

# 钨矿物原料 NaOH 分解过程中抑制杂质的研究

李洪桂, 李运姣, 孙培梅, 刘茂盛

(中南工业大学, 长沙 410083)

**[摘要]** 从理论上较全面地研究了钨矿物原料在 NaOH 分解过程中直接用白钨矿及其分解产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为抑制剂, 抑制磷、砷、硅等杂质浸出的可能性及生成物的形态。进而通过实验证明在有白钨矿存在的条件下, 分解所得的粗  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液中砷、硅的含量均比经典法低一个数量级, 接近经典法净化以后的水平。

**[关键词]** 钨冶金; NaOH 分解; 抑制杂质

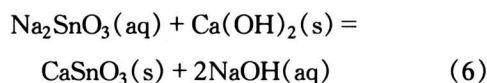
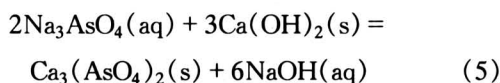
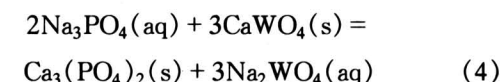
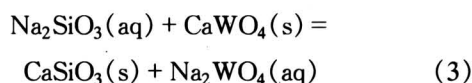
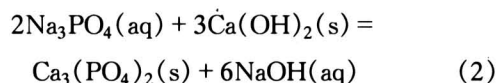
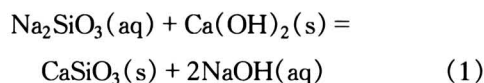
钨为我国的丰产元素, 其工业贮量、产量及出口量均居世界第一。进一步改善钨冶金过程, 对我国国民经济发展有较大意义。当前我国钨冶金主要采用黑钨精矿 NaOH 分解工艺, 但在分解过程中, 原料中的杂质磷、砷、硅、锡等都会部分进入溶液<sup>[1]</sup>。据报道, 我国某厂在 135 °C 对黑钨精矿进行高压浸出时, 原料中磷、砷、硅的浸出率分别为 30% ~ 40%、35% ~ 42% 和 20% ~ 25%。因而浸出液中含有大量上述杂质, 使后续的净化工序任务重、收率低。因此, 探索有效措施, 使杂质在分解过程中被抑制在渣中, 为当前研究的重要课题之一, 而有关研究尚未见公开报道。

作者新开发的并已在国内广为采用的机械活化碱分解工艺<sup>[2]</sup>能同时处理黑钨矿与白钨矿 ( $\text{CaWO}_4$ )。因此查明在有白钨矿及其反应生成物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在条件下杂质的行为, 进而查明直接利用  $\text{CaWO}_4$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为杂质抑制剂的可能性, 具有较大的理论意义和实际意义。近年来, 我们全面进行了有关理论研究和工艺研究, 现将结果归纳如下。

## 1 基础理论研究

### 1.1 热力学分析

在浸出液中杂质磷、砷、硅、锡均以钠盐形态存在, 它们与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaWO}_4$  可能发生以下反应:



根据反应物和生成物的热力学性质<sup>[3]</sup>, 算出反应 (1) ~ (4) 在 100 °C、150 °C 和 200 °C 的平衡常数  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 、 $K_4$ , 如表 1 所示。

从表 1 可知,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及  $\text{CaWO}_4$ , 都能与溶液中的  $\text{SiO}_3^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  反应, 使之进入渣相。根据  $K$  值可求出, 当用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作抑制剂, 在反应平衡后, 当溶液中 NaOH 的活度为 1 时,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的活度分别可降至 10<sup>-10</sup> 左右和 10<sup>-8</sup> 左右。这说明抑制效果将很好。至于 Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>，由于缺乏有关热力学资料，未能具体进行其热力学分析，但 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的性质与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 相近，因此，可推测 CaWO<sub>4</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub> 同样可抑制杂质砷。所以，可以预计在用 NaOH 分解白钨精矿或黑钨、白钨混合矿时，上述杂质的溶出率将大大低于分解黑钨精矿的水平。

