

喷雾干燥制备仲钼酸铵微球及其煅烧还原过程研究

戎 万, 操齐高, 党 蕊, 赵盘巢, 陈昆昆, 张卜升, 孟晗琪

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 以仲钼酸铵为原料, 采用喷雾干燥法制备了中空的仲钼酸铵前驱体微球, 并将其煅烧还原成方形或球形的多孔单质钼。表征了仲钼酸铵前驱体微球的形貌及其在煅烧还原后的形貌和成分, 并研究了还原温度、升温步骤和气氛对仲钼酸铵微球还原的影响。结果表明, 随着溶液浓度的增大, 微球的粒径范围增大, 表面凹坑增多, 并且团聚现象愈发明显; 随着进料速率的增大, 微球的粒径范围有一定的减小, 且表面的凹坑减少; 随着喷雾干燥温度的增大, 微球的粒径范围先增大后减小, 而表面的凹坑显著增多; 在 800 °C 下, 利用氢氩混合气还原可以得到方形或近球形单质钼, 而利用纯氢气还原则可得到球形单质钼。

关键词: 仲钼酸铵; 喷雾干燥; 中空球形; 钼粉

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3962-07

金属钼具有较高的熔点 (2620 °C)、强度、硬度, 优良的耐磨性、耐蚀性、耐高温性, 良好的导电导热性, 以及较小的膨胀系数。因此, 钼及钼合金在电子电力、冶金化工、航空航天和核工业领域有着广泛的应用, 是现代工农业发展不可或缺的金属或合金材料^[1-5]。

随着粉末冶金技术和 3D 打印技术的发展, 对原料金属粉末和合金粉末的要求也越来越苛刻^[6,7]。为了提高钼相关产品的物理、化学、机械性能, 通常需要将原料钼做成超细钼粉, 钼粉的粒度、纯度和形状对钼制品的影响很大^[8-13]。目前常用于制备超细钼粉的方法有等离子还原法、蒸发态三氯化钼还原法和氢气还原法等^[14-18]。但这些方法在工业化生产超细钼粉时, 存在成本高、工艺参数复杂和制备条件苛刻的缺点, 因此众多科研工作者把目光转向了其他的粉末制备技术。

喷雾干燥是一种成熟高效且简单的超细粉末制备方法, 是将溶液、悬浊液或乳浊液雾化成极小的液滴并干燥得到前驱体粉末, 这种前驱体粉末还要做进一步的处理^[19]。武洲等^[20]采用离心雾化干燥的方法制备了粒径为 35~75 μm 的球形钼粉, 并利用高温强化处理使其达到冶金结合形态, 从而获得优异的力学性能。付静波等^[21]采用离心雾化干燥法制备钼粉, 研究粘结剂含量对所制备钼粉形貌和松装密度的影响, 成功制备出了球形度高、表面光滑和松装密度大的钼粉。徐志昌等^[22]在喷雾干燥法制备钼粉过程中, 研究原料浆体、雾化喷嘴和煅烧还原工艺对钼粉形貌和性能的影响,

制备了满足活塞环用质量要求的 MP43 喷镀合金钼粉。陈美英等^[23]研究了钼粉浆料的球磨工艺对喷雾干燥后所得钼粉形貌的影响, 所制备的钼粉细小均匀且球形度好。张晓等^[24,25]研究了钼粉原料粒径对喷雾造粒粉体特性和所制备钼粉形貌的影响, 以及后续热处理温度对钼粉的形貌与性能的影响, 发现当钼粉原料粒径为 3.5 μm 和热处理温度为 1500 °C 时, 可以得到松装密度高、球形度好的钼粉。赵盘巢等^[26]采用喷雾干燥法制备了中空球形的仲钼酸铵粉末, 并研究了煅烧还原工艺对最终钼粉形貌与粒径分布的影响, 得到了分散性好、球形度高的微米级钼粉。其他研究表明^[27,28], 钼盐的分解和还原过程较为复杂, 原料对产物的形貌与性能有很大影响。研究表明, 升温段数对钼粉形貌与性能有着重要影响, 一般根据仲钼酸铵的煅烧还原特性, 采用煅烧+二段还原或煅烧+一段还原的工艺, 但是得到的钼粉颗粒较粗^[29]。因此, 如何获取优质的原料并将其制备超细钼粉, 是钼粉制备研究的关键。

