113.0 μm。

2) 在保持蒸汽压力 0.22 MPa 不变的条件下,适当提高搅拌速度至 90 r/min,可制备 B 型产品(图 11(b))。其松比提高至 1.35 g/cm³,样品的平均粒度(D_{50})增大至 138.5 μm。

3) 保持搅拌速度为 90 r/min 的条件下,将蒸汽压力从 0.22 MPa 降低为 0.15 MPa,将得到 C 型产品(图 11(c))。其松比为 1.43 g/cm³,样品的平均粒度(D_{50})增大至 178.0 μm。

4) 进一步调控蒸汽压力和搅拌速度等关键参数,可获得更大粒度的非团聚型 ADM 产品。D 型(图 11(d)):松比和平均粒度分别为 1.56 g/cm³, 245 μm;E 型(图 11(e)):松比和平均粒度分别为 1.78 g/cm³, 359 μm)。

如图 11 中 SEM 所示,每种型号产品均为典型非团聚形貌,形貌均匀,颗粒尺寸大小和粒度分布范围较窄,样品均匀性好。结合 XRD 结果,根据 Scherrer 公式计算 5 个型号产品对应的晶粒,大小分

表 2 多序列非团聚二钼酸铵

Table 2 Multi sequence non-agglomerated ammonium dimolybdate

产品 类型	搅拌速度/ (r·min ⁻¹)	蒸汽压力/ MPa	松比/ (g·cm ⁻³)	粒度/μm		
				D_{10}	D_{50}	D_{90}
A	80	0.22	1.22	57.3	113.0	302.1
B	90	0.22	1.35	63.2	138.5	380.9
C	90	0.15	1.43	80.8	178.0	405.0
D	100	0.05	1.56	102.0	245.0	435.0
E	170	0.05	1.78	215.0	359.0	538.0

别为 80 ~ 130 μm、100 ~ 140 μm、140 ~ 180 μm、220 ~ 280 μm、280 ~ 380 μm,物相均为 ADM,晶型一致。通过控制溶液初始 Mo 浓度和分散剂添加量,调控蒸汽压力和搅拌速度等关键参数,可制备粒度分布范围较窄,样品均匀性好的多序列非团聚型 ADM 产品,松比在 1.22 ~ 1.78 g/cm³ 范围内可调、产品粒

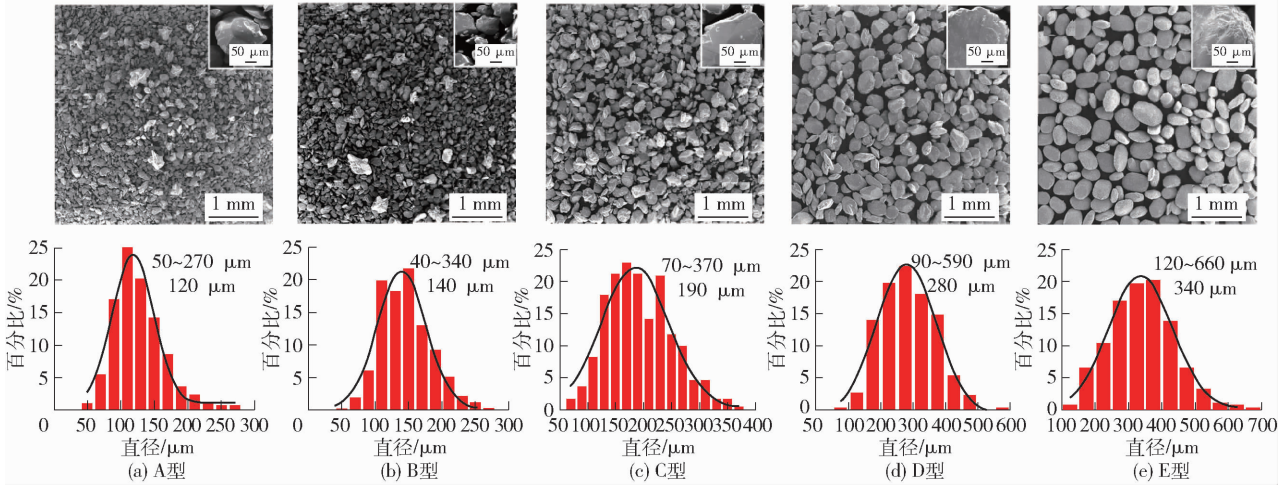


图 11 多序列非团聚 ADM 的形貌及粒度

Fig. 11 The morphologies and particle size of the multi sequence non-agglomerated ammonium dimolybdate

度(D_{50})在 113.0 ~ 359.0 μm 范围内可调。

4 结论

本文针对非团聚型 ADM 的制备过程展开研究,考察了溶液初始 Mo 浓度和分散剂添加量对溶液体系成核过程的影响,揭示了结晶过程中蒸汽压力、结晶时间和搅拌速度对晶体长大的调控机制,并得出以下结论。

