

白钨碱分解过程的热力学研究^①

孙培梅 李运蛟 李洪桂 刘茂盛

(中南工业大学)

摘 要

对白钨碱分解过程的热力学进行了研究,测定了70、90、105、130及150℃下白钨与氢氧化钠溶液反应的平衡浓度商(亦称浓度平衡常数) K_c 。结果表明, K_c 值随温度的升高和碱浓度的增加而明显增大,根据 K_c 与NaOH浓度的关系求出了上述温度下反应的平衡常数 K_a 、热效应 ΔH° 及标准自由焓变化 ΔG° 。

关键词: 白钨矿 碱分解 平衡常数 热力学

工业上分解白钨矿的主要方法为盐酸或苏打压煮法。近年来,国内对用氢氧化钠分解白钨精矿、黑白钨混合矿及难选钨矿物原料等进行了一系列研究,取得了良好的效果,并成功地用于工业生产^[1]。例如,用氢氧化钠在工业规模下处理含 WO_3 65%的白钨精矿,在碱用量为理论量的2.2倍,160℃及保温1.5 h的条件下,钨分解率可达98%以上。但根据热力学计算,钨酸钙和氢氧化钠反应的平衡常数 K_a 值很小,在25℃时为 2.5×10^{-4} ,如此低的 K_a 值难以解释上述事实,更难以用它去指导工业实践。考虑到此值只在25℃下极稀溶液中才比较准确,而在工业实践中,反应物和生成物的浓度都很大,此时有实际意义的是平衡后的平衡浓度商 K_c 值。因此,有必要对较高温度下用氢氧化钠分解白钨反应的 K_c 进行测定,并进而算出其它热力学数据,以便为创造分解过程条件提供可靠的热力学依据。

近年来,我们系统地测定了在70、90、105、130、150℃条件下白钨和氢氧化钠反应的 K_c 值,进而计算了在上述温度下反应的平衡常数 K_a 、热效应 ΔH° 及标准自由焓变化 ΔG° 。

1 实验方法

1.1 原料和试剂

试验所用原料为人造白钨,经X-射线衍射分析证明其晶格为四方晶系, $a=5.242 \text{ \AA}$, $c=11.312 \text{ \AA}$,其主要化学成分如表1所示。

表1 人造白钨的化学成分

成分	WO_3	CaO	Mn	Sn	Mg
含量/%	74.85	18.18	0.00x	0.001	0.3~1
成分	As	Si	Mo	P	S
含量/%	0.0x	0.00x	<0.001	0.021	0.027

所用试剂为:氢氧化钠和氢氧化钙为分析纯,钙酸钠为化学纯。

1.2 试验装置

本试验采用两套装置分别测定低温(70、90、105℃)和高温(130、150℃)下反应的平衡浓度商,如图1、图2所示。

在低温测定试验中,人造白钨和氢氧化钠的反应在一耐强碱的塑料瓶反应器中进行。反应器密封,以防止空气中的 CO_2 与NaOH反应以及瓶内水分蒸发。溶液借助磁力搅拌器搅拌,用恒温浴加热。恒温系统由电热管、调压器、水银接点温度计及电子继电器组成。反应

体系的温度用水银精密温度计测量,其精确度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。整个恒温系统温度控制稳定,反应体系内的温度波动不大于 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

