

钼化学品

李来平 张文钲 编著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

钼 化 学 品

李来平 张文钺 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2016

内 容 提 要

全书共分 14 章, 主要内容包括: 氧化钼、钼铁、钼酸铵、钼基催化剂、从废料中回收有价金属、二硫化钼、钼硫涂层、油溶性有机钼化合物、钼酸盐颜料、钼缓蚀剂和缓蚀涂层、阻燃抑烟剂、电致色三氧化钼、抗磨耐蚀涂层、钼系纳米材料。

本书可供相关专业的工程技术人员和管理人员阅读, 也可供大专院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钼化学品/李来平, 张文钰编著. —北京: 冶金工业出版社, 2016. 11

ISBN 978-7-5024-7395-2

I. ①钼… II. ①李… ②张… III. ①钼化合物—基本知识 IV. ①O614. 61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016) 第 274090 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 彭子赫 版式设计 彭子赫

责任校对 禹蕊 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7395-2

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 固安华明印业有限公司印刷

2016 年 11 月第 1 版, 2016 年 11 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 11.25 印张; 217 千字; 168 页

44.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgchs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

钼为元素周期表中第Ⅵ副族元素，具有体心立方晶格，晶体内钼原子呈紧密堆积排列，具有高熔点、高强度，为难熔金属。钼原子有两个不完全的外电子层，N层和O层，N层为 $4s^2$ 、 $4p^8$ 、 $4d^5$ ，O层为 $5s^1$ ，在钼化合物中钼可以为二价、三价、四价、五价和六价。

钼原子亲硫，也亲氧。钼化学品种类多样，有上千种，最重要的钼化合物有氧化物、硫化物、多元氧化物、复合氧化物和一元、二元和多元钼酸盐等。

钼化学品中最主要的是钼基催化剂，钼基催化剂种类繁多，且应用十分广阔，在催化剂中，钼基催化剂的地位越来越凸显，许多钼基催化剂活性高，耐毒性强，使用寿命长，比铂基催化剂、铈基催化剂价格便宜。钼基催化剂，如 $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 广泛用于石油加氢脱硫、脱氮生产汽油、柴油等燃油，也用于从二次能源如藻类生产生物柴油，还用于地沟油生产生物柴油。该类催化剂还用于热解含碳气体，如乙烯、甲烷等生产单壁纳米碳管和碳纤维。单壁纳米管的C—C键合能力极强，具有高强度、质轻等特点，应用十分广泛，特别是在航空、航天、国防等工业领域，其应用领域不断扩大。一些单壁纳米碳管生产厂的年产能已达到数万吨。钼基催化剂，如多金属复合氧化物用于丙烷氨氧化生产丙烯腈和丙烯酸，氧化丁烷的原料为马来酸酐，用1-丁烯氧化可生产1,3-丁二烯，还可用于合成气生产混合醇和乙醇等。

传统的典型层状二硫化钼是润滑剂的减摩、抗磨、极压添加剂。近年经过改进的似球状二硫化钼其摩擦学性能又得到了改善，似球状二硫化钼的流动性好，粒度分布均一、较窄、密度均匀，其应用性能更加引人关注。超细级二硫化钼被广泛应用在军工部门。

有机钼如 MoDTP 、 MoDTC 已成为内燃发动机、涡轮增压发动机、涡轮增压器的油溶性减摩、抗磨添加剂，高端润滑油调入 700mg/kg 就能节约燃油 $2\% \sim 5\%$ ，汽车废气排放明显减少。新型三环钼添加剂的减摩性尤其受人青

睐。一些世界级跨国石油公司不断推出新型有机钼引起人们的广泛关注。

五颜六色、色调不断翻新的钼酸盐颜料不断地被人们研发出来,如环境友好的钼白、钼黄、钼绿、钼蓝和钼钴黑等颜料已产业化多年,由钴盐、铜盐和钼盐合成的黑色颜料,色调好、着色力强、光泽好,特别是其具有磁性。钼白等颜料广泛用于涂层、油漆、纸张、塑料和陶瓷工业,代替某些含镉、含铬有污染环境的无机颜料。20 世纪由著名化学公司杜邦公司研制的钼橙(含铅和铬的钼酸盐),在 2000 年前曾消费钼 1100t, 2013 年减至 110t。