表 1 反应 (1) ~ (4) 的平衡常数值

Table 1 Equilibrium constant of reaction (1) ~ (4)

t (温度) / °C	100	150	200
K <sub>1</sub>	1.7 × 10 <sup>11</sup>	1.4 × 10 <sup>10</sup>	2.1 × 10 <sup>9</sup>
K <sub>2</sub>	9.34 × 10 <sup>16</sup>	4.1 × 10 <sup>17</sup>	1.93 × 10 <sup>18</sup>
K <sub>3</sub>	2.05 × 10 <sup>8</sup>	4.4 × 10 <sup>6</sup>	1.79 × 10 <sup>5</sup>
K <sub>4</sub>	1.52 × 10 <sup>8</sup>	1.17 × 10 <sup>7</sup>	1.10 × 10 <sup>6</sup>

1.2 Ca(OH)<sub>2</sub> 作抑制剂的生成物形态

为了查明用 Ca(OH)<sub>2</sub> 抑制 P、As、Si、Sn 等杂质时生成物的形态及抑制效果，曾先后进行两组模拟实验，其中一组为单一杂质的钠盐与 Ca(OH)<sub>2</sub> 的反应研究，另一组为 Ca(OH)<sub>2</sub> 与粗 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 溶液中上述杂质的反应研究。

1.2.1 单一杂质的钠盐与 Ca(OH)<sub>2</sub> 的反应

分别向含有 P、As、Si、Sn 的质量浓度各为 20 g·L<sup>-1</sup> (均以钠盐形态存在) 的碱性溶液中加入 CaCl<sub>2</sub>，水解得 Ca(OH)<sub>2</sub>。混合物在高压釜内控制 t = 160 °C 左右反应 1.5 h，将溶液过滤，分析其中的 P、As、Si、Sn 的含量，同时将残渣进行 X 射线衍射分析，其结果汇总于表 2。有关残渣的 X 射线衍射图如图 1 所示。

从表 2 可知，Ca(OH)<sub>2</sub> 在高温下能有效地将杂质 P、As、Si、Sn 从溶液中沉淀，相应地在分解过程中同样能将上述杂质抑制，防止其进入溶液。

