

白钨精矿的机械活化碱分解^①

李运姣 孙培梅 刘茂盛 李洪桂

(中南工业大学有色金属冶金系, 长沙 410083)

摘 要 测定了氢氧化钠与白钨反应的平衡常数, 初步查明了有关动力学规律性, 从理论到实践完善了氢氧化钠分解白钨精矿的新工艺。在 160℃ 下, 碱用量为理论量的 2.20~2.40 倍时, 保温 1 h 左右, 白钨精矿分解率达 98.33%~99.39%。

关键词 白钨矿 机械活化 分解

苛性钠分解法为国内外处理黑钨精矿的通用方法, 具有工艺简单、分解率高、成本低等优点。人们曾试图用该法处理白钨精矿, 由于 NaOH 与 CaWO_4 反应的平衡常数很小(约 10^{-4}), 因而, 国内外学者都认为 NaOH 分解白钨矿是难以实现的。八十年代以来, 李洪桂、刘茂盛等^[1]将上述白钨精矿的碱分解过程与机械活化过程有机结合, 发明了“白钨精矿与黑白钨混合矿碱分解方法及设备”, 取得我国专利。工业规模下处理了品位为 44.59% WO_3 的白钨细泥(其中白钨矿占总钨量的 86% 以上), 在低碱用量(理论量的 2.9~3.0 倍)的条件下, 分解率达 97.55%, 并成功地用于工业生产。这就证明白钨矿与 NaOH 作用是完全可能的。

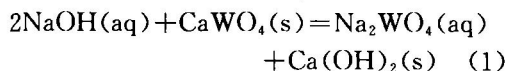
为了探讨 NaOH 分解白钨矿的机理, 进一步完善该工艺, 我们进行了 NaOH 与白钨反应的有关理论研究, 并将其应用于指导工业生产, 取得了较好的效果。

1 基础理论

长期以来, 国内外对苛性钠分解白钨的基本原理报道甚少^[2], 其反应平衡常数及动力学研究国内外也未见报道。为此, 我们首先进行了 NaOH 与 CaWO_4 反应的有关理论探讨。

1.1 热力学分析及平衡常数的测定

NaOH 与白钨矿的反应为:



根据有关热力学数据手册^[3, 4]进行计算, 所得平衡常数都很小, 说明反应进行的可能性很小。不同手册上的数据计算所得 K_e 值也不一样, 且 K_e 随温度变化的趋势不同。因此, 对于该体系, 我们无法用这些数据来指导生产实践。为了从理论上找到依据来解释和指导生产实践, 我们对反应(1)的平衡常数进行了实验测定。

在自行设计的密闭式搅拌反应器(低温)和回转式高压反应器(高温, 可连续取样)中, 从正反应和逆反应两个方向测定了不同温度和不同碱浓度下反应(1)的平衡浓度商 K_c ($K_c = [\text{WO}_4^{2-}]/[\text{OH}^-]^2$)。相同温度和相同碱浓度下, 当 $K_{c+} = K_{c-}$ (K_{c+} 、 K_{c-} 分别为正反应和逆反应的平衡浓度商)时, 则认为反应达到平衡, 此时, 平衡浓度商为: $K_c = K_{c+} = K_{c-}$ 。测定结果如图 1 所示。利用作图法, 将图 1 中曲线外延至 OH^- 浓度接近于 0 时, 可求得反应(1)在不同温度下的平衡常数 K_e 。分别为: 1.00×10^{-3} (70℃)、 1.80×10^{-3} (90℃)、 6.00×10^{-3} (130℃) 和 10.50×10^{-3} (150℃)。这与根据手册^[3]计算所得结果基本一致。反应(1)的

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1994-06-15; 修回日期: 1994-09-14

K_c 值随温度的升高而增大,说明反应为吸热反应,升高温度对反应是有利的。

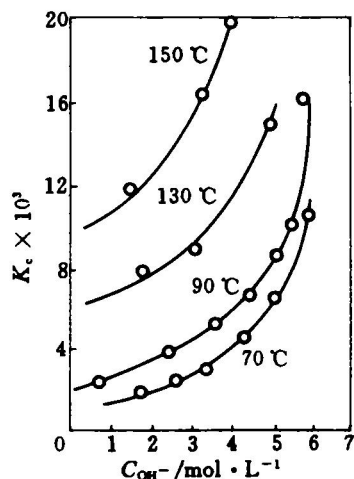


图 1 不同温度下反应(1)的 K_c 与 C_{OH^-} 浓度的关系

从图 1 还可看出,反应(1)的平衡浓度商随 OH^- 浓度的升高而明显增大,而在生产实践中起实际作用的恰恰是平衡时的浓度,这就说明在生产实践中保持较高的 NaOH 浓度将有利于白钨矿的碱分解。

热力学分析和测定从理论证明了文献[1]指出的“要实现白钨矿的 NaOH 分解必须采用较高的温度和较高的碱浓度”,并为有效地控制参数提供了依据。

1.2 动力学参数的测定

我们在文献[5]中详细报道了在搅拌式反应器中 NaOH 溶液分解白钨矿的动力学研究结果。测定结果表明,在 65~110 °C、NaOH 浓度为 200~400 g/L、并排除外扩散影响的条件下,NaOH 溶液分解白钨矿的反应属于化学反应控制,表观活化能为 58.83 kJ/mol。这说明温度对反应速度的影响比较大,提高温度对加快反应速度是有利的。但提高温度仅仅是强化分解过程的途径之一,且这一强化途径是有限的。国内外许多研究都表明,对矿物进行机械活化(如强力磨矿),可改善矿物颗粒的表面状态,在增大颗粒的比表面积的同时,增大其表面的反应活性,降低反应的活化能。因此,

