



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114031116 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 11

(21) 申请号 202111594411.4

(22) 申请日 2021.12.24

(71) 申请人 中南大学

地址 410012 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 周秋生 杨利群 李小斌 彭志宏
刘桂华 齐天贵 向丽娟

(74) 专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限公司 11421

代理人 李琼芳

(51) Int. Cl.

C01G 39/00 (2006.01)

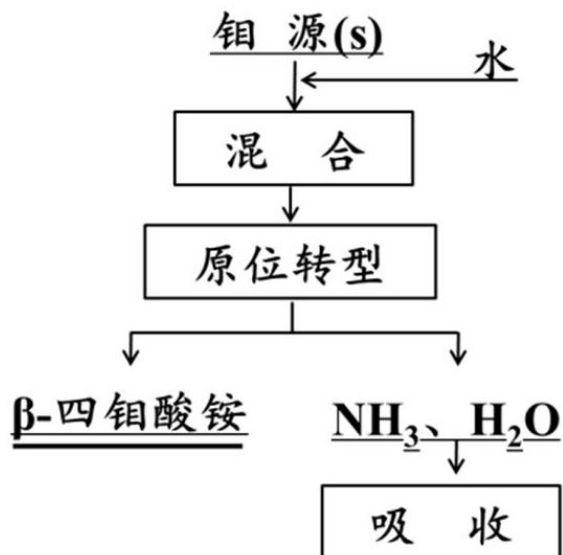
权利要求书1页 说明书3页 附图7页

(54) 发明名称

β型四钼酸铵的制备方法

(57) 摘要

本发明属于冶金技术领域,公开了β型四钼酸铵的制备方法。本发明以固相钼酸铵为原料,热分解的过程中,加入少量的水,控制分解温度和时间,一步直接得到具有单一晶型的β型四钼酸铵固相。制备过程中只需要极少量的水,无废水产生,热分解温度较低,制备得到的β型四钼酸铵晶型单一。



1. 一种制备 β 型四钼酸铵的方法,其特征在于,包括如下步骤:

- (1) 将高铵钼酸铵与少量水混合,得到物料A;
- (2) 将物料A加热至140~240°C,反应1~3h,得到物料B;
- (3) 物料B干燥后即得到 β 型四钼酸铵;

所述的高铵钼酸铵是指:将钼酸铵化学式总的Mo归化为1时, NH_4^+ 的物质的量高于四钼酸铵中的 NH_4^+ 的物质的量的钼酸铵。

2. 如权利要求1所述的制备 β 型四钼酸铵的方法,其特征在于,步骤(1)中,高铵钼酸铵与水按液固质量比1:15~30的比例混合。

3. 如权利要求1或2所述的制备 β 型四钼酸铵的方法,其特征在于,高铵钼酸铵选自正钼酸铵、二钼酸铵、仲钼酸铵、十钼酸铵中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的制备 β 型四钼酸铵的方法,其特征在于,步骤(2)中,在反应过程中,每隔10~30min中补水一次。

5. 如权利要求4所述的制备 β 型四钼酸铵的方法,其特征在于,补水的水量与步骤(1)中的加入的水量的质量比为1~3:1。

6. 如权利要求1所述的制备 β 型四钼酸铵的方法,其特征在于,干燥温度为50~70°C,干燥时间为5~7h。

β型四钼酸铵的制备方法

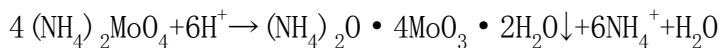
技术领域

[0001] 本发明属于冶金技术领域,具体涉及一种β型四钼酸铵的制备方法。

背景技术

[0002] 目前行业内制备四钼酸铵主要采用酸沉工艺,将浓缩过滤后的钼酸铵溶液放入酸沉槽内,酸沉前控制溶液温度在40-45℃之间,开动搅拌并加入酸液,溶液未发浑前,加酸速度可快些,溶液发浑出现结晶后,减慢加酸速度,并检测溶液pH值,当pH=1.5~2.5时停止加酸。当pH值保持在1.5~2.5之间不变时,立即放料过滤,并用与酸沉最终pH值相同的氯化铵或硝酸铵溶液淋洗两次。酸沉过程中最高反应温度不得超过60℃;酸沉过程中如溶液出现钼蓝,应加适量双氧水将低价钼氧化为高价钼,使钼蓝消失。酸沉前钼酸铵溶液pH值一般保持7~7.5,保证溶液中有少量的游离氨,使得加酸中和沉淀时,有利于四钼酸铵的形成;酸沉试剂一般为HNO₃或HCl,工业硝酸中HNO₃含量为40~68%,工业盐酸中HCl含量为30-35%。

