

真空碳还原三氧化钨和人造白钨制取钨粉 及碳化钨粉的工艺探索

邱 波

(吉林铁合金集团有限责任公司 吉林 132002)

摘 要 介绍了利用钨酸和人造白钨,在真空炉内以碳还原制取钨粉和碳化钨粉的探索性工艺试验。结果表明,真空碳还原 WO_3 ,在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 真空度为 $13.3\text{ Pa} \sim 1.33\text{ Pa}$ 的条件下,采用缓慢升温的还原、碳化工艺是可行的,所得产品可满足铸造碳化钨的使用要求。

关键词 钨粉 碳化钨 还原制粉 生产工艺 真空电炉

PROBE INTO PROCESS OF PRODUCING TUNGSTEN AND WOLFRAM CARBIDE POWDER WITH W_2O_3 AND ARTIFICIAL SCHEELITE BY VACCUM CARBON REDUCTION

Qiu Bo

(Jilin Ferroalloy Group Co., Ltd., Jilin 132002)

Abstract It introduces the process experiment for producing C and WC powder in vacuum electric furnace with W_2O_3 and artificial scheelite reduced by carbon. The result shows that it is feasible to reduce WO_3 with reduction and carbonation process in the condition of $1400\text{ }^\circ\text{C}$, $13.3 \sim 1.33\text{ Pa}$ vacuity and rising temperature slowly. The products can meet the needs of casting wolfram carbide.

Keywords Tungsten powder, wolfram carbide, powder production by reduction, production technology, vacuum electric furnace

1 前 言

我国是世界储钨和产钨大国,对世界钨商品贸易的影响是举足轻重的。近年来,我国在钨制品的生产、质量研究及出口量上取得了长足进展。但我国碳化钨在世界贸易中

所占比例仍然很低。如何合理地利用我国丰富的钨资源,发展和提高钨产品深加工技术水平,提高深加工产品质量,开拓钨的新应用领域,搞好钨副产品的综合利用,不仅对硬质合金行业的发展有深远的影响,而且对铁合金行业也有重要意义。本文主要介绍利用钨

酸和人造白钨,在真空炉内直接制取钨粉和碳化钨粉的工艺试验。

2 制取钨粉、碳化钨粉的传统工艺方法和碳化钨粉的质量标准

2.1 钨粉、碳化钨粉的传统生产方法

由于钨粉和碳化钨粉的化学纯度和物理性能要求严格,使得制取钨粉和碳化钨粉的工艺很复杂。传统的生产碳化钨的工艺一般分为三个阶段:首先是钨精矿的处理。通常是将钨精矿粉磨后,采用经典的碱法工艺制取APT(仲钨酸铵),然后将APT在400℃~500℃下煅烧制得WO₃;再使用四管马弗炉或回转管还原炉充氢或配碳还原制取钨粉;最后是将制得的钨粉与炭黑混合,于1300~1500℃在氢气保护下进行碳化。其工艺流程为:

钨精矿→粉磨→碱浸取→过滤洗涤→净化→反复洗涤→去杂质→制取白钨→盐酸分

解→钨酸→APT→WO₃→氢还原→钨粉→球磨碳化钨→铸造碳化钨

2.2 碳化钨粉的质量标准

碳化钨粉的技术条件及性质见表1~表3。

3 真空碳还原 WO₃ 或人造白钨制取钨粉和碳化钨粉的试验

在钨粉中允许杂质碳存在(包括WC)或杂质成分要求不是很严的那些情况下,用工业纯碳还原制取钨粉或碳化钨粉是简便而经济的方法。如根据表2的技术条件,用碳还原的钨粉或碳化钨粉,做为铸造碳化钨的物料是完全可以满足要求的。为此,可以使用纯度为98%的三氧化钨或纯度较高的人造白钨,以碳黑、石墨粉等为还原剂,在真空炉内还原和碳化而制得钨粉和碳化钨粉。