本研究利用仲钼酸铵为原料, 采用喷雾干燥法制备了中空球形的仲钼酸铵粉末, 然后在氢氩混合气和纯氢气气氛下分别还原制备出了多孔的方形和球形超细钼粉。

1 实 验

实验原材料为: 仲钼酸铵 (优级纯, 泰州市贝斯特钼制品有限公司生产), 去离子水 (自制), 氢气 (陕

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题 (SKL-SPM-2018011); 陕西省青年科技新星项目 (2018KJXX-055)

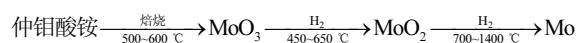
作者简介: 戎 万, 男, 1992 年生, 硕士, 西北有色金属研究院电子材料研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86228788, E-mail: wgysgs0000@163.com

西兴平特种气体公司)、氢氩混合气(氢气的体积分数为 5%, 陕西兴平特种气体公司)。

实验与分析检测设备为: 小型雾化干燥机(上海那艾精密仪器有限公司)、OTF1200X 管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)、JSM-6700F 扫描电子显微镜(日本电子株式会社)、PW1700 X 射线衍射仪(Philips)。

采用仲钼酸铵为原材料, 将其溶于去离子水中配制成澄清溶液待用。设定喷雾干燥机的实验参数, 实验过程中控制高压气的流量不变, 为设备最大气流量(此时进气压力约 0.4 MPa)。往喷雾干燥机中通入高温气流, 待温度稳定在设定温度时, 利用蠕动泵将配置好的仲钼酸铵溶液供入喷头, 仲钼酸铵溶液经雾化干燥后得到仲钼酸铵前驱体微球粉末。具体实验参数如表 1 所示。

在含氢气氛中将仲钼酸铵粉末煅烧还原成钼粉的基本过程为:



本研究以 650 °C 为温度转折点设计了 4 种加热的工艺, 分别为: (1) 工艺以 3 °C/min 的升温速率从室温加热到 650 °C, 保温 30 min (研究第 1 段煅烧还原); (2) 工艺为二段式还原, 首先以 3 °C/min 的升温速率从室温加热到 650 °C, 保温 30 min, 然后降温, 达到室温后再以 10 °C/min 的升温速率从室温加热到 800 °C, 保温 2 h; (3) 工艺为二段式还原, 首先以 3 °C/min 的升温速率从室温加热到 650 °C, 保温 30 min, 然后以 10 °C/min 的升温速率直接从 650 °C 加热到 800 °C, 保温 2 h; (4) 工艺将焙烧和第 1、2 次还原合并为一段, 以 10 °C/min 的升温速率从室温直接加热到 800 °C, 保温 2 h。

首先将喷雾干燥所得的仲钼酸铵前驱体微球粉末盛放于洁净的陶瓷方舟中, 然后放入管式炉中并密封, 进行煅烧还原处理, 可得到钼粉。

2 结果与讨论

2.1 仲钼酸铵溶液的喷雾干燥

表 1 喷雾干燥制备仲钼酸铵微球的实验参数

Table 1 Experimental parameters for preparation of ammonium paramolybdate microspheres by spray drying

Feed rate/mL·h ⁻¹	Drying temperature/°C	Concentration of ammonium paramolybdate/g·L ⁻¹
200	150	20, 40, 60, 80
50, 100, 150, 200	150	20
200	150, 200, 250, 300	20

仲钼酸铵溶液的喷雾干燥包含雾化和干燥 2 个子过程, 首先是盐溶液在喷嘴处被高压气流分散成球形小液滴(由于高压气流流速与溶液流速的相对差起主要作用, 而本研究所用设备的高压气流流速远大于溶液流速, 因此不同溶液浓度、不同进料速率下所分散的液滴尺寸比较接近); 然后这些小液滴会在高温的干燥室内以极快的速率干燥形成中空的微球, 此过程中同时进行着溶剂向外的迁移和蒸发以及外部溶质向内的扩散, 溶剂的迁移和蒸发速率远大于溶质的扩散速率, 所以液滴外层的溶质浓度会快速增大直至溶质析出固化, 而内部溶质会伴随溶剂的迁移在内层沿径向往外富集直至析出固化^[30]。在喷雾干燥过程中, 如果溶剂在球壳内蒸发形成气体并且压力较大, 气体就会冲破球壳上比较薄弱的区域或使球壳沿着薄弱的区域裂开, 具有这 2 种典型破碎球壳的仲钼酸铵前驱体微球的微观形貌分别如图 1a 和 1b 所示^[31]。这种破碎微球的占比较少, 但也证明了本研究所制备的仲钼酸铵前驱体微球为中空结构。