[0003] 用酸中和钼酸铵溶液,溶液呈阴离子形态的钼水解成多钼酸铵沉淀,其反应式如下:



钼酸铵中和结晶工艺条件主要包括pH值、无机酸种类、温度及钼酸铵溶液的原始浓度等。

[0004] 酸沉工艺生产四钼酸铵必须在水溶液中进行,大量水的使用不仅会造成水资源的短缺,工艺结束后废水的回收与再利用也是需要关注的问题。盐酸中一般存在二氯化锡等还原剂,酸沉过程中会使六价钼还原为二价钼,出现钼蓝,需加入适量双氧水,若双氧水加入过量,则产品会变黄;硝酸与盐酸也会与酸沉容器(一般为不锈钢)反应,从而使溶液变色并腐蚀容器;大量酸性试剂的使用会产生大量的硝酸盐或氯化盐,反应结束后此类废水的处理成为问题。酸沉析出的多钼酸铵是以四钼酸铵为主,含三钼酸铵、仲钼酸铵和十钼酸铵多种成分的混合物,且四钼酸铵也一般为α型或几种晶型四钼酸铵的混合物。

[0005] 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。β型四钼酸铵是一种理想晶型,晶粒粗大均匀,热稳定性好,而且热演变过程中不生成中间化合物,还原成的钼粉有良好的加工性能。

[0006] 较多研究人员研究了钼酸铵的热分解过程,如硕士学位论文《钼酸铵热分解的相变行为及动力学研究》中指出,二钼酸铵温度上升至170℃时样品出现了较明显的变化,而到180℃时成分变化已经相当显著,可能出现了(NH₄)₄Mo₈O₂₆、4MoO₃·2NH₃·H₂O等多种相;由于原料并不带有结晶水,且发生的反应为放出NH₃及H₂O气体的反应,最大可能的反应产物就是(NH₄)₄Mo₈O₂₆。尹周澜等发表的《几种多相钼酸铵的热分解》表明,多相钼酸铵在加热过程中发生一系列热分解反应放出NH₃和H₂O,生成多种钼酸铵中间相。随着反应温度不断升高,中间相的钼含量增高,最终产物为MoO₃,主要热分解反应如下:(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O→(NH₄)₄Mo₅O₁₇(110℃)→(NH₄)₂Mo₄O₁₃(220℃);(NH₄)₂Mo₄O₁₃和β-(NH₄)₂Mo₄O₁₃→(NH₄)₂Mo₁₄O₄₃(290℃)→(NH₄)₂Mo₂₂O₆(290℃)→MoO₃(290℃)。通过热分解也无法得到纯相的β型四钼酸铵。

发明内容

[0007] 针对现有技术存在的问题,本发明的主要目的是提供一种β型四钼酸铵的制备方法。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案。

[0009] 本发明以固相钼酸铵为原料,热分解的过程中,加入少量的水,控制分解温度和时间,一步直接得到具有单一晶型的β型四钼酸铵固相。

[0010] 钼酸铵在加热时,会逐渐失去 NH_4^+ 和 H_2O ,从而逐步生成“低铵”钼酸铵固相。

[0011] 需要说明的是,选择高铵钼酸铵作为原料更为适宜。

[0012] 本发明所述的高铵钼酸铵是指:将钼酸铵化学式总的Mo归化为1时, NH_4^+ 的物质的量高于四钼酸铵中的 NH_4^+ 的物质的量的钼酸铵。

[0013] 本发明在钼酸铵的热分解过程中,加入少量的水,不仅可以降低分解反应温度,有利于钼酸铵在微观层面的溶解,而且更有利于加热时 NH_4^+ 的逸出。

[0014] 具体来说,制备β型四钼酸铵的方法包括如下步骤:

- (1) 将高铵钼酸铵与少量水混合,得到物料A;
- (2) 将物料A加热至140~240℃,反应1~3h,得到物料B;
- (3) 物料B干燥后即得到β型四钼酸铵。

[0015] 进一步的,步骤(1)中,高铵钼酸铵与水按液固质量比1:15~30的比例混合。

[0016] 进一步的,高铵钼酸铵选自正钼酸铵、二钼酸铵、仲钼酸铵、十钼酸铵中的一种或多种。

[0017] 进一步的,步骤(2)中,在反应过程中,每隔10~30min中补水一次。补充的水与步骤(1)中的加入水的质量比为1~3:1。

[0018] 进一步的,干燥温度为50~70℃,干燥时间为5~7h。

[0019] 进一步的,全程回收产生的 NH_3 。

[0020] 采用本发明提供的技术方案可以制备结晶形态单一的β型四钼酸铵产品。

[0021] 本发明提供的技术方案与现有技术相比,具有以下明显的优势:

- (1) 仅使用极少量的水,无废水产生;
- (2) 热分解温度低,成本低;
- (3) 本发明制备得到的产品的晶型单一,反应产物中只有β型四钼酸铵,无其他晶型存在;
- (4) 流程简短,操作简单。

附图说明

[0022] 图1为酸沉法生产四钼酸铵的工艺流程图。

[0023] 图2为本发明采用的技术方案流程图。

[0024] 图3是实施例1制备得到的产物的XRD图。

[0025] 图4是实施例1制备得到的产物的热重-差热曲线图。

[0026] 图5是实施例2制备得到的产物的XRD图。

[0027] 图6是实施例3制备得到的产物的XRD图。

[0028] 图7是实施例4制备得到的产物的XRD图。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图对本发明进行详细描述,本部分的描述仅是示范性和解释性,不应对本发明的保护范围有任何的限制作用。

[0030] 需要注意的是,除非另有说明,本申请使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域技术人员所理解的通常意义。

[0031] 实施例1:

将二钼酸铵与二次蒸馏水按液固质量比15:1的比例混合均匀,置于平底坩埚中,在马弗炉中控制反应温度为140℃反应2h,反应期间每30min取出料层并补充水分,水分补充量与初始加入的二次蒸馏水的质量比为1:1,反应结束后取出产品干燥,干燥温度为50℃,干燥时间7h。

[0032] 图3是本实施例制备得到的产物的XRD图,从图中可以看出,产物为晶型结构单一的β型四钼酸铵。

[0033] 图4是本实施例制备得到的产物的热重-差热曲线,可以看出,β型四钼酸铵在升温过程中,只存在一个吸热峰,表示 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 失去 NH_3 和 H_2O 变为 MoO_3 的过程。

[0034] 总的来说,实施例1的反应方程式为: $2(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 = (\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

实施例2:

将正钼酸铵与二次蒸馏水按液固质量比30:1的比例混合均匀,置于平底坩埚中,在马弗炉中控制反应温度为240℃,反应1h,反应期间每10min取出料层并补充水分,水分补充量与初始加入二次蒸馏水的质量比为3:1,反应结束后取出产品干燥,干燥温度为70℃,干燥时间为5h。

[0035] 图5是本实施例制备得到的产物的XRD图,从图中可以看出,产物为晶型结构单一的β型四钼酸铵。

[0036] 实施例3:

将十钼酸铵与二次蒸馏水按液固质量比20:1的比例混合均匀,置于平底坩埚中,在马弗炉中控制反应温度为190℃,反应2h,反应期间每15min取出料层并补充水分,水分补充量与初始加入二次蒸馏水的质量比为1:1,反应结束后取出产品干燥,干燥温度为70℃,干燥时间为7h。

[0037] 图6是本实施例制备得到的产物的XRD图,从图中可以看出,产物为晶型结构单一的β型四钼酸铵。

[0038] 实施例4:

将仲钼酸铵与二次蒸馏水按液固质量比25:1的比例混合均匀,置于平底坩埚中,在马弗炉中控制反应温度为180℃,反应3h,反应期间每20min取出料层并补充水分,水分补充量与初始加入二次蒸馏水的质量比为1.5:1,反应结束后取出产品干燥,干燥温度为70℃,干燥时间为5h。