二钼酸铵、八钼酸铵、 α -三氧化钼和钼酸锌等是抑烟阻燃剂,与三氧化二锑等阻燃剂比较,二钼酸铵是优异的抑烟阻燃剂,其抑烟性特别好。在 PVC 热分解初期,二钼酸铵和八钼酸铵能促进分子间的交联反应,生成碳化物,使可燃性成分明显减少,从而抑烟性良好。在钼类抑烟阻燃剂广泛用于电子设备电线的抑烟阻燃,目前,在工业电线和电缆中掺入阻燃剂已十分普遍,此外,建材也大量使用高效抑烟阻燃剂。

纳米材料已问世多年,与普通微米材料不同,纳米材料的比表面和密度比较大,从而使纳米材料呈现隧道效应。同样的材料,纳米材料具有十分不同的特殊的物理与化学性能,传统的钼酸银性能十分一般,但亚纳米和纳米钼酸银的物理和化学性能十分奇特,其光致光谱显示它的光学性能非常特殊,是良好的光致发光材料,也是闪烁发光材料,也可作光纤维;其磁性比较特殊,在常温下可显示出良好的磁性;导电性十分良好,用作导电玻璃和离子导体等。钼基纳米材料已获得巨大的发展,潜在应用十分可观。

总之,钼化学品种类繁多,应用领域广泛,我国是钼资源大国,促进我国钼化学品的技术发展与创新,意义重大。

由于笔者水平所限,书中不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

李来平 张文钰

2016 年 7 月

目 录

1 氧化钼	1
1.1 用多膛炉生产工业氧化钼	1
1.2 用流态化焙烧炉生产工业氧化钼	2
1.3 微波炉氧化焙烧钼精矿	3
1.4 利用氧化剂氧化钼精矿生产三氧化钼	4
1.5 氧压氧化钼精矿生产化学纯三氧化钼	5
1.6 高溶性氧化钼	7
1.7 高纯三氧化钼	9
参考文献	10
2 钼铁	11
2.1 传统钼铁生产法	11
2.2 钼铁生产新方法	11
2.2.1 方法一	12
2.2.2 方法二	12
2.2.3 方法三	13
2.2.4 方法四	14
参考文献	16
3 钼酸铵	17
3.1 七钼酸铵	17
3.2 二钼酸铵	20
3.3 四钼酸铵	21
3.4 八钼酸铵	22
3.5 十二钼酸铵	24
3.6 高纯钼酸铵	26
3.7 钼酸密胺	27
3.8 四硫代钼酸铵	28

参考文献	29
4 钼基催化剂	30
4.1 石油加氢脱硫催化剂	30
4.1.1 石油加氢脱硫催化剂应用概况	31
4.1.2 利用两段加氢脱硫生产低硫柴油	33
4.1.3 利用两段加氢脱硫生产低硫航空汽轮发动机燃油	34
4.1.4 利用 $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加工含甘油三酯的 植物油生产生物燃油	35
4.1.5 从地沟油中提取生物燃料	39
4.2 多金属复合氧化物催化剂	40
4.2.1 丙烷氨氧化制取丙烯腈催化剂	40
4.2.2 氧化乙烷为乙酸或乙烯催化剂	42
4.2.3 气相氧化丙烯醛为丙烯酸催化剂	43
4.2.4 钼铁铈钾复合氧化物催化剂	44
4.2.5 钼钨钴镍铈复合氧化物催化剂	45
4.2.6 钼铈铁钴铈复合氧化物催化剂	46
4.3 生产单壁碳纳米管催化剂	47
4.3.1 单壁碳纳米管	47
4.3.2 生成或生产单壁碳纳米管的催化剂	48
4.3.3 利用 CoMo/SiO_2 催化剂生产单壁碳纳米管	49
4.3.4 利用 $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂生产单壁碳纳米管	50
4.3.5 利用 $\text{FeNiMoCr}/\text{SiO}_2$ 等催化剂生产单壁碳纳米管	51
4.3.6 利用 CoRe/SiO_2 催化剂生产单壁碳纳米管	53
4.3.7 批量生产单壁碳纳米管	53
4.4 WGS 反应和 FTS 合成催化剂	54
4.4.1 WGS 和 FTS 合成	54
4.4.2 WGS 反应用催化剂	56
4.4.3 $\text{PtMo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂	58
4.5 从水制氢催化剂	60
4.5.1 分子态金属氧合催化剂	61
4.5.2 钼-硫二聚物催化剂	62
参考文献	62
5 从废料中回收有价金属	65
5.1 镍基超合金回收金属	65