进料速率为 200 mL/h, 干燥温度为 150 °C, 不同浓度仲钼酸铵溶液经喷雾干燥后所得前驱体微球的微观形貌如图 2 所示, 对应的粒径范围如表 2 所示。结合图 2 和表 2 可以看出, 当仲钼酸铵溶液的浓度较低时, 通过喷雾干燥所得微球的粒径范围为 0.8~3.7 μm, 球形度较好, 随着仲钼酸铵浓度的增大, 所得微

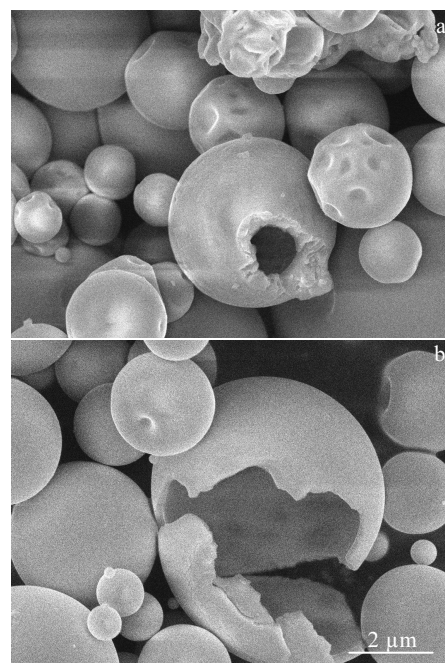


图 1 仲钼酸铵前驱体微球的微观形貌

Fig.1 SEM images of ammonium paramolybdate precursor microspheres: (a) spherical shell with holes and (b) spherical shell with crackle

球的粒径范围最大增加到 0.8~8.3 μm , 微球分散性变差, 表面的凹坑逐渐增多或者产生破碎的孔洞。雾化后的液滴在干燥过程中, 随着溶液浓度的增大, 液滴表面会更加快速达到结晶浓度, 使得部分微球的粒径增大, 而粒径较大的微球与其他微球的碰撞几率增大, 微球与微球之间的接触点也会受到更大的压应力, 导致球壳表面凹坑增多, 未完全干燥的微球发生非弹性碰撞还会使它们粘结在一起, 导致分散性变差。浓度的增大还会使干燥后的球壳变得坚硬, 阻碍液滴内部溶剂的蒸发, 蒸气压增大, 使得气体会冲破微球表面的脆弱区域, 如图 2d 所示。

仲钼酸铵溶液浓度为 20 g/L, 干燥温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 不同进料速率下所得仲钼酸铵前驱体微球的微观形貌如图 3 所示, 对应的粒径范围如表 3 所示。喷雾干燥过程中, 过大的进料速率会使干燥室内存在水气, 导致喷雾干燥后的粉末过量粘结在一起。因此, 本研究

所用的最大进料速率为 200 mL/h。结合图 3 和表 3 可以看出, 随着进料速率的增大, 微球的粒径范围会有一些的减小, 且微球表面的凹坑减少。喷嘴位置的气流速率远大于原料溶液的进料速率, 因此雾化所形成液滴的尺寸分布相差较小。这些浓度相同的小液滴在同一温度的干燥室中干燥时, 进料速率越小, 每个液滴接收到的热能就越大, 使得溶剂在内部气化并向外蒸发, 微球发生膨胀且热运动程度加强, 同时粒径较大的微球与其他微球的碰撞几率增大, 导致表面凹坑增多。而 200 mL/h 进料速率下得到的仲钼酸铵微球, 其表面光滑, 分散性也比较较好。因此, 在利用喷雾干燥法制备微球粉末时, 可以适当增大进料速率。

仲钼酸铵溶液浓度为 20 g/L, 进料速率为 200 mL/h, 不同喷雾干燥温度下所得仲钼酸铵前驱体微球的微观形貌如图 4 所示, 对应的粒径范围如表 4 所示。结合图 4 和表 4 可以看出, 在干燥温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,