[0039] 图7是本实施例制备得到的产物的XRD图,从图中可以看出,产物为晶型结构单一的β型四钼酸铵。

[0040] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

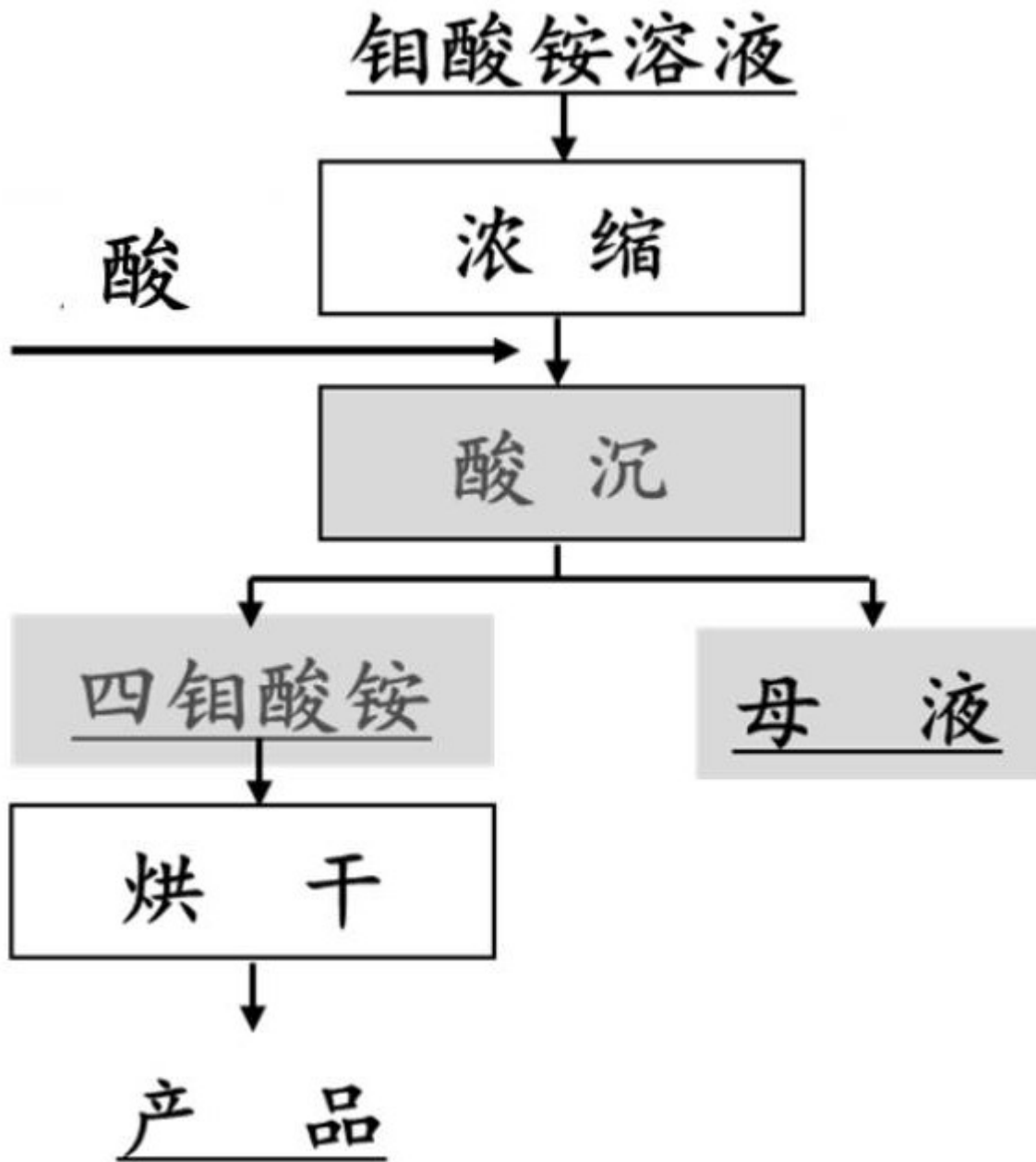


图1