5.2 从废钴钼催化剂回收钴钼	66
5.3 从无载体废镍钼钒催化剂回收钼	68
5.4 从钼钒镍钴废催化剂回收钼钒镍钴	69
5.5 从铈钼钾铁废催化剂回收铈钼钾铁	70
参考文献	72
6 二硫化钼	73
6.1 二硫化钼润滑剂	73
6.2 二硫化钼润滑剂的制取	75
6.2.1 天然法生产二硫化钼	76
6.2.2 合成法生产二硫化钼	77
6.2.3 似富勒烯纳米二硫化钼制法	79
6.3 二硫化钼润滑剂应用	80
6.3.1 钼-二硫化钼复合抗磨材料	84
6.3.2 喷涂二硫化钼	85
6.3.3 低钼润滑脂配方	86
6.3.4 铜-二硫化钼复合材料	87
6.3.5 烧结摩擦材料	88
参考文献	89
7 钼硫涂层	90
7.1 $\text{Mo}_x\text{Ti}_y\text{S}_z$ 涂层的制法	90
7.2 $\text{Mo}_x\text{Ti}_y\text{S}_z$ 涂层的性能	91
7.3 应用	92
7.4 Mo-MoS_2 涂层	93
7.5 Mo-MoS_2 涂层性能与应用	93
参考文献	94
8 油溶性有机钼化合物	95
8.1 生产概况	95
8.2 研究与开发	99
参考文献	103
9 钼酸盐颜料	105
9.1 黄色颜料	105

9.2 钼橙颜料	108
9.3 钼蓝颜料	110
9.4 $XZnO \cdot YMoO_3$ 白色颜料和钼白	110
9.4.1 $XZnO \cdot YMoO_3$ 白色颜料的特性	111
9.4.2 $XZnO \cdot YMoO_3$ 制法	112
9.5 钼白颜料	114
9.6 绿色颜料	115
9.7 黑色复合氧化物颜料	117
参考文献	118
10 钼缓蚀剂和缓蚀涂层	120
10.1 钼酸钠缓蚀剂	120
10.1.1 发动机冷却液	121
10.1.2 工业冷却水	121
10.1.3 颜料油漆	122
10.1.4 钢筋混凝土	122
10.1.5 水流体和金属加工流体	122
10.1.6 转化涂层	122
10.1.7 钼酸钠在其他领域的应用	123
10.2 缓蚀涂层	125
10.2.1 钼磷基转化涂层	126
10.2.2 钢管耐蚀涂层	128
10.2.3 钼氟钨铝材耐蚀防锈涂层	129
10.2.4 木材防腐剂	131
参考文献	132
11 阻燃抑烟剂	133
11.1 阻燃抑烟剂——钼化合物	133
11.2 应用研究	134
参考文献	138
12 电致色三氧化钼	139
12.1 理论研究	139
12.2 三氧化钼薄膜制法	140
参考文献	142

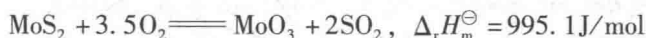
13 抗磨耐蚀涂层	143
13.1 活塞环抗磨涂层	143
13.2 抗磨耐蚀涂层	144
13.3 润滑涂层	146
13.4 疏水特硬微孔涂层	147
13.5 可吸收中子的耐蚀涂层	148
13.6 可吸收电磁共振频率涂层	148
参考文献	149
14 钼系纳米材料	150
14.1 钼系纳米材料	150
14.2 纳米三氧化钼	151
14.2.1 纳米三氧化钼制取	151
14.2.2 纳米三氧化钼应用	153
14.3 纳米二硫化钼	154
14.3.1 富勒烯二硫化钼纳米管	154
14.3.2 纳米二硫化钼制备	157
14.4 纳米钴钼硫和镍钼硫催化剂	160
14.5 纳米氮化钼	161
14.5.1 纳米氮化钼制备	161
14.5.2 纳米氮化钼的应用	161
14.6 纳米钼粉	161
14.7 纳米硅化钼-碳化钼复合材料	162
14.8 纳米钼酸银	163
14.9 纳米钼酸锌	164
14.10 钼酸锌铈纳米颜料	166
14.11 纳米钼酸钡和钼酸镉	166
参考文献	167