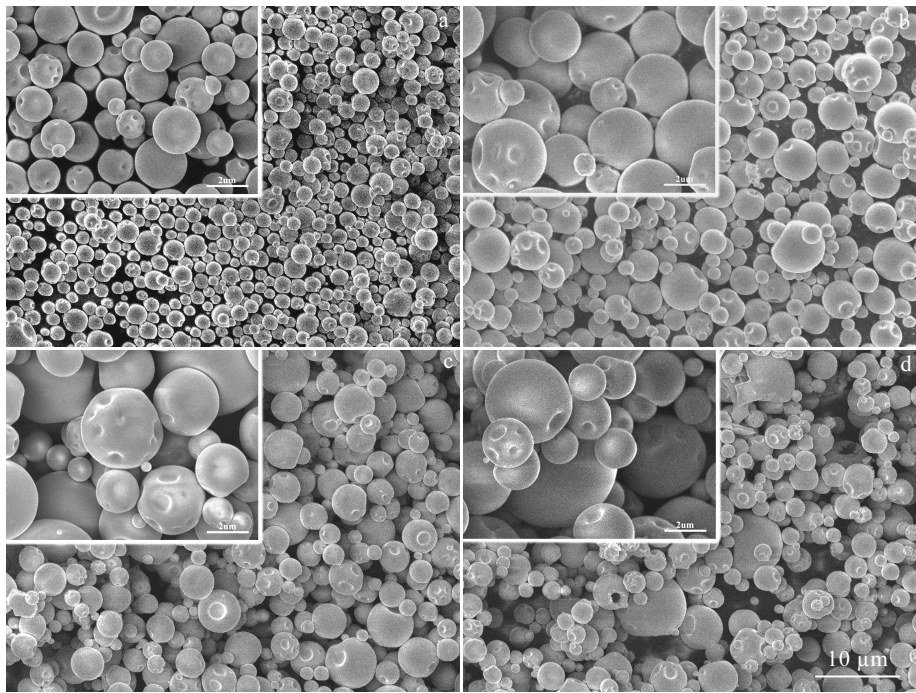


图 2 不同仲钼酸铵溶液浓度下所得前驱体微球的微观形貌

Fig.2 SEM images of precursor microspheres prepared from ammonium paramolybdate solution with different concentrations: (a) 20 g/L, (b) 40 g/L, (c) 60 g/L, and (d) 80 g/L

表 2 对应于图 2 中所示微球的粒径范围

Concentration of ammonium paramolybdate/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	20	40	60	80
Range of particle size/ μm	0.8~3.7	1.4~6.7	1.1~7.4	0.8~8.3

所得仲钼酸铵微球的球形度较好、表面光滑, 且粒度范围小, 随着干燥温度的升高, 微球的粒径范围先增大后减小, 表面的凹坑显著增多。这是由于, 在雾滴干燥的过程中, 随着干燥温度的上升, 溶剂从内部气化蒸发的速率增大, 使得微球的粒径增大, 但温度太高时, 所有的液滴几乎同时干燥形成固态微球, 微球的热运动程度也比较剧烈, 导致所有微球都会受到各

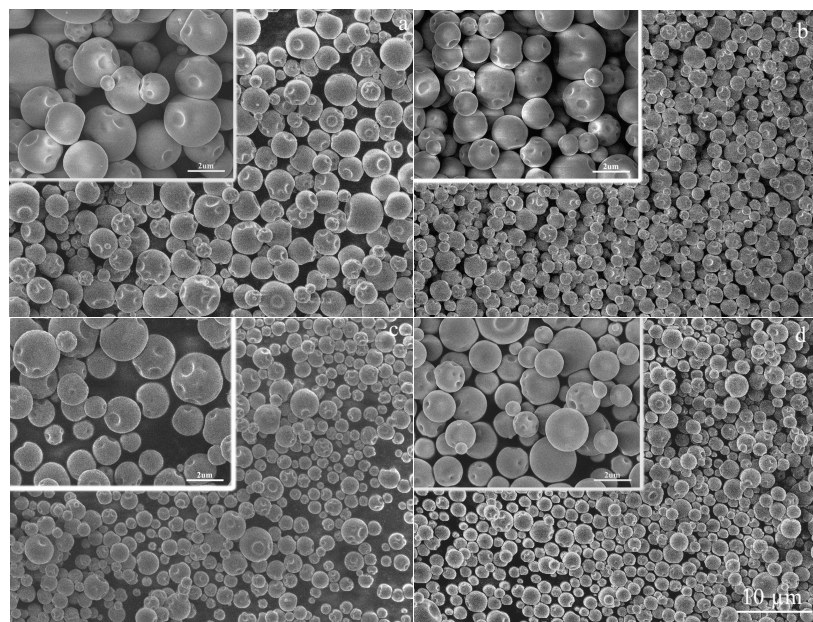


图 3 不同进料速率下所得前驱体微球的微观形貌

Fig.3 SEM images of precursor microspheres prepared at different feed rates: (a) 50 mL/h, (b) 100 mL/h, (c) 150 mL/h, and (d) 200 mL/h