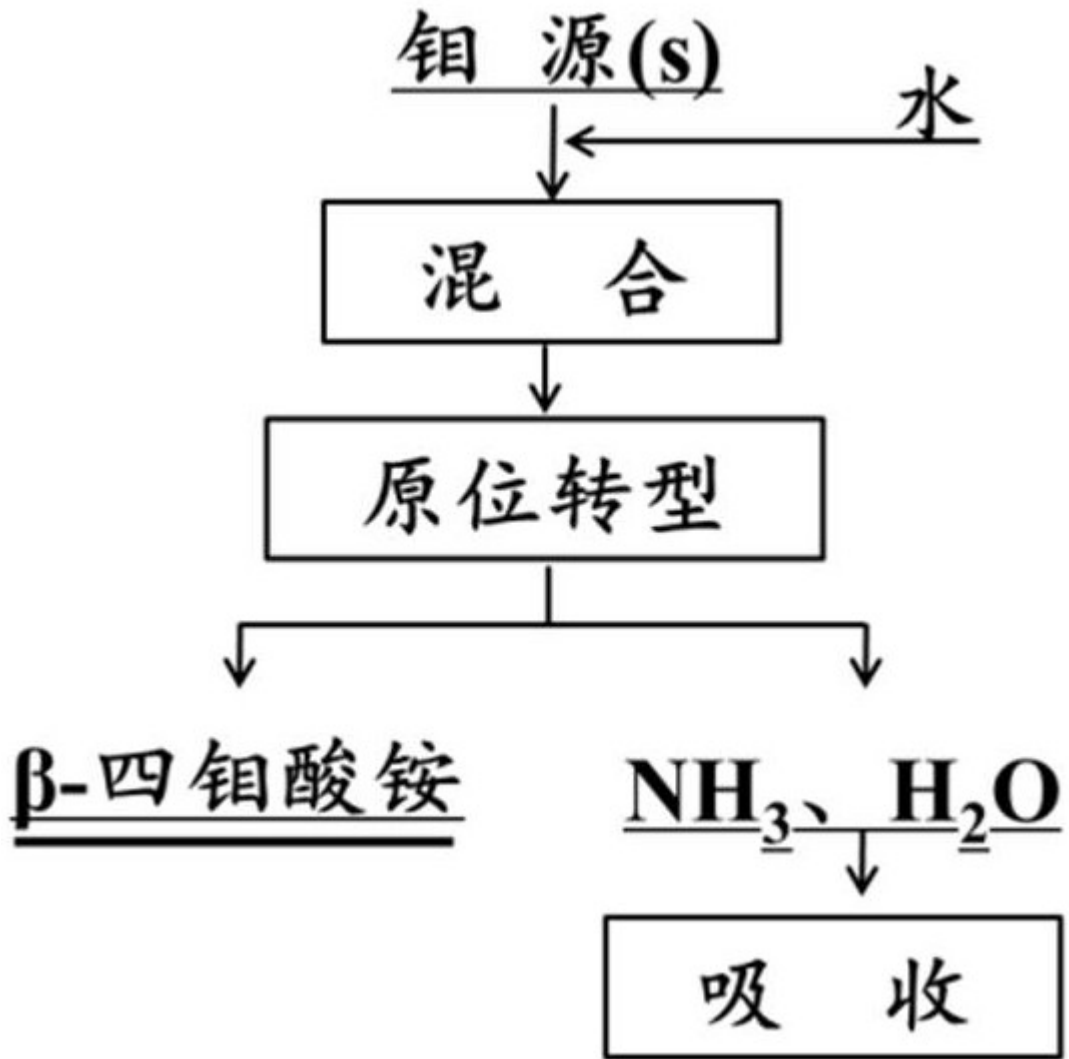


图2

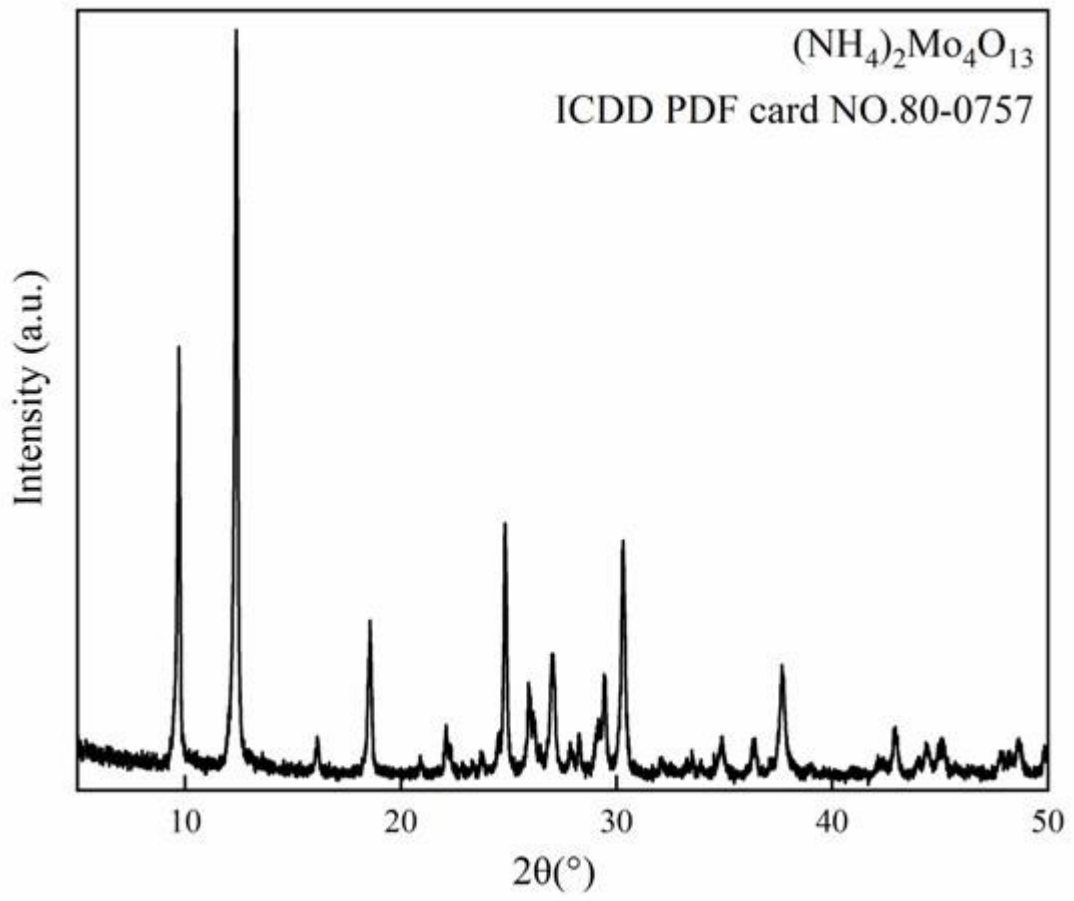


图3