1 氧化 钼

1.1 用多膛炉生产工业氧化钼

工业氧化钼及其压块是钼的最重要终端产品，可用来作铸铁、不锈钢、超合金等合金化的添加剂，以增加合金钢的强度、硬度、韧性和耐蚀性。

目前工业氧化钼生产主要采用多膛炉，其将辉钼矿精矿氧化焙烧转化为工业氧化钼。焙烧过程为放热反应。



反应过程辉钼矿在二氧化硫分压较低的情况下，随氧化压的提高，二硫化钼转为二氧化钼（四氧化三钼），二氧化钼再氧化为三氧化钼，多膛炉问世于1925年，同年在美国的 Climax 钼矿建造了 $\Phi 6.5\text{m}$ ，12 层多膛炉，用以氧化焙烧含 $w(\text{Mo}) = 54\%$ 的高品位钼精矿。多膛炉问世已近 100 年，2012 年 Climax 钼矿恢复生产，又建造了数座多膛炉。这种多膛炉采用耐酸合金钢制造而成，炉衬为耐酸的耐火材料，并可实现全自动控制。多膛炉的示意图如图 1-1 所示。

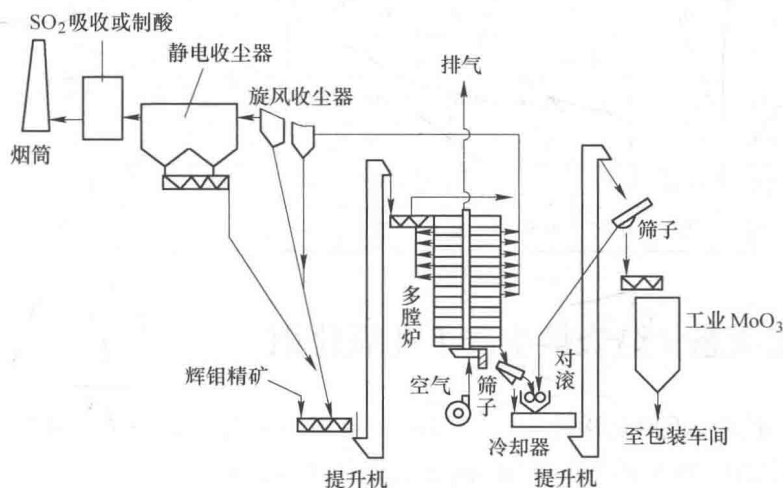


图 1-1 多膛炉设备示意图

氧化焙烧过程包括，将钼精矿送至多膛炉顶部，第一层至第二层炉床温度约为 620°C ，而后炉床温度为 $550 \sim 540^\circ\text{C}$ （5 ~ 12 层）。早期用重油作燃料，现今

用天然气作燃料。控制工业氧化钼中二氧化钼含量在 2% 以下, 有的厂家在最后二层炉床给人氧气。

焙烧时产生的烟尘先通过旋风收尘器收尘, 再经静电收尘器收尘。收尘率一般为 98%~98.5%。产出的二氧化硫送往硫酸厂制酸。Climax 钼矿入炉钼精矿的化学组分和多膛炉产出的工业氧化钼示于表 1-1 中。

表 1-1 Climax 焙烧厂入炉钼精矿与多膛炉产出的工业氧化钼组分表

项目	Mo	Fe	Pb	Cu	Na	K	Mg	MoO ₂
	质量分数/%							
钼精矿	54.78	0.3	0.026	0.035	0.0125	0.205	0.053	—
工业氧化钼	59~60	0.35	0.038	0.038	—	0.25	—	1~5

2011 年我国最大的两座钼业公司, 金堆城钼业股份有限公司和洛阳钼业有限公司引进三座 $\Phi 6.5\text{m}$ 多膛炉, 经过一年的调试金钼多膛炉天然气耗量 (标态) 从 $105\text{m}^3/\text{t}$ 降至 $75\text{m}^3/\text{t}$, 工业氧化钼中含 $w(\text{S}) < 0.1\%$, $w(\text{MoO}_2) = 5\%$ 。钼精矿在炉中氧化时间为 10~12h, 入炉钼精矿含 $w(\text{Mo}) = 45\% \sim 58\%$, 含 $w(\text{S})$ 约 37%。