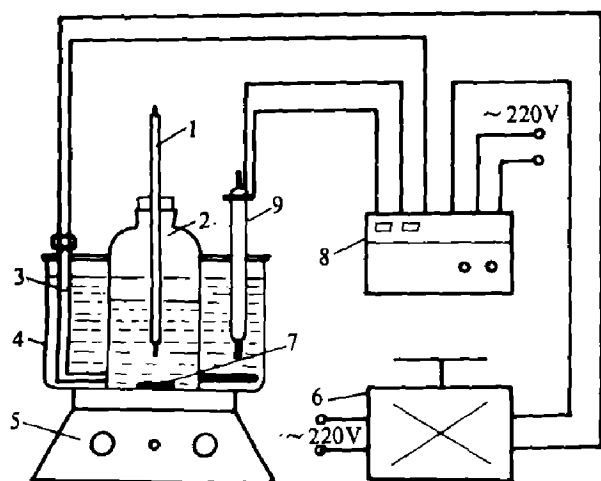


图1 70、90、105 $^\circ\text{C}$ 下热力学平衡试验装置图

1—水银温度计; 2—反应器; 3—电热管; 4—恒温浴;
5—磁力搅拌器; 6—调压器; 7—磁力搅拌子;
8—电子继电器; 9—水银接点温度计

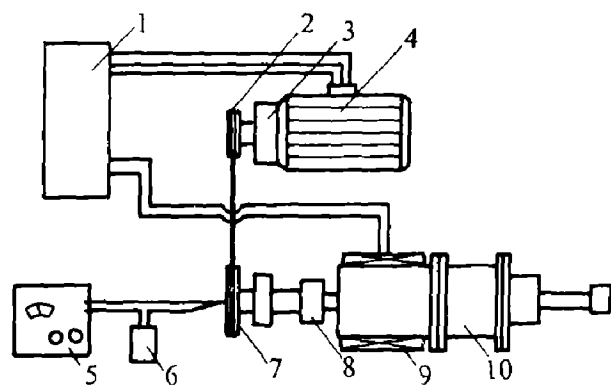


图2 130、150 $^\circ\text{C}$ 下热力学平衡试验装置图

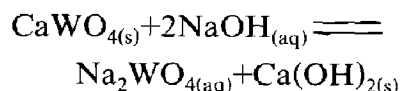
1—操纵台; 2—皮带轮; 3—减速机; 4—电动机; 5—电位差计; 6—恒温瓶; 7—镍铬-镍铝热电偶; 8—轴及轴承;
9—电热板; 10—转动高压釜

高温试验在自行设计的回转式高温反应釜中进行。釜体密封,可在1 MPa下工作。釜体内有取样装置,能在试验温度下从设备内部进行取样并自动过滤,保证在取样过滤过程中温度不变,避免了可能发生的逆反应影响试验结果。釜体用电热板进行加热,测温管伸入釜体内,内插热电偶,用UT-33A直流电位差

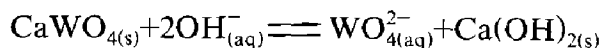
计测温,反应器内温度波动范围为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

1.3 试验平衡终点的确定

白钨和氢氧化钠的反应为



用离子方程式表示为



其平衡浓度商 K_c 为

$$K_c = [\text{WO}_4^{2-}] / [\text{OH}^-]^2$$

化学反应平衡的测定,首先要确定平衡终点,即反应达到平衡所需要的时间。苏联学者在测定钨酸钙与苏打反应的 K_c 值及黑钨精矿和苏打反应的 K_c 值时都是将物料置于一定条件下进行反应,然后定期取样测定其中 $[\text{WO}_4^{2-}] / [\text{CO}_3^{2-}]$ 比值^[2,3],当此值不再随时间改变时,则认为反应已经达到平衡状态,此时间即可以视为达到平衡所需时间,此时的 $[\text{WO}_4^{2-}] / [\text{CO}_3^{2-}]$ 值即视为在给定温度和浓度下的浓度平衡常数 K_c 。这种研究方法不够准确,因为反应后期可能由于各种动力学原因(例如固态产物层的阻碍及浸出剂浓度的减小)使反应速度非常慢(即使远未达到平衡),以致在试验的时间间隔内不能发现生成物和反应物浓度的改变。本试验采用从正反应和逆反应共同确定平衡时间的方法(如图3所示),即一方面将NaOH溶液与人造白钨混合,使其在一定温度下进行正反应,然后再测定其中的 $[\text{WO}_4^{2-}] / [\text{OH}^-]$ 比值(K^+)随时间的变化情况。显然开始时 K^+ 小于平衡值,但随着时间的延长逐渐接近平衡值。另一方面,将 NaWO_4 溶液与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合,在同样的条件下进行逆反应,测定 $[\text{WO}_4^{2-}] / [\text{OH}^-]^2$ 比值(K^-)与时间的关系,显然 K^- 开始是大于平衡值,随着时间的延长而接近平衡值,当 $K^+ \approx K^-$ 时,则可认为达到平衡状态,这时所需的时间则为反应达到平衡的时间,将此时的 K^+ (或 K^-)值称为反应的浓度平衡常数 K_c 。

2 试验结果与讨论

根据试验,测出不同温度及不同NaOH

浓度下反应的 K_c 值, 反应达到平衡的时间分别为 100 h (70 °C), 85 h (90 °C), 70 h (105 °C), 8 h (130 °C), 4 h (150 °C)。在一定温度下, K_c 随 $[\text{OH}^-]_{\text{平}}$ 的变化如图 4 所示。