文献[1]中用适当提高分解温度,采取机械活化的浸出方式来强化白钨矿的 NaOH 分解过程,提高钨分解率是合理的。

2 新工艺的完善

根据上述测定的平衡常数值和平衡浓度商,以及初步查明的动力学规律性,对白钨精矿碱分解的参数进行了适当调整,主要是适当提高了反应温度,在降低碱用量的同时保证足够的碱浓度,改变了机械活化的某些参数。

2.1 试验方法

所用原料为珊瑚矿提供的白钨精矿。所用试剂为工业纯固体 NaOH 或 Na_2WO_4 生产系统回收的碱母液(密度 1.35 g/cm³, NaOH 230 g/L, WO_3 110 g/L)。试验所用设备为 $\phi 900 \times 1500$ mm 的工业热磨活化反应器,设备系统如图 2 所示。

将矿、碱、水按一定配比一起加入热磨活化反应器中。每次精矿投矿量为 600 kg。升温约 40~50 min 达到预定温度后,保温 60~90 min,卸料过滤,按压滤渣中不溶 WO_3 量计算钨的分解率。

2.2 试验结果

对白钨精矿连续进行了 6 批试验,从附表所示结果可以看出,在碱用量为理论量的 2.20~2.40 倍,~160 °C 下,保温分解 70~90 min,连续 6 批试验的平均渣含不溶 WO_3 为 2.61%,平均分解率为 98.92%,其中最高值达 99.39%,最低值为 98.33%。证明新工艺是稳定可靠的。

附表 NaOH 分解白钨精矿的工业试验结果

序号	温度 / °C	碱用量 / 理论量倍数	保温时间 / min	渣含不溶 WO_3 / %	钨分解率 / %
1	160	2.37	85	3.21	98.67
2	167	2.27	90	1.87	99.22
3	170	2.25	80	4.01	98.33
4	154	2.20	70	2.33	99.03
5	155	2.20	70	1.48	99.39
6	156	2.20	80	2.76	98.85
平均		2.25		2.61	98.92

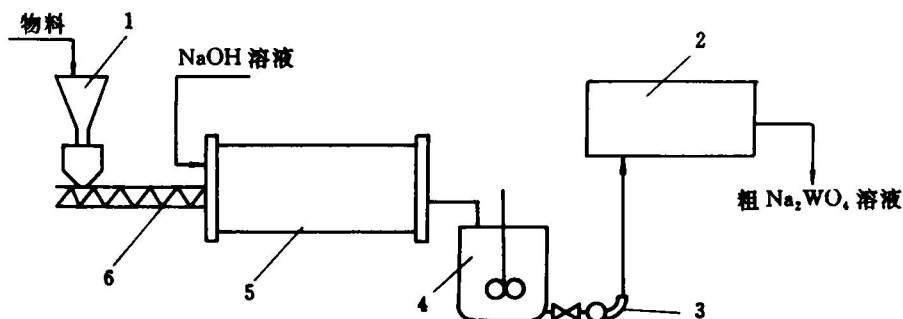


图2 工业试验设备流程图

1—料斗；2—压滤机；3—砂泵；4—稀释槽；5—热磨活化反应器；6—螺旋加料机

3 结果讨论与分析

从平衡常数来看,理论计算NaOH与白钨反应的平衡常数很小,但实际上,适当提高温度和增大碱浓度,可使平衡浓度商显著增大。150℃下,NaOH浓度为4.06 mol/L时, K_c 为 2.06×10^{-2} ,比相应温度下的活度平衡常数增加了约1倍。因此,理论和实践进一步证明了只要条件控制得当,用NaOH分解白钨是可行的。

从反应速度来看,NaOH分解白钨所需时间(约1h)比分解黑钨所需时间(1.5~2.0h)要短,说明NaOH分解白钨的速度要快一些。相同条件下,NaOH分解黑钨的表观活化能为77.37 kJ/mol,而分解白钨的表观活化能为55.83 kJ/mol,较分解黑钨时要低,说明NaOH分解白钨时,温度对反应速度的影响要小一些。附表中的工业试验数据也证明了这一点。

从分解设备来看,该热磨活化反应器能将对矿石的破碎作用、对矿物的机械活化作用与浸出过程的化学反应有机结合,使矿物在得到机械活化的同时,立即参与化学反应,这就为

NaOH分解白钨创造了良好的热力学和动力学条件,使得NaOH能在较低的碱用量下有效地分解白钨精矿。

从经济效益和社会效益来看,本工艺与传统工艺相比,省去了磨矿工序,流程较短,金属总回收率较高;分解温度较传统的苏打压煮法低60~70℃,操作周期缩短1/3,因此能耗较低,每吨 WO_3 可比经典法节电200 kW·h左右。我国钨资源的现状是黑钨精矿已开采殆尽,白钨所占比例日趋增加,本工艺的工业试验成功为我国白钨的处理开辟了一条可供选择的新途径。

参考文献

- 1 李洪桂、刘茂盛等. CN85100.350.
- 2 李运蛟、李洪桂等. 国外稀有金属, 1987, 3: 13~18.
- 3 林传仙等编. 矿物及有关化合物热力学数据手册, 北京: 科学出版社, 1985.
- 4 Brain I, Knacke O. Thermodynamic Properties of Inorganic Substances, Berlin: Springer-Verlage, 1973.
- 5 李运蛟、李洪桂. 中南矿业学院学报, 1990, 21(1): 39~45.