国内外多膛炉生产的工业氧化钼化学组分示于表 1-2 中。

表 1-2 国内外多膛炉生产的工业氧化钼化学组分表

国别与厂家	化学组成 (质量分数)/%										
	Mo	Cu	S	P	Pb	As	Sn	C	MoO ₂	Mg	K
	不小于				不大于						
中国金钼集团	62.19	0.12	0.06	0.015	0.039	—	—	—	2.0	0.116	0.4
美国马迪香 1	60.1	0.09	0.06	0.012	0.04	—	—	—	2.4	0.026	0.2
美国马迪香 2	64.6	0.08	0.03	0.01	0.02	—	—	—	0.83	0.007	0.07
加拿大思达科	57.0	0.07	0.03	痕	痕	—	—	—	0.5	—	—

1.2 用流态化焙烧炉生产工业氧化钼

2001 年美国堤岸化学公司^[1]研制出一台新型流态化焙烧炉, 可焙烧钼精矿为工业氧化钼。该炉的平面和侧面示意图如图 1-2 所示。

炉体为一座扁平箱的锥体结构。整个炉体分 3 个加热区, 第 1 个加热区的焙烧温度为 400~450℃, 第 2 个加热区的焙烧温度为 580~600℃, 第 3 个加热区的作业温度在 500℃以下, 均用天然气加热, 由炉底喷射空气或富氧空气。整个炉体呈振动进行, 振幅为 1.5~14mm。钼精矿由左侧给料斗给入第 1 加热区, 第 1

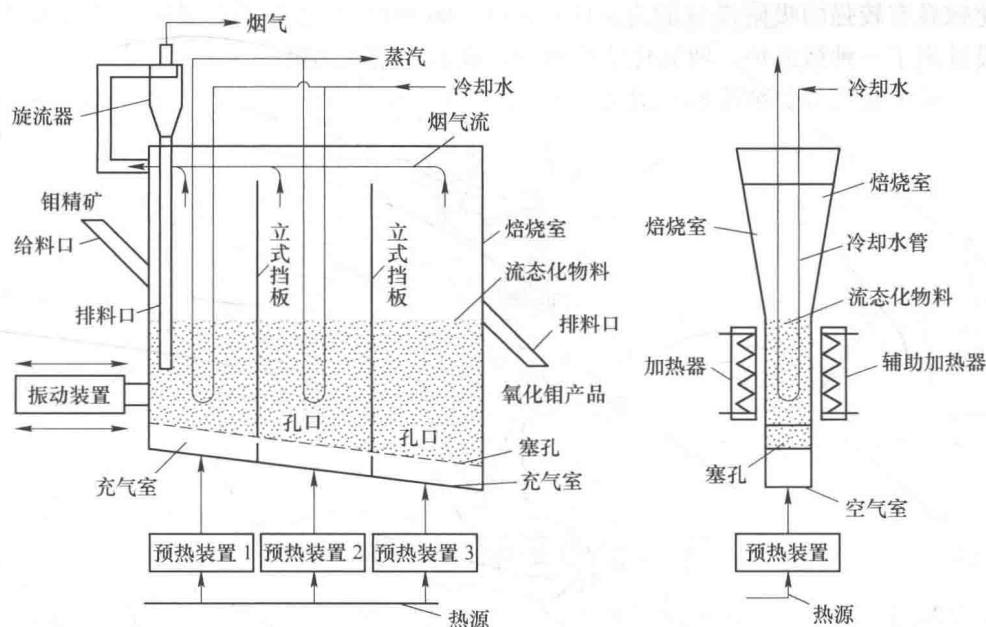


图 1-2 流态化焙烧炉平面和侧面示意图

加热区将钼精矿氧化，而后经隔板流入第 2 加热区，进一步使钼精矿氧化，再经隔板流入第 3 加热区使钼精矿转化为工业氧化钼。氧化为 MoO_3 ，完整的 2 次回尘系统保证了流态化焙烧的作业回收率。