1)分散剂的加入能够使体系过饱和度和维持稳定在非自发形核介稳区,有效避免自发形核所导致的团聚,调控晶体均匀稳定生长,产品的松比、形貌及粒度均优于未添加分散剂时;而一定范围内加入量的多少对晶体粒度分布范围影响较小。

2)溶液初始 Mo 浓度决定了蒸发时溶液过饱和度和状态:浓度较低时导致分散剂溶解,过饱和和后体系的自发形核和生长导致团聚;而溶液浓度过高时使得体系达到自发成核的介稳区,Mo 浓度越高使得产品的团聚程度越高,且粒度筛分分布变宽。

3)晶体的生长周期受蒸汽压力、蒸发时间决定,较长结晶周期的 ADM 产品粒度较大,且粒度分布窄,而迅速结晶过程使得产物尺寸细小,粒度分布较宽;增大搅拌速度使界面溶质浓度梯度增大,促使晶体生长速率增大,但过快的搅拌使得晶体破碎,易导致细小晶粒的团聚。

通过对蒸发过程关键参数的调控,实现了多序列非团聚 ADM 产品的制备,松比在 1.22 ~ 1.78 g/cm^3 可调,样品粒度在 120 ~ 340 μm 范围内可调。各规格 ADM 产品形貌均匀且粒度分布窄,可满足国内外不同需求。

[参考文献]

- [1] M L C M Henckens, P P J Driessen, E Worrell. Molybdenum resources: their depletion and safeguarding for future generations [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 134: 61 - 69.
- [2] 张瑞华,郝振华,车玉思,等. 钼粉的制备方法及研究进展[J]. 稀有金属, 2022, 46(4): 510 - 522.
ZHANG Ruihua, HAO Zhenhua, CHE Yusi, et al. Preparation methods and research progress of molybdenum powders [J]. Rare Metals, 2022, 46(4): 510 - 522.
- [3] 韩强. 二钼酸铵形态对钼粉形貌的影响[J]. 中国钼业, 2008, 32(2): 55 - 57.
HAN Qiang. Effect of ammonium dimolybdate morphology on molybdenum powder morphology [J]. China Molybdenum Industry, 2008, 32(2): 55 - 57.
- [4] Ravi K Enneti, Thomas A Wolfe. Effect of ammonium dimolybdate (ADM) on the reduction of molybdenum trioxide [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 31: 253 - 257.
- [5] 白宏斌. 一种从含钼溶液中制备二钼酸铵的方法: CN201810813960.8[P]. 2020 - 06 - 09.
BAI Hongbin. A preparation method of ammonium dimolybdate from molybdenum containing solution: CN201810813960.8[P]. 2020 - 06 - 09.
- [6] N Enomoto, H L Choi, M Katsumoto, et al. Effect of ultrasound on crystallization from amorphous gels in solution[J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 1994: 777 - 780.
- [7] 费斐. 多钼酸盐化合物的合成、结构及催化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018: 1 - 2.
FEI Fei. Study on the synthesis, structure and catalytic properties of polyoxomolybdates [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018: 1 - 2.
- [8] 徐志昌,张萍. 系列钼酸铵合成工艺研究[J]. 中国钼业, 2019, 43(2): 34 - 35.
XU Zhichang, ZHANG Ping. Synthesis technology of series ammonium molybdate[J]. China Molybdenum Industry, 2019, 43(2): 34 - 35.
- [9] 刘燕,李来平,蒋丽娟. 钼酸铵制备技术研究现状[J]. 中国钼业, 2018, 42(4): 2 - 3.
LIU Yan, LI Laiping, JIANG Lijuan. The reserch status for preparation technique of ammonium molybdate [J]. China Molybdenum Industry, 2018, 42(4): 2 - 3.
- [10] YANG Liquan, LI Xiaobin, QI Tianguai, et al. Direct synthesis of pure ammonium molybdates from ammonium tetramolybdate and ammonium bicarbonate [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 18237 - 18244.
- [11] 李卫昌. 规则大晶体二钼酸铵的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2007, 8(4): 40 - 48.
LI Weichang. Production practice of large crystalline ammonium dimolybdate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2007, 8(4): 40 - 48.
- [12] 刘锦锐,郑枝木,易建. 多序列单晶二钼酸铵的生产工艺: CN201810173843.X[P]. 2020 - 08 - 18.
LIU Jinrui, ZHENG Zhimu, YI Jian. Production process of multi-sequence single crystal ammonium dimolybdate: CN201810173843.X[P]. 2020 - 08 - 18.
- [13] 马素娟,刘锦锐. 用二钼酸铵制备仲钼酸铵的实验研究[J]. 中国钼业, 2011, 35(5): 31 - 33.
MA Sujuan, LIU Jinrui. Experimental study on preparation of ammonium paramolybdate with ammonium dimolybdate [J]. China Molybdenum Industry, 2011, 35(5): 31 - 33.
- [14] 张惠,费晓莹,李毅光. 国产奥斯陆结晶器应用于非团聚型二钼酸铵制备的理论与实践[J]. 中国钼业, 2017, 41(2): 23 - 25.
ZHANG Hui, FEI Xiaoying, LI Yiguang. Theory and practice for