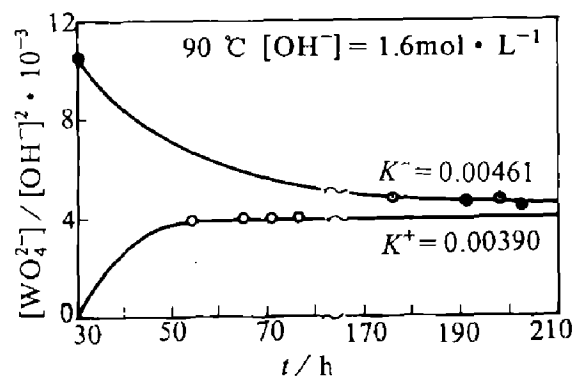


图 3 正逆反应的平衡浓度商

(1) 从图 4 可知, 在一定条件下, 由于动力学的原因根据正逆反应测出的 K_c 值并不完全相等, 只是相互靠近, 通常是 $K^- > K^+$, 而且随着反应温度的升高其误差越来越小。如在 70 °C 时, 其相对平均误差为 18.01%, 90 °C 为 8.3%, 130 °C 为 6.32%, 150 °C 时为 1.10。我们认为这种误差在现有测试方法及技术水平下是允许的。

(2) 从试验结果可知, 白钨和氢氧化钠反应的浓度平衡常数 K_c 随着温度的升高和溶液中 NaOH 浓度的增加而增加。如当 $[\text{OH}^-]_{\text{平}}$ 为 2.0 mol/L 时, 70、90、130、150 °C 下的 K_c 值 (L/mol) 分别为 2.00×10^{-3} 、 3.30×10^{-3} 、 7.70×10^{-3} 、 12.10×10^{-3} 。在 90 °C 下, 当 $[\text{OH}^-]_{\text{平}}$ 分别为 1.081 mol/L 和 5.999 mol/L 时, K_c 值 (L/mol) 分为 2.93×10^{-3} 和 15.79×10^{-3} 。在一定温度下, 白钨和氢氧化钠反应的 K_c 值随 NaOH 浓度增加而增大的现象可以用溶液中 OH^- 的温度系数随溶液浓度的变化来解释, 因为

$$K_c = [\text{WO}_4^{2-}] / [\text{OH}^-]^2 = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}} / \gamma_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{OH}^-}^2 / \gamma_{\text{OH}^-}^2} = \frac{\gamma_{\text{OH}^-}^2}{\gamma_{\text{WO}_4^{2-}}} K_a$$

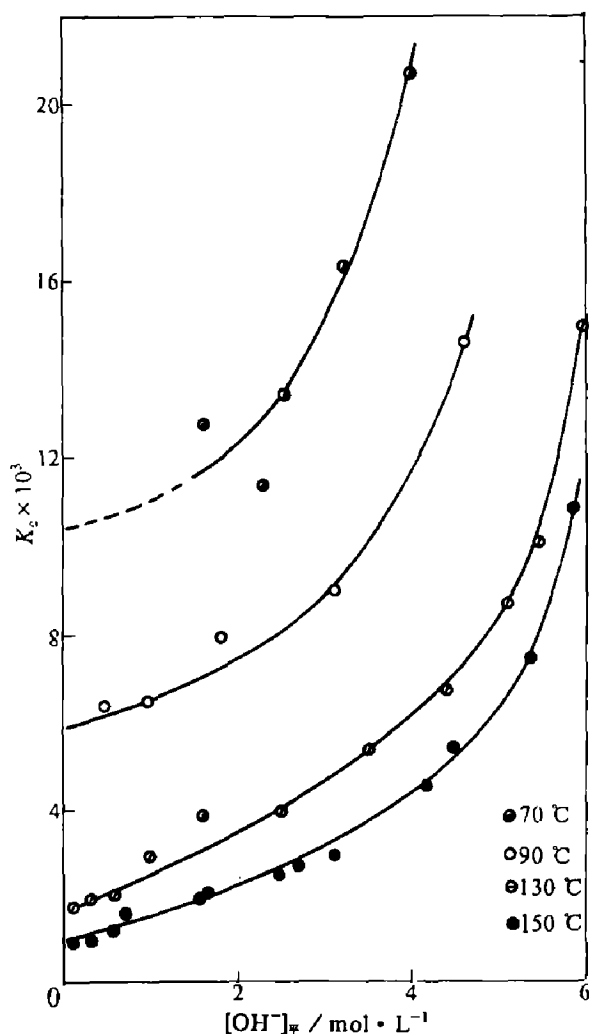


图 4 K_c 与 $[\text{OH}^-]_{\text{平}}$ 关系曲线

在一定温度下 K_a 为常数, 而在高浓度 NaOH 溶液中, γ_{OH^-} 随 NaOH 浓度的升高而迅速增加^[4], 故 K_c 随 NaOH 浓度的增加而增大。这就为工业上在高温和高碱浓度下用 NaOH 分解白钨提供了理论依据。