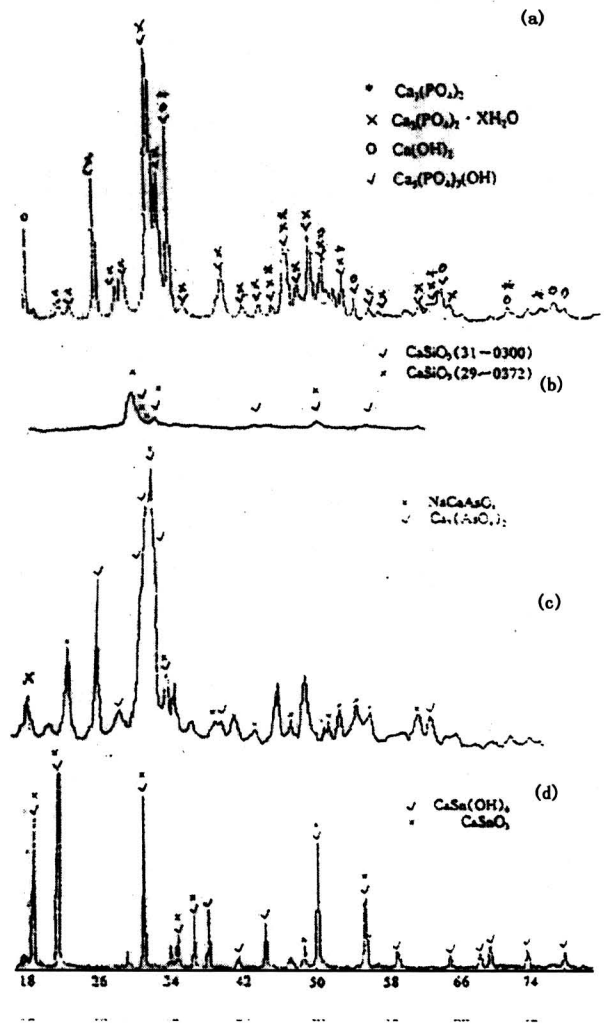


图 1 Ca(OH)<sub>2</sub> 与 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (a)、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (b)、Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (c)、Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> (d) 反应物的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD of the products of reactions between Ca(OH)<sub>2</sub> and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (a), Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (b), Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (c) and Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> (d)

表 2 用Ca(OH)<sub>2</sub> 抑制溶液中单个杂质的反应情况

Table 2 Result of the inhibition of impurities with Ca(OH)<sub>2</sub>

反应溶液	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 溶液中 ρ(P)	Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> 溶液中 ρ(As)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 溶液中 ρ(Si)	Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> 溶液中 ρ(Sn)
反应前溶液组分 / (g·L <sup>-1</sup> )	20	20	20	20
反应后溶液成分 / (g·L <sup>-1</sup> )	0. 247	0. 034	0. 288	0. 020
抑制率 (沉淀率) / %	87. 6	99. 8	98. 6	99. 9
渣的物相成分	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	NaCaAsO <sub>4</sub> 和 Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	CaSnO <sub>3</sub> CaSn(OH) <sub>6</sub>

### 1.2.2 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液中杂质与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应

为更接近于工业实际,人工配制含 P、As、Si 的钨酸钠溶液进行了模拟试验,溶液中  $\rho(\text{SiO}_2) = 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\rho(\text{P}) = 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\rho(\text{As}) = 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\rho(\text{NaOH}) = 300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\rho(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。预先加适量  $\text{H}_2\text{O}_2$  将砷氧化成 5 价,再加  $\text{CaCl}_2$ , 以产生  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 然后在高压釜内  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 2 h, 过滤, 滤液进行化学分析。结果表明, As、P、Si 的沉淀率分别达 71.78%、98.89% 和 95.21%。将沉淀所得的渣进行 X 射线衍射分析表明, 其中的磷、砷、硅的形态与 1.2.1 节所述相同。

模拟试验中同时发现, 对 +5 价砷的抑制效果比对 +3 价砷好, 若溶液中砷预先用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化成 +5 价, 则砷沉淀率为 71.78%, 若不预加  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 则仅为 31.66%。

## 2 工艺研究

在上述理论研究的基础上, 进行了机械活化碱分解不同钙含量的黑白混合钨矿过程中抑制砷和硅的工艺研究, 研究在 3.7 L 的机械活化反应器中进行, 所用的钨矿成分、过程中砷、硅的浸出率及分解后所得粗钨酸钠溶液的成分如表 3 所示。

表 3 NaOH 分解不同钨矿物原料时杂质 As、Si 的浸出率及粗钨酸钠溶液成分\*

Table 3 Results of NaOH decomposition of tungsten concentrate with different Ca content

No.	原料成分/%		粗 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液成分/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )			$[\rho(\text{WO}_3)/\rho(\text{M}')] \times 10^{-3}$		杂质浸出率/%	
	$w(\text{WO}_3)$	$w(\text{Ca})$	$\rho(\text{WO}_3)$	$\rho(\text{As})$	$\rho(\text{Si})$	As	Si	As	Si
1	64.58	1.57	151.13	0.050	1.170	3.026	0.13	22.99	19.07
2	64.33	2.57	153.89	0.020	0.513	7.69	0.30	9.28	7.83
3	64.09	3.57	148.05	0.016	0.373	9.30	0.40	8.91	5.67
4	63.84	4.59	146.75	0.011	0.187	13.34	0.78	5.64	2.74

\* 分解条件:  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2.0 h, 每批取矿样 300 g, 碱用量为理论量的 2 倍。