表 3 对应于图 3 中所示微球的粒径范围

Table 3 Range of particle size corresponding to the microspheres in Fig.3

Feed rate/mL·h ⁻¹	50	100	150	200
Range of particle size/μm	0.8~5.7	0.7~4.0	0.8~4.0	0.8~3.7

个方向的弹性碰撞，进而微球的粒径范围减小。同时，干燥温度增大时，雾滴内外的干燥结晶速率均会显著增大，溶质的扩散速率降低，使得内外溶质得不到聚集，形成的微球球壳就会变得疏松，且微球与其他微球之间的碰撞增多，从而导致球壳表面的凹坑显著增多。

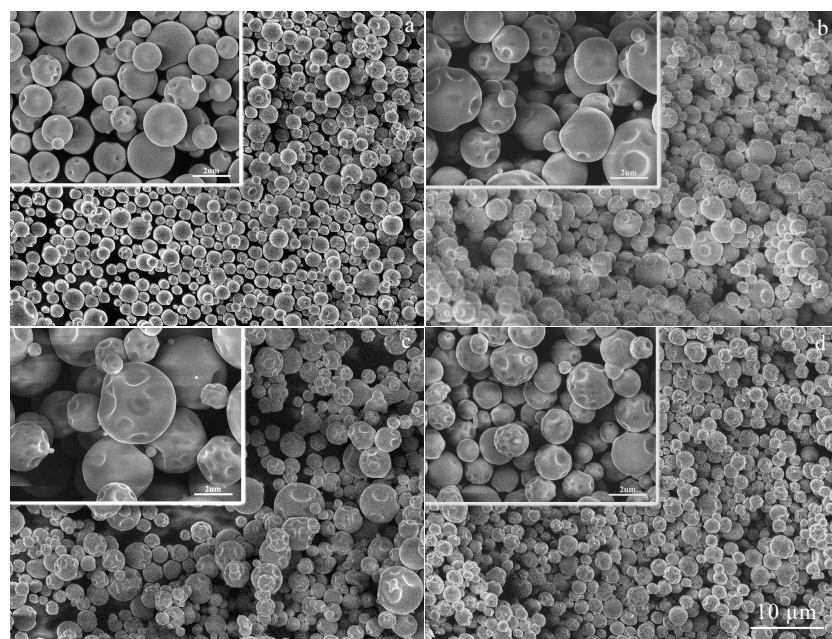


图 4 不同喷雾干燥温度下所得前驱体微球的微观形貌

Fig.4 SEM images of precursor microspheres prepared at different temperatures of spray drying: (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 250 °C, and (d) 300 °C

表 4 对应于图 4 中所示微球的粒径范围

Table 4 Range of particle size corresponding to the microspheres in Fig.4

Drying temperature/°C	150	200	250	300
Range of particle size/ μm	0.8~3.7	0.9~5.3	0.9~6.6	0.7~3.3

2.2 中空仲钼酸铵微球的煅烧还原

采用不同加热工艺在氢氩混合气中煅烧还原仲钼酸铵前驱体粉末, 所得粉末的微观形貌如图 5 所示。由图 5 可以看出, 所有粉末均具有较好的分散性, (1) 工艺所得粉末为表面光滑的方形块体, (2)、(3) 和 (4) 工艺所得粉末均为表面多孔的无规则块体, 但 (4) 工艺下所得粉末的形貌更接近球形。仲钼酸铵前驱体微球粉末在煅烧还原时, 分解出的 MoO_3 部分还原形成 Mo-O-H 气态中间相, 较低的还原速率 (升温速率低、保温温度低所致) 使得气态中间相的迁移比较充分, 随后多种钼的氧化物进一步还原得到具有稳定方形结构的 MoO_2 块体 (如图 5a)^[32,33]。仲钼酸铵前驱体微球粉末被煅烧成光滑的方形块体粉末后, 再以较快的升温速率使温度达到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 方形块体粉末会迅速发生由表及里的还原, 产生的水蒸气挥发使粉末内外产生许多孔洞且表面呈小颗粒状, 由于没有 Mo-O-H 的气态中间相的再形成, 粉末形状仍保持为方形或无规则形 (如图 5b 和 5c)。当煅烧还原过程只有一段且升温速率较大时, Mo-O-H 形成的温度区间减小, 可使 Mo-O-H 气态中间相的形成量减少且在更高温度下被快速还原成 MoO_2 , 抑制 Mo-O-H 气态中间相的迁移, 从而所得粉末的形貌更接近前驱体的球形形貌 (如图 5d)。