(3) 在极稀溶液中, 溶质的活度系数接近 1, 故当 $[\text{OH}^-] \rightarrow 0$ 时, 有 $K_a' \rightarrow K_c$ 。因此, 利用作图法外延至 $[\text{OH}^-]_{\text{平}} = 0$ 处, 可获得反应在上述各温度下的平衡常数 K_a 值分别为: 1.00×10^{-3} (70 °C), 1.30×10^{-3} (90 °C), 6.00×10^{-3} (130 °C), 10.50×10^{-3} (150 °C)。

根据化学反应的等压方程式 $d \ln K_a / dT =$

(下转第 43 页)

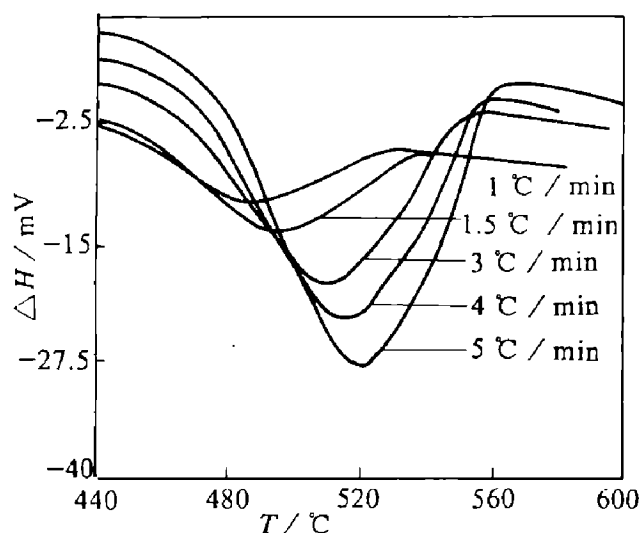


图3 五种升温速率下的DSC曲线

果更准确可靠。

4 结论

(1) 用不同的方法得到的活化能值接近,

(上接第39页)

$\Delta H^\circ / RT^2$, 可求得在上述温度范围内的反应平均热效应 ΔH° 分别为: 30.40 kJ/mol (70~90 °C), 36.56 kJ/mol (90~130 °C), 39.65 kJ/mol (130~150 °C)。根据化学反应等温方程式 $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$, 可得各温度下反应的标准自由焓变化分别为: 19.68 kJ/mol (70 °C), 19.05 kJ/mol (90 °C), 17.12 kJ/mol (130 °C), 16.01 J/mol (150 °C)。

3 结论

(1) 测定了在 70、90、105、130、150 °C 及各种 NaOH 浓度下白钨与 NaOH 反应的浓度平衡常数 K_c , 表明反应的 K_c 值随反应温度

表明计算得到的结果是可靠的。其值为 $240.9 \pm 8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(2) 一水硬铝石的热分解过程比较单纯, 500 °C 左右开始分解, 分解产物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;

(3) 一水硬铝石的分解热为 $41.55 \pm 0.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献

- 1 Lima-de-Faria, J. Z. Kristallogr. Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem, 1963, 119: 176.
- 2 Ozawa T. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38: 1881.
- 3 Kissinger H E. J Res. Nat. Bur. Stand., 1956, 57: 217.
- 4 陈启元. 博士论文, 中南工业大学, 1986.
- 5 Wefers K. Erzmetall, 1962, 15: 339.
- 6 Sato T. Thermochemica Acta, 1985, 88: 69.
- 7 Sabatier G. Bull Soc Fr Mineral. Crystallogr, 1954, 77: 1077.

的升高和溶液 NaOH 浓度的增加而增大;

(2) 用曲线外延法得到了反应的平衡常数 K_a , 计算了在上述温度范围内的反应平均热效应 ΔH° , 反应的标准自由焓变化 ΔG° ;

(3) 由于温度和溶液的 NaOH 浓度对反应的 K_c 值影响较大, 如在 150 °C, NaOH 浓度为 4.061 mol/L 下, K_c 可达 2.05×10^{-2} (L/mol), 故在高温和高碱浓度下, 用 NaOH 分解白钨是可能的。

参考文献

- 1 李洪桂等. 稀有金属与硬质合金, 1987, (1-2): 1.
- 2 Лерлов Л М. Обогащение руг. 1958, (1): 25-34.
- 3 Азнокое Т Ш. Цвет Металл, 1986, (7).
- 4 分析化学手册, 第一分册. 化学工业出版社, 1989.