

白钨精矿与黑白钨混合矿碱分解的方法与设备

李洪桂 刘茂盛 孙培梅 李运姣 苏鹏持

(中南工业大学, 长沙 410083)

[关键词] 白钨矿, 碱分解, 钨冶金

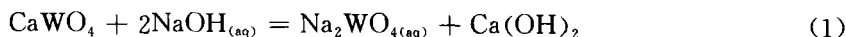
引言

NaOH 分解法为钨冶金中分解黑钨精矿的常用方法,它具有工艺简单,分解率高等特点。但在通常条件下,由于 NaOH 与白钨矿 (CaWO_4) 难以反应,因此过去国内外学者都认为在工业条件下用 NaOH 法处理白钨精矿是不可能的;即使对黑钨精矿而言,也要求其中混杂的白钨矿相当少 ($\text{Ca} < 1.0\%$),才能有好的分解效果,因而不得不要求选矿工作者将两者仔细分选,并要求用不同的工艺分别处理。我国过去主要是处理黑钨精矿,因此现有企业的流程和设备主要适用于黑钨精矿的碱分解法。随着钨资源的开发与利用,我国黑钨矿资源越来越少,白钨矿及黑白钨混合矿已占钨资源总量的 $2/3$ 以上。因此,如何利用现有处理黑钨精矿的流程及设备处理白钨矿、黑白钨混合矿及各种低品位钨矿物原料,不论对我国钨冶金工业、选矿工业的发展,还是对合理利用我国钨资源,都有重大意义,而解决此问题的关键又在于掌握白钨矿与 NaOH 充分反应的条件。80 年代以来,我们在国家自然科学基金资助下,解决了有关理论问题,接着开展了工艺研究,成功地研究出了机械活化(热球磨)碱分解工艺。1985 年,以“白钨精矿与黑白钨混合矿碱分解方法与设备”为标题,取得了国家专利,现在国内已有 15 个钨冶金厂采用。工业实践证明,本工艺已成为处理各种钨矿物原料(包括白钨精矿,黑钨精矿,低品位黑钨白钨混合矿等)的通用工艺,而且,相对于传统的 NaOH 压煮工艺而言,具有流程短、碱耗低、设备简单、单位生产能力大、成本低等特点,其主要指标优于国外钨矿分解工艺的指标,从而将我国钨矿物分解的技术水平提高到世界先进水平。本项工作成果于 1993 年获国家发明奖二等奖,中国专利优秀奖,1991 年获湖南省专利实施十佳奖,1990 年获广西壮族自治区科技进步奖二等奖,它的两个子课题曾先后两次获中国有色金属工业总公司科技进步奖三等奖。现将其理论研究和工业实践介绍如下:

1 理论研究

白钨矿用 NaOH 溶液分解的反应为

本文于 1996 年 10 月 21 日收到。



过去,国内外学者通过热力学计算得出其 25℃时的平衡常数 K_a 很小,仅 10^{-4} ,故认为反应不可能向右进行。为深入查明反应进行的可能性及必要条件,我们进行了热力学和动力学研究。

1.1 反应 (1) 的表观平衡常数 (K_c) 和平衡常数 (K_a) 的测定

K_c 和 K_a 可分别用下式表示

$$K_c = \frac{c_{\text{Na}_2\text{WO}_4}}{c_{\text{NaOH}}^2}, K_a = \frac{a_{\text{Na}_2\text{WO}_4}}{a_{\text{NaOH}}^2}$$

式中 $c_{\text{Na}_2\text{WO}_4}$, c_{NaOH} 分别为反应 (1) 达到平衡时 Na_2WO_4 和 NaOH 的浓度; $a_{\text{Na}_2\text{WO}_4}$, a_{NaOH} 分别为反应 (1) 达到平衡时 Na_2WO_4 和 NaOH 的活度。对工业实践而言, K_c 值更具有实际意义,根据 K_c 值可直接计算出在一定条件下反应平衡后系统内 Na_2WO_4 和 NaOH 的浓度值,同时可确定配料要求。

我们从正反应和逆反应两个方向系统测定了反应 (1) 的 K_c 与温度及 NaOH 浓度关系,如图 1 所示。从图 1 可知, K_c 值随着温度的升高和 NaOH 浓度的增加而增加,在 150℃, NaOH 浓度为 4 mol/L 时, K_c 值达 2.2×10^{-2} 。因此,控制适当条件,增大 K_c 值,使反应向右进行是有可能的。

考虑到当系统中溶液度接近 0 时, K_c 趋近 K_a , 将图 1 中 K_c 与 NaOH 浓度关系的曲线外延到 NaOH 浓度接近于 0, 得 K_a 值如表 1 所示。从表 1 可知, 在 150℃ 时 K_a 的实测值与用热力学计算法所得数值 (7.08×10^{-3}) 十分接近。

