

钼酸钠的结晶率、纯度和 pH 的关系*

梅支舵

(铜陵有色金泰化工有限责任公司精细化工厂, 安徽铜陵, 244000)

摘要:研究了钼酸钠溶液在不同的 pH 值下, 其一次结晶率与产成品纯度的关系, 导出了钼酸钠生产的最佳控制工艺条件。

关键词:钼酸钠; 共结晶; pH 值; 结晶率

中图分类号: TQ136.1⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2000)01-0039-41

Relation between pH Value and Crystal Rate & Purity of Sodium Molybdate

MEI Zhi - duo

(Fine Chemical Plant of Tongling Non-ferrous Jintai Chemical Co. Ltd, Anhui Province, 44000)

ABSTRACT The article introduces the relation between first crystal rate of sodium molybdate solution and its crystal purity at different pH-value, and consequently presents the optimum condition of process control for the production of sodium molybdate.

KEY WORDS sodium molybdate, cocrystallation, pH-value, crystal rate

钼酸钠是一种可溶于水的强碱弱酸性无机盐, 其水溶液的 pH 值一般在 8~8.5, 其溶解度曲线如图1所示。目前国内皆采用浓缩

最终接近或达到其饱和点, 而与钼酸钠共同结晶, 从而影响了钼酸钠产成品的纯度。

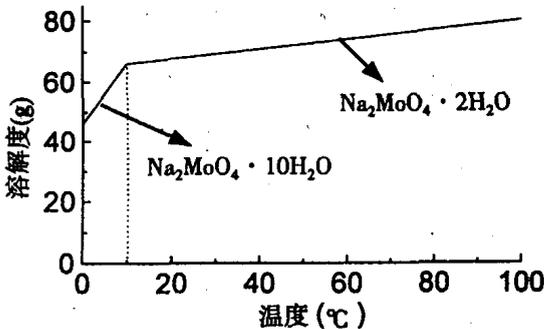


图1 钼酸钠溶解度曲线

结晶而制成, 因而不可避免地要产生共结晶现象, 也即在钼酸钠溶液中势必存在部分或少量可溶性的杂质盐, 如 Na_2CO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 等, 其中 Na_2CO_3 含量最多。杂质盐在钼酸钠溶液浓缩过程中浓度亦不断提高,

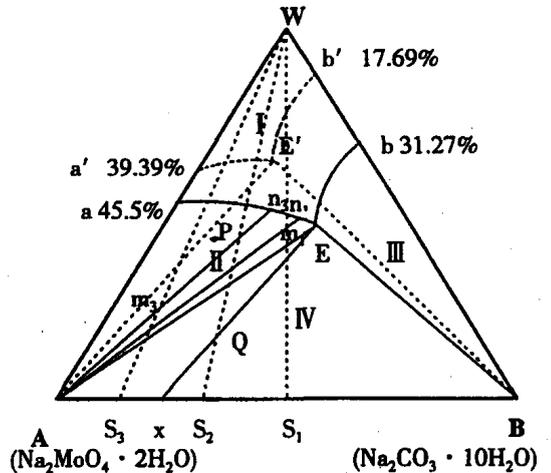


图2 钼酸钠-碳酸钠-水三元恒温相图

钼酸钠溶液的 pH 值是反映溶液纯度的一个标志, pH 值愈高, 则其中过量的碱亦愈多, 对产成品纯度的影响愈大, 因此, 钼酸钠

* 收稿日期: 1999-1027

溶液实际上是一个多元组分体系,它也可近似地看成是以碳酸钠为代表杂质的钼酸钠—碳酸钠—水的三元水盐体系,独立组分 $C = 3$,在 20°C 以上的条件下,其自由度数为 2,该体系相图如图 2 所示。

在钼酸钠生产中, pH 值不同,不仅是溶液的碱度不同,更主要还在于它对整个溶液的纯度起着内在的调节作用,甚至对钼酸钠溶液的一次结晶率发生重要作用。

1 试验与分析

1.1 试验部分(取自生产现场)