采用不同加热工艺在氢氩混合气中煅烧还原仲钼酸铵前驱体粉末, 所得粉末的 XRD 图谱如图 6 所示。由 XRD 图谱分析可知, (1) 工艺所得粉末的主要成分为 MoO_2 , (2)、(3) 和 (4) 工艺所得粉末的主要成分为 Mo 单质。仲钼酸铵前驱体粉末在升温过程中, 首先会发生分解, 分解后形成的钼氧化物会被氢气在高温下还原, 但在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 分解形成的钼氧化物只能被还原成 MoO_2 , 当温度达到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 钼氧化物在保温一定时间后可以被彻底还原成 Mo 单质。

结合图 5 和图 6 可知, 在氢氩混合气气氛中还原仲钼酸铵前驱体时, (4) 工艺为获得分散性好、近球形多孔钼粉的最佳加热工艺。这种微米级近球形钼粉具有很好的分散性和较小的粒度分布范围, 可使压制的预制坯更加致密; 并且多孔结构使得钼粉微球上呈现为很多小粒径的颗粒, 大量的小颗粒增大了微球表面能, 从而使烧结活性增大, 有利于降低烧结温度。

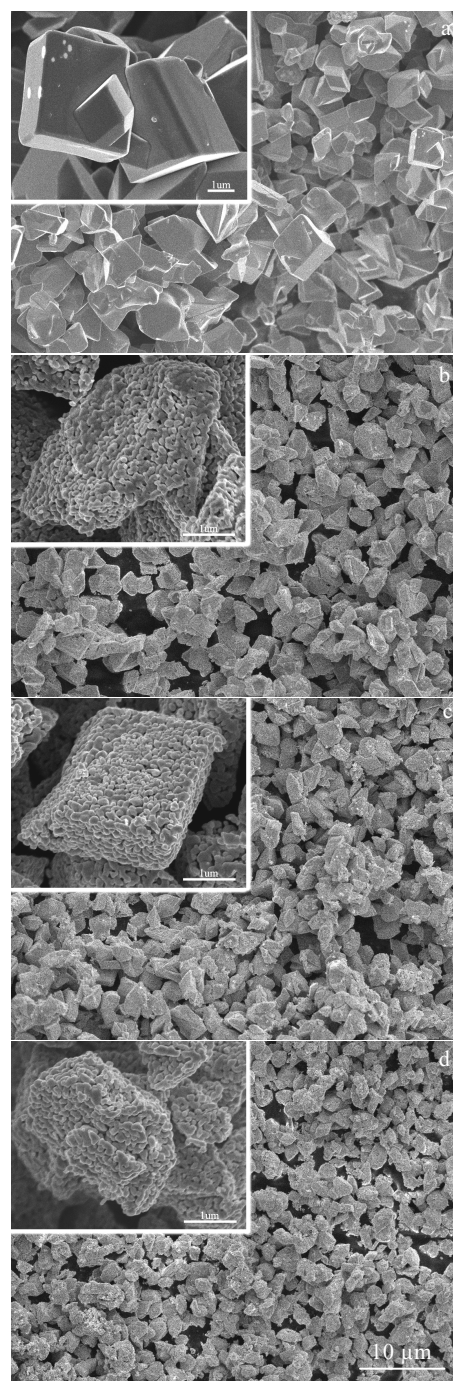


图 5 不同加热工艺下煅烧还原所得粉末的微观形貌

Fig.5 SEM images of powders calcined and reduced under different heating processes: (a) process (1), (b) process (2), (c) process (3), and (d) process (4)

一般来说, 钼粉的球形度越高, 其烧结制品的性能越好, 因此考虑氢气浓度的增大可能会增大仲钼酸铵前驱体的还原速率以减少 Mo-O-H 气态中间相的形成, 从而使所得钼粉的形貌能保持球形。在纯氢气氛