1.3 微波炉氧化焙烧钼精矿

Paul R Kruesi 等人将褐铁矿等矿物在 300W、2450MHz 下照射 6min，而后测定这些矿物的升温状况，结果见表 1-3。

表 1-3 各种矿物经微波辐射后升温状况

矿物种类	辐射后温度变化/℃
石英	36
褐铁矿	34
闪锌矿	34
辉钼矿	212
硫化铈	162
氧化钼	33

结果显示，与其他常见矿物相比，辉钼矿以及与辉钼矿呈类质同象存在的硫

化铼具有较强的吸附微波能力。Gustavo Cartagena^[2] 基于辉钼矿吸附微波能较强设计出了一种微波炉，使氧化焙烧钼精矿成为工业氧化钼。

该氧化焙烧炉装置示意图见图 1-3。

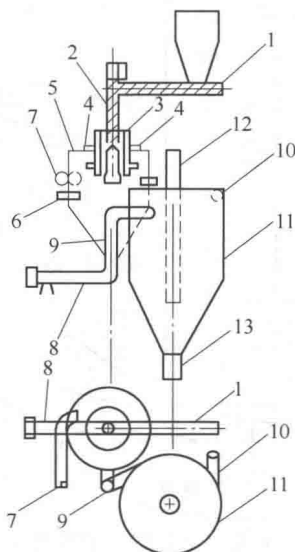


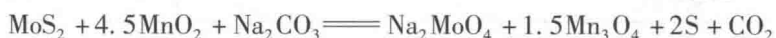
图 1-3 氧化焙烧钼精矿微波炉示意图

- 1—钼精矿螺旋输送机；2—竖管；3—线圈；4，6—磁控管；5—炉体；
7，10—充气管；8—冷空气入口；9—导管；11—第2炉体；
12—二氧化硫气体；13—工业氧化钼产品

该氧化焙烧钼精矿微波炉由 2 个锥形炉体组成，钼精矿粉末由漏斗经螺旋输送机送至上部炉体的竖管。竖管周围装有线圈，线圈四周装有可发射微波为 2500 ~ 3500Hz 的装置。产出的辐射热使辉钼矿氧化呈气态，而后经充气管吹气进入第 2 个锥形炉体。第 2 个炉内部呈旋流器状，冷却的三氧化钼经旋流沉入锥体底部，而二氧化硫和氮气等经溢流口排出，炉内温度约 600 ~ 800℃。

1.4 利用氧化剂氧化钼精矿生产三氧化钼

采用价廉的二氧化锰为氧化剂^[3]，在存在碳酸钠和苛性钠时，在振动球磨机中边磨碎边氧化，此时钼精矿转化为钼酸钠，将钼酸钠滤出，调节 pH 值使钼酸钠变为钼酸，经焙烧后得三氧化钼，钼精矿中的硫转化为单质硫，可用浮选法得到单质硫，其反应为：



工艺流程图如图 1-4 所示。

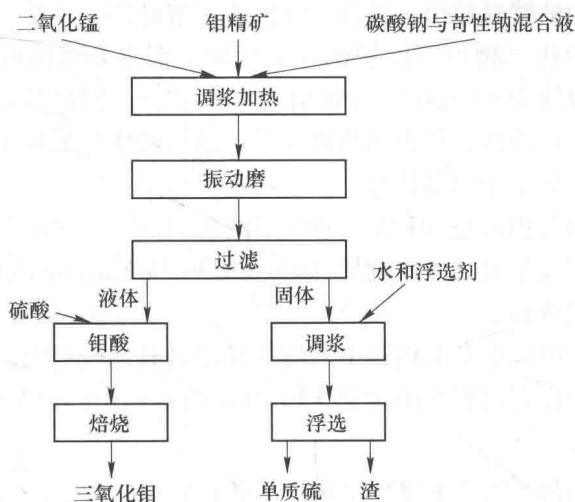


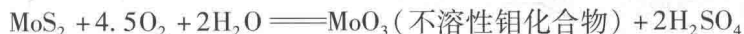
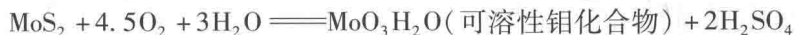
图 1-4 用氧化剂氧化钼精矿工艺流程图

将钼精矿加二氧化锰与碳酸钠、苛性钠混合液加热至 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，在振动磨中边磨边氧化 2h，滤出钼酸钠后，酸化得钼酸，再焙烧得三氧化钼。