以起始成分相似(仅 pH 值不同)的溶液做钼酸钠蒸发浓缩试验,其结果如表 1。

表 1 蒸发浓缩试验结果

溶液 pH 值	浓缩液终点最大比重	结晶现象 (结晶温度 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$)	钼酸钠产成品纯度
11~12	1.45	晶体量占浓缩液总量 10% 且晶体板结,多呈刀片状	91.5%
9~10	1.48	晶体量占浓缩液总量 16% 且晶体板结,也有较多呈刀片状结晶物	92%
8.5~9.0	1.52	晶体量占浓缩液总量 18% 且晶体较疏松,多呈鳞片状	97.5%
7.5~8.5	1.55	晶体量占浓缩液总量 21% 左右,晶体疏松,完全呈鳞片状	>99%
6.5~7.5	1.45	结晶时整个溶液呈糊状,晶体不成形,过于疏松	95%

由以上试验结果可见, pH 值直接制约着钼酸钠的结晶率与产成品质量。

1.2 原理分析

如图 2 所示: aE 线为钼酸钠在 100°C 时的饱和溶解度曲线, bE 线为碳酸钠在 100°C 时的饱和溶解度曲线, E 点为 100°C 时钼酸钠与碳酸钠的共同饱和点, I 为单相区,三元组分中两种盐皆处于不饱和状态(稀溶液), II 区为钼酸钠结晶的二相区, III 区为碳酸钠结晶的二相区, IV 区为钼酸钠、碳酸钠共结晶的三相区, WS_1 、 WS_2 、 WS_3 ……为 100°C 时三元体系的等温蒸发喷射线,钼酸钠溶液的蒸

发浓缩系统点就是沿着 $\overrightarrow{WS_n}$ 方向离 W 点而去。碳酸钠等杂质含量越高,则 S_n 点离 B 点越近;相反,碳酸钠等杂质含量越低,则 S_n 点就越靠近 A 点。同理,杂质盐含量越高,如 \overrightarrow{SW} 经历钼酸钠结晶区(II 区)的蒸发过程就越短。根据杠杆原理,此时能结晶出的纯净固体量相对较少,液体量多于固体量,液体重量:固体重量 = $Am_1:m_1n_1$;相反,杂质盐含量越低,如 $\overrightarrow{WS_3}$ 经历钼酸钠结晶区(II 区)的蒸发过程就越长,析出的纯净固体量相对其液体量较高,液体量:固体量 = $Am_3:m_3n_3$ 。

实际上钼酸钠溶液的蒸发按图 2 中的 100°C 等温相图进行,而浓缩液冷却结晶过程可由相图中虚线表示, E' 为冷却至 20°C 时的共饱点,温度发生变化,但浓缩液的总体组成成分不变。每个系统点在相图上的位置也将不变,只是体系点从一个相区转移至另一个相区,或由一种状态转变为另一种状态。从冷却相图(20°C 等温相图)可知,钼酸钠的结晶区相对 100°C 时变窄了,而三相共结晶区变宽了,因而此温度下更易析出碳酸钠杂质盐。如图 2 中 P 点,在 100°C 时应以纯净 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出,但冷却至 20°C 时,钼酸钠与碳酸钠等杂质盐共同析出,且此时析出的碳酸钠多为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 形式,外观呈刀片状。

因此,应控制体系点沿着蒸发喷射线至多移动到 AE 线上,保证冷却至 20°C 时析出的皆是 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,即纯净钼酸钠晶体;体系点进入 100°C 的钼酸钠结晶区,仅可保证在 100°C 时析出的晶体为纯净钼酸钠。

当蒸发时,体系点的运行失控,高温时便进入了 AE 线或进入 IV 区,此时在高温下便会析出钼酸钠与碳酸钠混合盐,这就是锅底物。杂质盐含量越高,析出量亦越多,该锅底物中 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度也会越低,通过杠杆原理二次计算可以算出。

钼酸钠溶液在蒸发的过程中,液相比重随着钼酸钠含量的提高而增大,液相成分沿

aE 线变化而最终稳定在 E 点(共饱点)。a 点时其比重较大;E 点较小,因而分子量较小的杂质盐浓度愈高。浓缩时液相比重往往较低, m_3 点液相组成是 n_3 点, m_1 点液相组成是 n_1 点, m_3 点液相比重稍大于 m_1 点。

1.3 具体分析

在 $\text{pH} > 8.0$ 时,钼酸钠的溶液中同时存在着钼酸钠与过量的碳酸钠,两者构成一个缓冲体系,随 Na_2CO_3 含量的增大,其缓冲系数越大,pH 值愈稳定($\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \infty \text{pH} = 9 \sim 11$)。因而所测 pH 值实为假值,它不能准确地反映溶液中过量的 Na_2CO_3 。