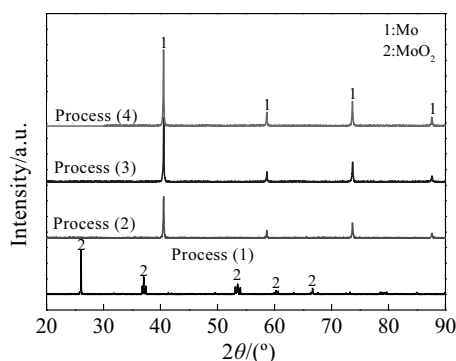


图 6 不同加热工艺下煅烧还原所得粉末的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of powders calcined and reduced under different heating processes

中一步煅烧还原仲钼酸铵前驱体粉末, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温直接加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温 2 h , 所得钼粉的微观形貌如图 7 所示。由图 7 可以看出, 钼粉具有较好的球形度, 每个微球有很多孔洞, 且微球上有很多小粒径的颗粒。这是由于, 采用纯氢气还原时, 分解后形成的 MoO_3 可以快速被还原成 MoO_2 , 减少了 Mo-O-H 气态中间相的存在与迁移, 可以抑制微球的变形。

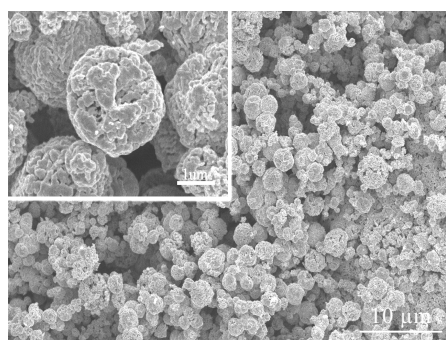


图 7 纯氢气气氛下一步煅烧还原所得钼粉的微观形貌

Fig.7 SEM images of molybdenum powder thermally reduced at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h in pure hydrogen atmosphere

3 结 论

1) 喷雾干燥法可以制备粒径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下的中空仲钼酸铵微球。随着溶液浓度的增大, 微球的粒径范围增大和表面凹坑增多, 且团聚现象愈发明显、分散性变差; 随着进料速率的增大, 微球的粒径范围有一定的减小和表面凹坑也减少; 随着喷雾干燥温度的增大, 微球的粒径范围先增大后减小, 而表面凹坑显著增多。

2) 温度对仲钼酸铵的分解和还原有着重要影响, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧还原只能得到表面光滑的 MoO_2 块体, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧还原可以得到多孔单质 Mo 。

3) 使用氢氩混合气煅烧还原仲钼酸铵微球, 会使产物形貌转变为方形或近球形; 使用纯氢气一段煅烧还原仲钼酸铵微球, 可以使钼产物保持球形。

参考文献 References

- [1] Chen Yanfang(陈艳芳), Xie Jingpei(谢敬佩), Wang Aiqin(王爱琴) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2018, 36(5): 393
- [2] Liu Guoxi(刘国玺), Gu Mingjun(顾明俊), Han Jianfeng(韩剑锋) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2011, 25(2): 143
- [3] Lin Xiaoqin(林小芹), He Yuehui(贺跃辉), Wang Zhengwei(王政伟) *et al.* *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2003, 27(1): 37
- [4] Fu Xiaoming(傅小明). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2010, 34(6): 37
- [5] Wu Xian(吴 贤), Zhang Jian(张 健), Kang Xinting(康新婷) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 562
- [6] Li an(李 安), Liu Shifeng(刘世锋), Wang Bojian(王伯健) *et al.* *Journal of Iron and Steel Research* (钢铁研究学报)[J], 2018, 30(6): 4
- [7] Shang Qinliang(尚青亮), Zhang Wei(张 玮), Bao Chunjun(包崇军) *et al.* *Yunnan Metallurgy* (云南冶金)[J], 2018, 47(6): 68
- [8] Wang Yinting(王引婷), Liu Renzhi(刘仁智). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2008, 32(5): 40
- [9] Li Jing(李 晶), An Geng(安 耿), Liu Renzhi(刘仁智). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2014, 38(1): 48
- [10] Wang Xiaokang(王小康), Chen Yanfang(陈艳芳), You Qiangzhou(尤强周) *et al.* *Southern Metals*(南方金属)[J], 2018, 220(1): 20
- [11] Shi Zhengqi(史振琦), Huang Xiaoling(黄晓玲), Liu Tao(刘涛). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2018, 42(4): 53
- [12] Xi Sha(席 莎), Cao Weicheng(曹维成), Zhang Xiao(张 晓) *et al.* *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2017, 41(1): 42
- [13] Lv Zhong(吕 忠), Yang Kezheng(杨克征). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 1991, 34(1): 37
- [14] Bai L, Fan J, Hu P *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2009, 481(1-2): 563
- [15] Tuominen S M, Carpenter K H. *Journal of the Minerals*[J], 1980, 32(1): 23