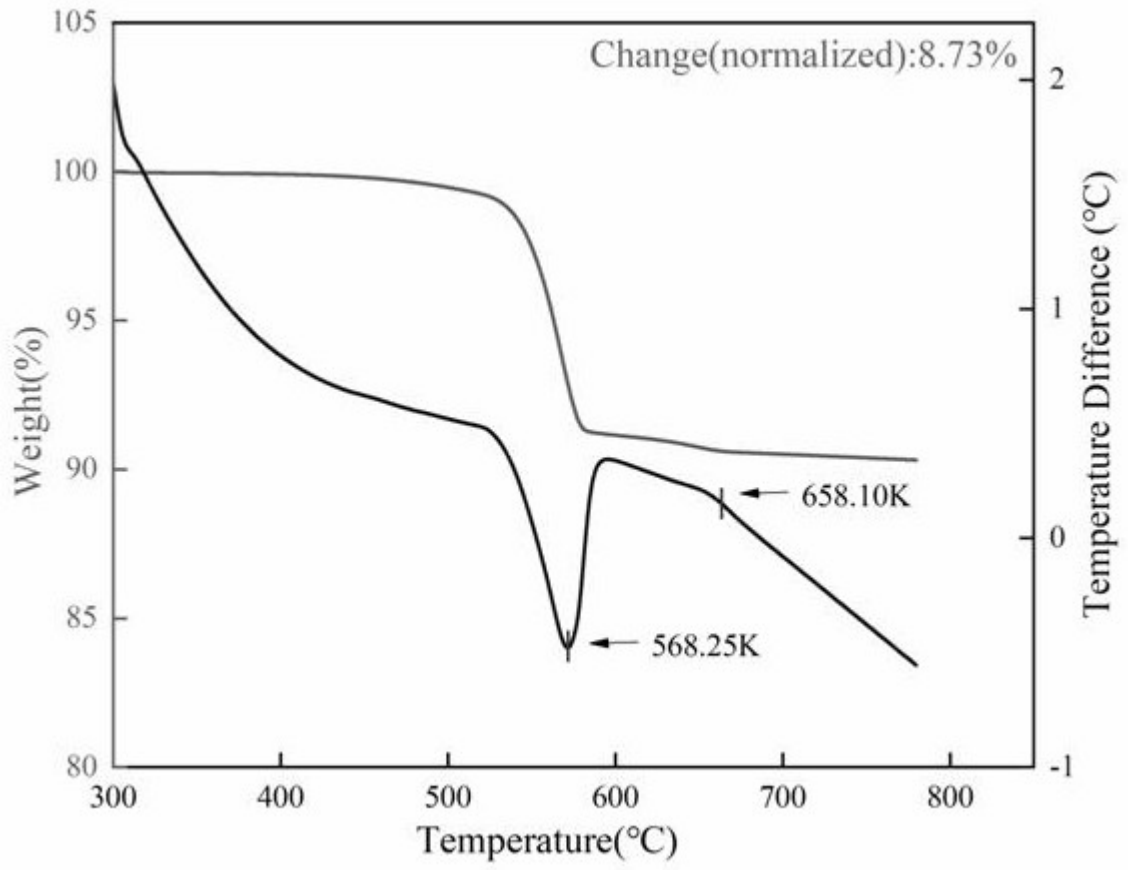


图4

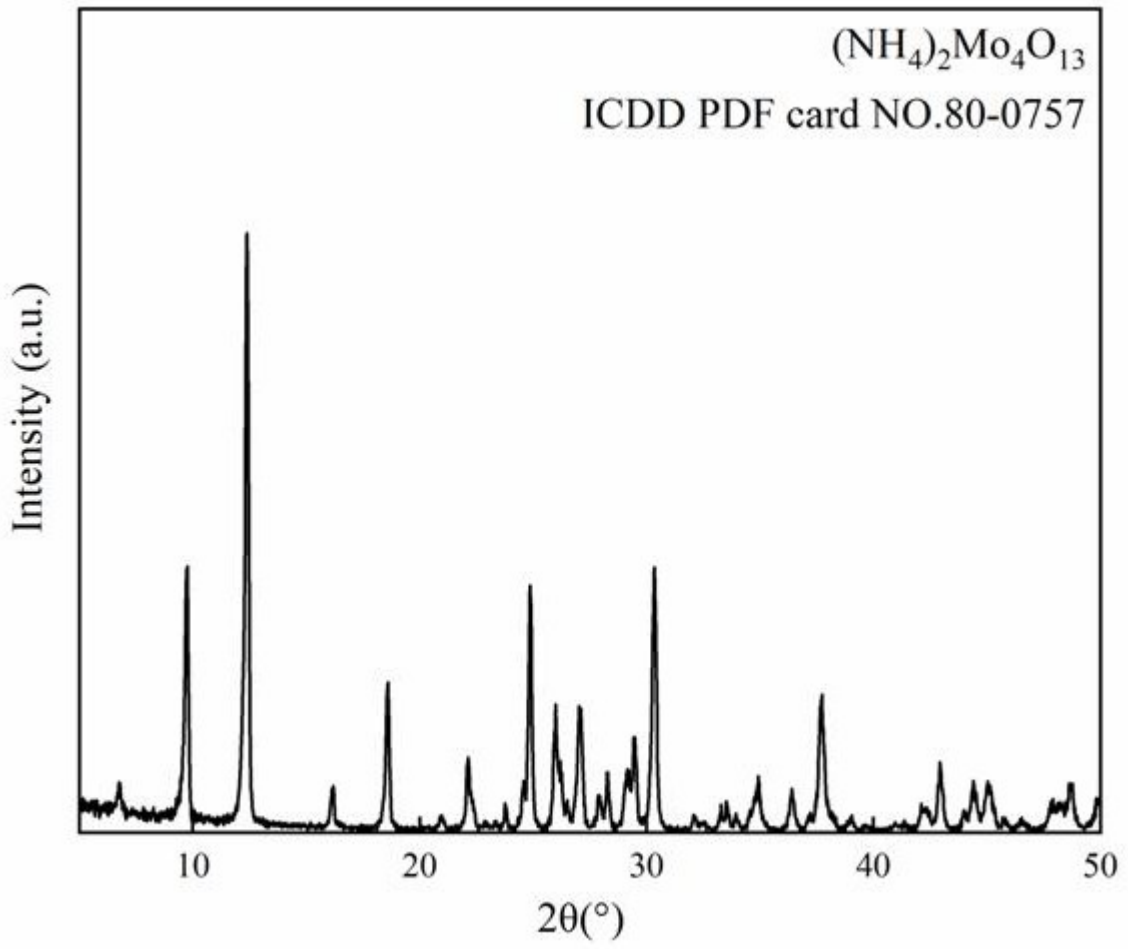


图5