1.5 氧压氧化钼精矿生产化学纯三氧化钼

氧压氧化钼精矿为化学纯三氧化钼工艺经过多年的理论研讨，多次的工艺变更，目前该工艺已趋于完善，并实现了产业化。

氧压氧化工艺包括^[4]，将含 $w(\text{Mo}) = 30\% \sim 50\%$ 的钼精矿用水调浆，将钼精矿调成 $30\% \sim 50\%$ 的固体，装入高压釜中，在总压为 2.2MPa 下，氧压在 620kPa 下，温度在 $200 \sim 210^{\circ}\text{C}$ ，将钼精矿氧化。此时钼精矿一部分（大约占 $15\% \sim 20\%$ ）的钼氧化为可溶性钼化合物，其余部分为不溶性钼化合物，反应为：



常伴生在钼精矿中的黄铜矿也被氧化，反应为：



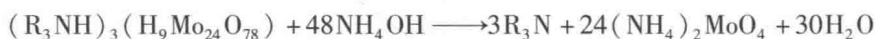
在可溶性钼 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的溶液中存在一系列的阴离子，如 MoO_4^{2-} 、 $\text{HMoO}_3\text{O}_{11}^{3-}$ 、 $\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$ 和 $\text{H}_9\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{3-}$ 等，与溶液的 pH 值有关。

钼精矿中的铼被氧化为 HReO_4 、硒被氧化为 H_2SeO_4 等酸溶性化合物。

氧化后将釜中的浆料放出、过滤，滤液为可溶性钼化合物，滤饼为不溶性钼化合物，不溶性钼化合物可用碳酸钠和苛性钠的混合物反应浸出，二段浸出较好，典型的浸出温度为 20 ~ 30℃，pH 值为 6.5 ~ 7.5。浸出后进行过滤，滤液即钼酸钠溶液，其与可溶性钼化合物溶液合并，滤饼经化验后确定是否含金，如不含金将其送尾库，如含金测提炼金。

调整合并后的含钼溶液 pH 值，通常溶液含 H_2SO_4 在 30g/L 以上，而后进行溶剂萃取，可按多段萃取，萃取剂用 Alamine 336 和 Alamine 304。这类仲胺或叔胺的应用详见有关资料。

也可用季胺，但负载在有机钼中的钼很难用氢氧化铵解吸，要采用解吸溶性更强的解吸剂。钼在有机钼中的含量 > 10g/L。有机相中的钼可用氢氧化铵解吸，反应为：



溶剂萃取的温度为 20 ~ 30℃，解吸的钼溶液需进行除杂，采用 MgSO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行除砷、除磷。有人认为可以采用 FeSO_4 除砷和磷，当硫酸铁的 pH 值大于 8，可很快形成氢氧化铁。二段解吸得到的钼酸铵与硫酸铁接触，并充入空气，可较好地浸出砷和磷，其 pH 值约 9 时沉淀效果良好，但仍有部分砷在溶液中，然后过滤滤液得到二钼酸铵溶液，尽管其中含砷量很少。这部分砷在二次结晶二钼酸铵时再排除，可以得到含砷、磷为 10mg/kg 的产品。

接下来采用两段结晶法生产二钼酸铵结晶。第一段结晶产出有少量杂质的结晶，结晶时用蒸汽加热，温度为 70 ~ 105℃，压力为 27.58 ~ 137.9kPa，用离心机从溶液中分出晶体，而后进入第二个结晶器进行第二次结晶，此时可认为第一次结晶产物为晶核；第二次结晶温度仍为 70 ~ 105℃，压力为 27.58 ~ 137.9kPa，第二次结晶后铈和砷的化合物均留在母液中，母液中含有少量的钼如 $(\text{NH}_4)_5\text{HMo}_5\text{O}_{21}\text{H}_2\text{O}$ ， $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2\text{O}$ ，调整 pH 值使其沉淀，过滤后再溶解，返回二钼酸铵结晶器。

下一步是两段煅烧二钼酸铵，反应为：



在 100 ~ 200℃ 下将二钼酸铵结晶烘干，使二钼酸铵的水分控制在 0.5% 以下，最好在 0.1% 以下，然后先在 400℃ 下进行第一段煅烧产出二氧化钼。第二段再在 400℃ 左右煅烧以彻底排除氨气，将氨气吸收在吸收器中，制成氢氧化铵，得到的三氧化钼含钼为 66.6%，杂质符合化学纯三氧化钼的要求。氧压氧化钼精矿生产化学纯三氧化钼的工艺流程如图 1-5 所示。