- [16] Xu Zhichang(徐志昌), Zhang Ping(张 萍). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 1995, 60(4): 3
- [17] Cheng Qiling(程起林), Zhao Bin(赵 斌), Liu Binghai(刘兵海) *et al. Journal of East China University*(华东理工大学学报)[J], 1998, 24(6): 731
- [18] Liu Qiuping(刘秋萍). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2012, 27(5): 25
- [19] Masters K. *Drying Technology*[J], 1986, 4(2): 307
- [20] Wu Zhou(武 洲), Zuo Yufei(左羽飞), Chen Qiang(陈 强) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2014, 38(2): 56
- [21] Fu Jingbo(付静波), Zhuang Fei(庄 飞), Zhang Xiao(张 晓). *China Powder Science and Technology*(中国粉体技术)[J], 2013, 19(4): 86
- [22] Xu Zhichang(徐志昌), Zhang Ping(张 萍). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2005, 29(6): 40
- [23] Chen Meiyang(陈美英), Zhou Xiaobin(周小彬), Wang Luyan(王芦燕) *et al. Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2017, 9(3): 56
- [24] Zhang Xiao(张 晓), Fu Jingbo(付静波), Wang Lei(王 磊) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2014, 38(6): 52
- [25] Zhang Xiao(张 晓), Fu Jingbo(付静波), Zhuang Fei(庄 飞). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2015, 39(4): 55
- [26] Zhao Panchao(赵盘巢), Yi Wei(易 伟), Chen Jialing(陈家林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 375
- [27] Xiang Yigeng(向铁根), Zeng Jianhui(曾建辉). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 1990, 14(3): 212
- [28] Liu P, Xu Jiuhua, Fu Yucan. *Journal of Zhejiang University-Science A*[J], 2011, 12(1): 56
- [29] Pen Jinjian(彭金剑), Cui Qianhong(崔千红). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 1997, 21(1): 37
- [30] Kang H S, Kang Y C, Park H D *et al. Materials Letters*[J], 2003, 57(7): 1288
- [31] Wang Jingjing(王菁菁). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Chinese Academy of Science, 2017
- [32] Liu Qiuping(刘秋萍), Bai Yang(白 阳), Yi Shefeng(弋社峰) *et al. China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2018, 33(2): 42
- [33] Ressler T, Jentoft R E, Wienold J *et al. The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2000, 104: 6360

Preparation of Ammonium Paramolybdate Microspheres by Spray Drying and Their Calcination Reduction Process

Rong Wan, Cao Qigao, Dang Rui, Zhao Panchao, Chen Kunkun, Zhang Bosheng, Meng Hanqi
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Hollow ammonium paramolybdate precursor microspheres were prepared from ammonium paramolybdate solution by spray drying, and they were calcined and reduced to square or spherical molybdenum. The morphology of the ammonium paramolybdate precursor microspheres, and the morphology and composition were studied after calcination and reduction of ammonium paramolybdate precursor microspheres. The effects of reduction temperature, heating process and atmosphere on the reduction of ammonium paramolybdate precursor microspheres were also investigated. Results show that as the concentration of solution increases, the particle size of microspheres becomes bigger, pit number in the surface increases, and the agglomeration phenomenon becomes more obvious; with the increase of feed rate, the particle size of microspheres decreases a little, and the number of pits in the surface decreases; with the increase of spray drying temperature, the particle size first increases and then decreases, while pits in the surface increase evidently in number; at the temperature of 800 °C, the square or near spherical molybdenum can be obtained by hydrogen-argon mixer reduction, while the spherical molybdenum can be obtained by pure hydrogen reduction.

Key words: ammonium paramolybdate; spray drying; hollow sphere; molybdenum powder

Corresponding author: Cao Qigao, Ph. D., Senior Engineer, Institute of Electronic Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86224473, E-mail: caoqigao@c-nin.com