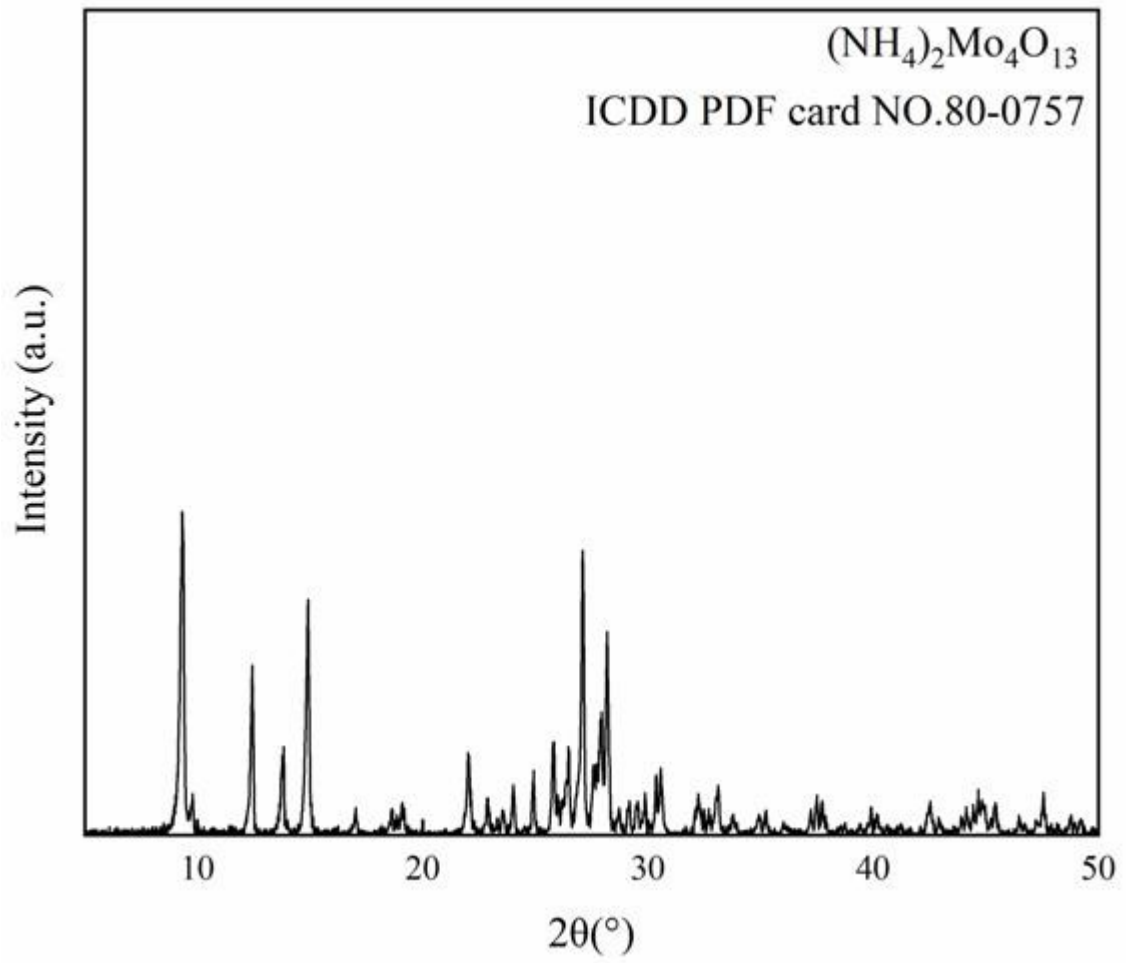


图6

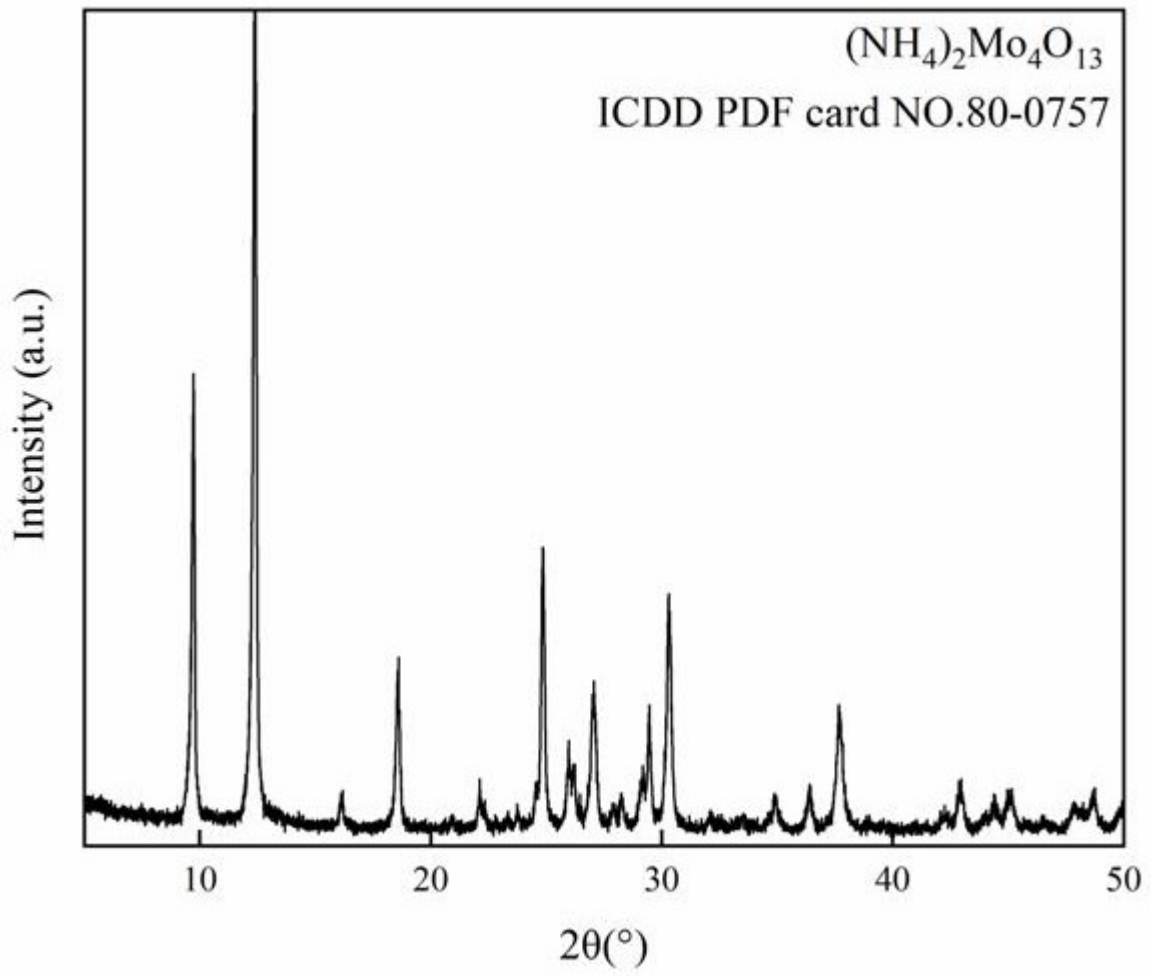


图7