- producing non-agglomerated ammonium dimolybdate by homemade OSLO crystallizer[J]. China Molybdenum Industry, 2017, 41(2): 23–25.
- [15] ZHANG Bao, XIA Xiaomei, LI Qian. Preparation of single-phase ammonium dimolybdate by combination process[J]. Rare Metals, 2012, 31(5): 517–522.
- [16] 张军, 郭彦辉, 卢伟伟, 等. 高分散大粒径二钼酸铵单晶的制备与表征[J]. 无机盐工业, 2012, 44(1): 16–18.
ZHANG Jun, GUO Yanhui, LU Weiwei, et al. Preparation and characterization of non-agglomerated ammonium dimolybdate monocrystals with high dispersion and large diameter[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(1): 16–18.
- [17] 罗建海, 郭军刚, 王仙琴. 二钼酸铵(ADM)非团聚晶体的生成试验[J]. 中国钼业, 2003, 27(1): 24–28.
LUO Jianhai, GUO Jungang, WANG Xianqin. Experiment on the formation of non-agglomerated ammonium dimolybdate (AMD) crystals[J]. China Molybdenum Industry, 2003, 27(1): 24–28.
- [18] 唐军利, 唐丽霞, 罗建海. 制备条件对二钼酸铵粒度及分布的影响[J]. 中国钼业, 2010, 34(4): 21–22.
TANG Junli, TANG Lixia, LUO Jianhai. Effect of preparation conditions on particle size and distribution of ammonium dimolybdate[J]. China Molybdenum Industry, 2010, 34(4): 21–22.
- [19] 赵楠楠, 王彦飞, 杨立斌, 等. pH 值在 8.5~9.0 之间的二钼酸铵-氨-水三元体系固液相平衡及介稳区的测定与关联[J]. 西安科技大学学报, 2017, 37(3): 426–430.
ZHAO Nannan, WANG Yanfei, YANG Libin, et al. Measurement and correlation of the solid-liquid phase equilibrium and metastable zone of the ammonium dimolybdate-ammonium-water ternary system at pH (8.5–9.0)[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2017, 37(3): 426–30.
- [20] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 1997.
ZHANG Kecong, ZHANG Lehui. Science and Technology of Crystal Growth[M]. 2nd Edition. Beijing: Science Press, 1997.
- [21] 万林生, 易永鹏. 钼酸铵结晶成核速率研究[J]. 中国钼业, 1997, 21(5): 33–41.
WAN Linsheng, YI Yongpeng. Study on crystallized nucleation rate of ammonium molybdate[J]. China Molybdenum Industry, 1997, 21(5): 33–41.

Study on production technology of multi-sequence non-agglomerated ammonium dimolybdate

YANG Wei^{1,3}, LIU Jinrui³, YI Jian³, GAO Zhiqiang^{1,3}, YANG Xiaojiao²

(1. Chengdu Hongbo Industrial Co. Ltd., Chengdu 610100, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3. Chengdu Hongbo Molybdenum Co. Ltd., Chengdu 610300, China)

Abstract: In order to meet the major demand of high-quality molybdenum raw materials in advanced Mo-materials, the production process and key factors of the preparation of multi-sequence non-agglomerated ammonium dimolybdate were proposed in this paper. Through experiments and structure characterization, the influence and control trend of various parameters in the crystallization process were discussed in details. As results, the regulation of the initial Mo concentration of the solution and the addition of the dispersant are beneficial to the stability of the supersaturation of the solution in the metastable zone of non-spontaneous nucleation, avoiding agglomeration and producing non-agglomerated ammonium dimolybdate with large particle size and narrow particle size distribution. The length of the crystal growth period determines the particle size and size distribution of the crystal, and the larger stirring speed promotes the growth of crystal. A series of non-agglomerated ammonium dimolybdate products with uniform morphology and narrow particle size distribution have been successfully developed in the industry. The particle size D_{50} are 80~130 μm , 100~140 μm , 140~180 μm , 220~280 μm , 280~380 μm , respectively. It can effectively meet the strategic demand for ammonium dimolybdate products of different specifications at home and abroad. This technical achievement fills the domestic gap and leads the sales volume, that is laying a good foundation for the production and development of high-end molybdenum materials in China.

Key words: intermittent crystallization; non-agglomeration; ammonium dimolybdate; multiple-sequences; particle size distribution