$\text{pH} = 9 \sim 12$ 时,溶液中 Na_2CO_3 过量较多,蒸发、喷射线离 A 点较远,在钼酸钠结晶区截距短,所得液体量与固体量之比较大、产率低,冷却时体系点容易进入三相区,因而所得晶体纯度低、刀片状物多。

由碳酸钠—水溶解曲线图 3 可知, Na_2CO_3 在高温和低温区溶解度都特别小,易饱和,在沸腾条件下,碳酸钠一旦饱和,即体系点达到 IV 区,便析出晶体,同时吸附大量共结晶的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,以致所剩溶液中钼酸钠量减少。当出现锅底物时,通常溶液已成共饱液,继续蒸发其组成恒定不变,比重亦恒定不变,此时所结晶出的晶体皆为混合物,并且晶体量少。

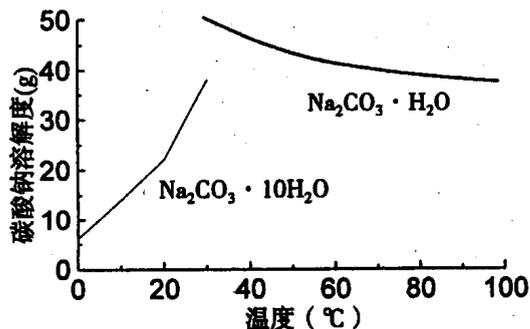


图3 碳酸钠溶解度曲线

$\text{pH} = 7.5 \sim 8.5$ 时,体系缓冲容量系数降低,反映的 pH 值接近真实值,溶液中共存的 Na_2CO_3 等杂质盐很少,蒸发喷射线在钼酸钠结晶区截距较大,体系点固液比相对提高,因

而结晶产率增大。

$\text{pH} < 7.5$ 时,溶液中钼酸钠不全以正钼酸盐形式存在,部分出现多钼酸盐。多钼酸盐往往是无定型晶体,因此结晶体随 pH 值下降越显疏松直至糊状。糊状结晶物难以液固分离,淤含于母液中玷污产品品质,在高温下吸附众多杂质盐而沉淀形成锅底物。

2 结果与讨论

由上可见,正确控制钼酸钠溶液的 pH 值,可以得到数量和品质外观比较理想的钼酸钠产品,也就是说,钼酸钠的产量与质量同时存在着内在的统一关系。在 $\text{pH} 7.5 \sim 11$ 范围内,钼酸钠结晶率随 pH 增大而由 24% 左右降至约 10%;钼酸钠纯度则随结晶率增大而提高;其纯度与 pH 值的关系如图 4 所示,这是生产时必须严格控制的。

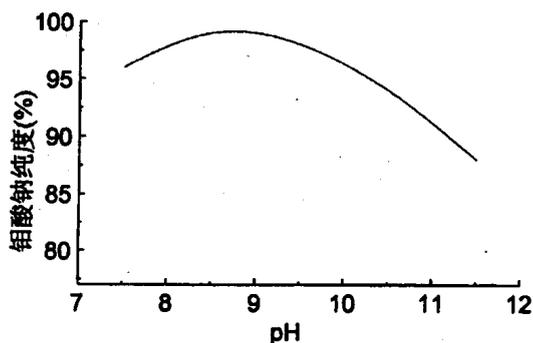


图4 钼酸钠品质与 pH 关系

但有时也会出现 pH 值控制得当而结果仍不十分理想,此时多是由于溶液中的中性杂质盐如 Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaNO_3 、 NaHCO_3 等富集而共结晶,为尽力避免这种情况的发生,可采用四种对策:(1)由相图可知,将浓缩液在较高的温度下冷却结晶以拓宽钼酸钠结晶区域;(2)生产循环较长时间后,估计溶液中的杂质盐接近共饱和浓度时,采取半开半闭循环流程,定期抽出部分结晶母液酸沉或复分解沉淀其中的 MoO_4^{2-} ,让可溶性杂质盐随母液弃去;(3)制备钼酸钠溶液时严格控制可溶性盐的夹带或伴生;(4)蒸发过程宜在 AE 线以上区域进行(如相图中所指)。