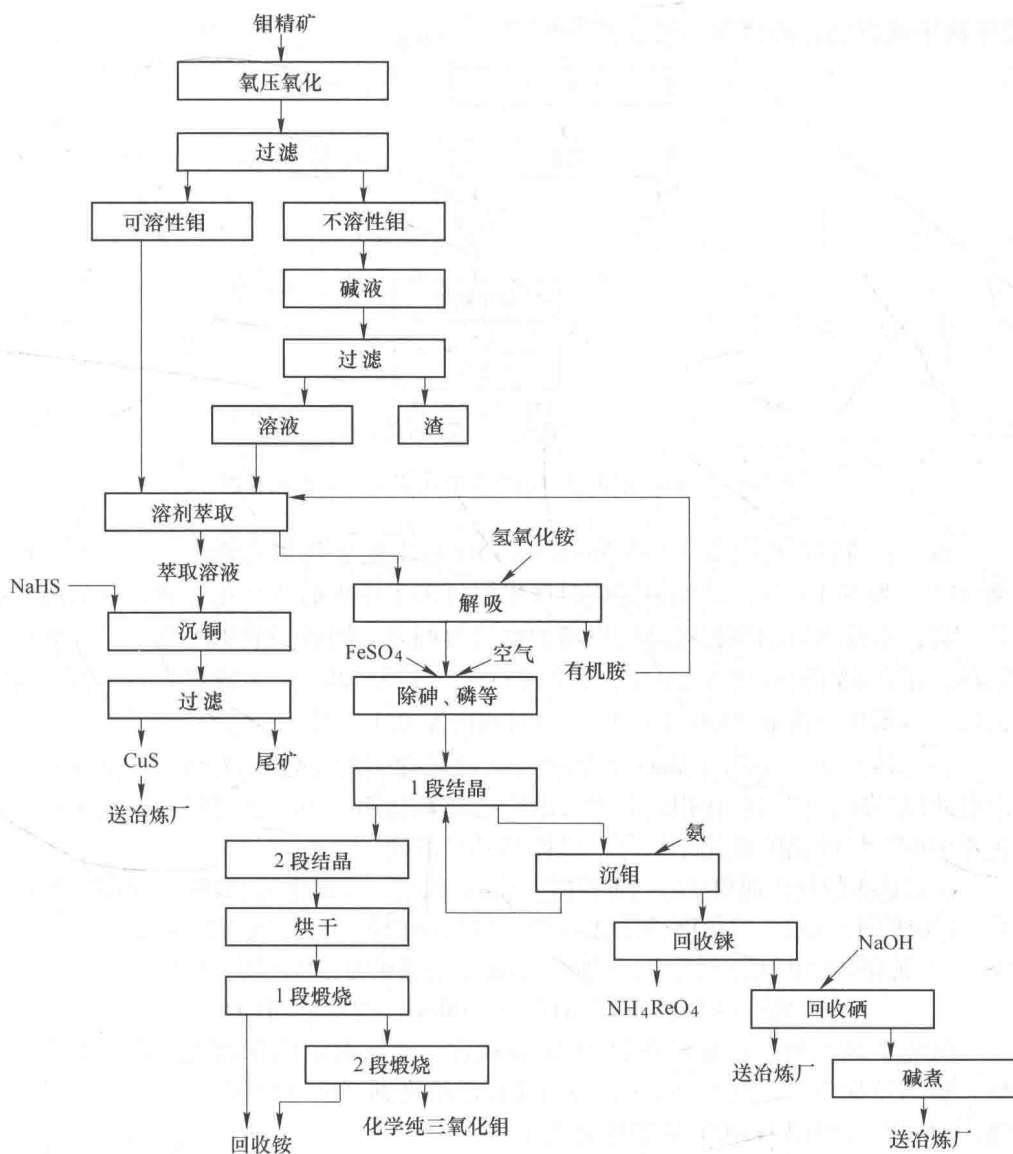


图 1-5 氧压氧化钼精矿生产化学纯三氧化钼工艺流程图

1.6 高溶性氧化钼

高溶性氧化钼是一种在碳酸钠和苛性钠混合溶液中几乎 100% 溶解，在氢氧化铵溶液中也 100% 溶解的氧化钼。也就是含 MoO_2 和 Mo_4O_{11} 极低的工业氧化钼。这种产品是生产二钼酸铵、七钼酸铵、四钼酸铵和钼酸钠的重要前体。

Climax 钼业公司生产高溶性氧化钼的工艺流程如图 1-6 所示。