表 1 反应 (1) 的 K_a 值

$t/^\circ\text{C}$	70	90	130	150
$K_a \times 10^3$	1.00	1.80	6.0	10.50

1.2 机械活化对分解过程的影响

我们用电子自旋共振 (ESR) 对机械活化前后的白钨矿样品进行了系统分析, 发现其 ESR 谱的半波宽 Δb 由未活化矿的 883Gs 增至活化矿的 1014Gs。它意味着经活化后白钨矿晶格中产生了更多的缺陷, 缺陷的增加使白钨矿晶体偏离标准状态而处于不稳定状态。机械活化作用, 不论在动力学或热力学上都对白钨矿与 NaOH 的反应带来有利的影响。

从动力学上来说, 由于反应物活性增加, 则反应速度提高, 反应的表观活化能降低。我们在研究黑钨矿机械活化的结果表明, 未经活化的黑钨精矿与 NaOH 反应的表观活化能为 77.33kJ/mol, 而活化后的黑钨精矿与 NaOH 反应的表观活化能为 58.94kJ/mol, 即机械活化使其反应的表观活化能下降 18.39kJ/mol, 对白钨矿也有类似的情况。从热力学上来说, 由于反应物 (CaWO_4) 处于活度更高的非标准状态, 因此反应的吉布斯自由能变化值将降低, 有利于反应向右进行。

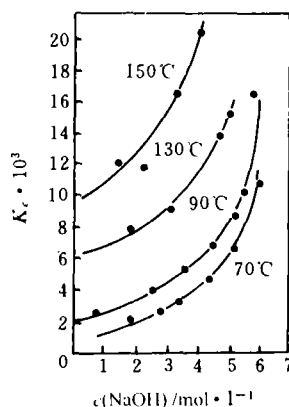


图 1 反应 (1) 的 K_c 值与温度及 NaOH 浓度的关系

2 工 艺

本工艺的实质是在机械活化反应器中,创造白钨矿与 NaOH 反应所必需的热力学和动力学条件,同时将对钨矿物的机械活化过程与上述分解反应有机结合,从而使各种钨矿物原料都能被 NaOH 有效地分解。

本工艺流程是将钨矿物原料(含白钨精矿、低品位难选黑白钨混合矿)与碱直接加入反应器升至一定温度,保温 1—2 小时,卸料过滤,溶液即可送后续工序处理。因此,本工艺克服了传统工艺只能处理黑钨精矿的局限性,同时对原料的粒度不限制,不像传统工艺那样要求预先磨细至小于 40 μm 。

分解过程是在我们自行设计的机械活化反应器(也称热磨反应器)中进行,该反应器将对矿物原料的机械活化作用与磨矿作用及分解的化学反应有机结合在一起,互相促进。为保证反应器内适当的温度条件,反应器外用工频感应加热。本反应器现有 1 m^3 及 2.6 m^3 两种规格,年处理能力相当于 800—1 000 t 和 2 500—3 000 t 钨矿物原料。

本工艺在工业规模下处理各种类型的钨矿物原料的指标及其与国内外处理非标准精矿的先进工艺——苏打压煮法对比,国外的苏打压煮工艺分解率与本工艺大体相当,但考虑到其流程长,需磨矿工序,则其总收率将低于本工艺,而且其工作温度高,工作压力比本工艺大,设备装料系数比本工艺小,特别是苏打工艺主要用于处理白钨矿,处理黑白钨混合矿的难度大,指标低。原苏联学者 H. H. 马斯列尼茨基曾试图用热球磨的方式改善苏打浸出过程,但由于苏打法固有的特点及设备方面的原因,即使在小型试验条件下,效果仍不如本工艺,其在 200 $^{\circ}\text{C}$ (压力 1.5MPa),苏打用量为理论量的 2.8 倍的条件下,分解率仅 98.5%—99%。因此,本工艺的综合指标不仅领先于国外视为先进的苏打压煮工艺,也优于其在热球磨条件下的小型试验结果。对传统工艺而言,它只能分解黑钨精矿,如原料中只含有 1%Ca,则分解率也严重下降;而本工艺即使在处理白钨精矿时也能保证约 98.5%的分解率。

本工艺已成功地在国内珊瑚矿化工厂、南昌硬质合金厂等 15 个钨冶炼厂使用,总生产能力相当于仲钨酸铵 1.05 万吨/年,或相当于国内钨矿处理能力的 20%左右。有关工厂采用本工艺后,年增加的直接经济效益总计达 1 500 万—2 000 万元。

本工艺处理不同原料(如白钨精矿,高钙黑钨精矿等)的几个子课题已先后四次通过中国有色金属总公司组织的专家鉴定,专家一致认为“本工艺属国内外首创,主要指标优于国内外先进水平”。

INTRODUCTION OF A NEW ACHIEVEMENT: PROCESS AND EQUIPMENT OF CAUSTIC DECOMPOSITION OF LOW-GRADE SCHEELITE AND SCHEELITE-WOLFRAMITE MIXED CONCENTRATES

Li Honggui Liu Maosheng Sun Peimei Li Yunjiao Su Pengtuan

(Central South University of Technology, Changsha 410083)

Key words mechanical activation, scheelite concentrate, tungsten metallurgy