分析表 3 可看出, 随着原料中钙(白钨矿)含量的升高, 砷、硅的浸出率明显降低, 钙的质量分数由 1.57% 增至 4.5%, 则砷、硅的浸出率降低 80% 左右, 相应地溶液的品质(用溶液中  $\text{WO}_3$  的质量浓度与杂质质量的质量浓度之比  $[\rho(\text{WO}_3^2-)/\rho(\text{M}')] \times 10^{-3}$  表示)提高 4~5 倍。

上述试验的结果在工业规模下得到证实, 某厂在用机械活化碱分解法处理含  $w(\text{WO}_3)$  为 36.7%、 $w(\text{As})$  为 1.4%、 $w(\text{Si})$  为 7.5% 的中矿, 其  $w(\text{As})/w(\text{WO}_3)$  达 3.8%, 为标准精矿的 25 倍, 砷和硅的浸出率分别为 4.21% 和 17.53%, 溶液品质达到经典法处理标准黑钨精矿的水平。

## 3 结论

(1) 热力学研究表明, 白钨矿及其碱分解后的产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  能抑制磷、砷、硅等杂质的浸出, 同时通过 XRD 分析查明了用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  抑制上述杂质时,

生成物的形态分别为  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{NaCaAsO}_4$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{CaSiO}_3$  等。

(2) 通过钨矿物原料机械活化碱分解的工艺试验证明, 在有白钨矿存在的条件下, 砷、硅的浸出率大幅度降低, 且随着钙含量的增加, 溶液的质量大幅度提高。

### 参考文献

- [1] 李洪桂等. 有色金属提取冶金手册. 稀有高熔点金属卷(上册) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.45
- [2] Li Honggui, et al. Caustic decomposition of scheelite and scheelite-wolframite concentrates through mechanical activation [J]. Cent. South. Univ. Technol., 1995 (12): 16
- [3] 杨显万等编著. 高温水溶液热力学数据计算手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980, 95~98

(下转第 72 页)

## Design Feature and Evolution of Dynamic Air Cushion Wing-in-ground Effect Craft

Yun Liang, Wu Chengjie, Xie Younong, Peng Guihua

(*Marine Design & Research Institute of China, Shanghai 200011, China*)

[**Abstract**] The design features and the evolution of the Amphibious wing in Ground Effect Craft (AWIG) (also so called Dynamic Air Cushion Wing-in-Ground Effect Craft, DACWIG) in China are described in this paper. The prospect of developing a novel type of WIG, with high speed, fine seaworthiness, marvelous amphibious, and being able to fly in/beyond ground effect zone and softly land on ground, as well as maneuver in air (just like the Russian novel type of WIG, Эcranолёт “ИВОЛГА – 2”), for both civil and military application is full of hope.

[**Key words**] dynamic air cushion; amphibious; wing-in-ground effect craft; feature; evolution

---

(cont. from p.61)

## Studies on the Inhibition of Impurities in Caustic Decomposition of Tungsten Concentrates

Li Honggui, Li Yunjiao, Sun Peimei, Liu Maosheng

(*Central-South University of Technology, Changsha 410083, China*)

[**Abstract**] The Inhibition of impurities of As, P, Si and Sn in the caustic decomposition of tungsten concentrates was studied. It indicated that in the presence of scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , during caustic decomposition of scheelite with NaOH, impurities, such as As, P, Si, will be more completely inhibited in the cake in the forms of  $\text{NaCaAsO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,  $\text{CaSiO}_3$  and  $\text{CaSnO}_3$ . It has been proved in laboratory experiment and industrial practice that the content of As and Si in the  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  solution from caustic decomposition of scheelite and wolframite mixed concentrates is only 20% ~ 30% of that from caustic decomposition of wolframite concentrates with the same contents of  $\text{WO}_3$  and impurities.

[**Key words**] metallurgy of tungsten; caustic decomposition; inhibition of impurities