3.1 真空碳还原氧化钨和人造白钨的基本原理

表1 碳化钨粉的技术条件 %

类别	总 碳	游离碳	氯化残渣	杂质成分			
				Fe	Mo	Si	Al
中颗粒	5.80~5.95	<0.1	<0.18	0.020	0.01	0.003	0.002
粗颗粒	5.90~6.05	<0.1	<0.18	0.020	0.01	0.003	0.002
细颗粒	5.85~6.00	<0.1	<0.18	0.020	0.01	0.003	0.002
细颗粒	6.00~6.10	<0.1	<0.18	0.020	0.01	0.003	0.002
细颗粒	6.00~6.11	<0.1	<0.18	0.020	0.01	0.003	0.002

表2 铸造碳化钨的技术条件 %

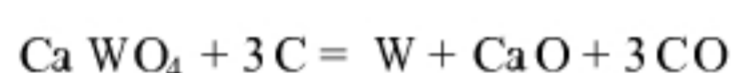
类别	总 碳	游离碳	氯化残渣	杂质成分			
				Fe	Cr	V	Si
20~30目	3.9±0.25	<0.1	<0.25	0.30	0.10	0.05	0.02
30~40目	3.9±0.1	<0.1	<0.25	0.30	0.10	0.05	0.02
40~60目	3.9±0.1	<0.1	<0.25	0.30	0.10	0.05	0.02
60~80目	3.9±0.1	<0.1	<0.25	0.30	0.10	0.05	0.02

表3 不同含碳量的铸造碳化钨的组织和性质

含碳量 %	显微组织	密度 g/cm ³	显微硬度 kg/mm ²	抗弯强度 kg/mm ²	为 YGC 的 相对耐磨性
2.67	W ₂ C	16.85	2116	10	2.01
3.55	W ₂ C + (W ₂ C - WC)共晶	16.64	2425	37.0	3.15
3.76	W ₂ C 少量 + (W ₂ C - WC)共晶	16.57	2507	55	3.13
3.87	(W ₂ C - WC)共晶	16.50	2538	48	4.10
3.96	WC + (W ₂ C - WC)共晶, 属过共晶组织, 有少量过剩 WC 析出	16.42	2391	38	3.17
4.14	WC + C(W ₂ C - WC)共晶, 过共晶组织, 有少量 WC 和石墨析出	16.32	2354	25	2650

3.1.1 碳还原人造白钨

在钨的提取冶金中,用碳还原制取钨的还原反应为:



$$\Delta G^\ominus = 141\,580 - 116.63T$$

计算这一热力学数据可知,当温度为 940℃ 时还原反应开始,在 1 200 ~ 1 300℃ 区间时反应可以足够的速度进行。

在真空下,上述反应随着真空度的提高,碳平衡的速度加快,反应起始温度降低,使整个反应加快进行。根据日本专利报道,在真空还原碳化过程中,按反应式 $\text{CaWO}_4 + 5\text{C} \rightarrow \text{Ca} + \text{WC} + 4\text{CO}$ 配碳,在真空度 13.3 Pa ~ 0.13 Pa 下升温,碳还原的起始温度为 700℃。

在上述条件下,当混合料中碳含量为理论过量 5% 的情况下,有人用差重法研究了碳还原 CaWO_4 的动力学,其动力学曲线方程式可描述为:

$$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}] = k\tau$$

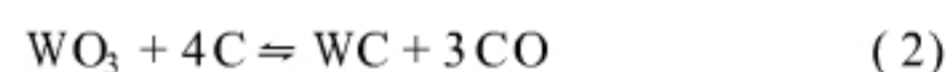
式中: α 为还原率, τ 为时间, k 为反应速度常数。

在 1 100 ~ 1 200℃ 区间,还原过程活化能的数值在 92 ~ 96 kJ/mol,活化能较低,试验结论认为不具备完全反应的温度条件。根据国外有关资料报道,当温度为 1 210℃ 时,反应的活化能为 113 kJ/mol 左右,由于活

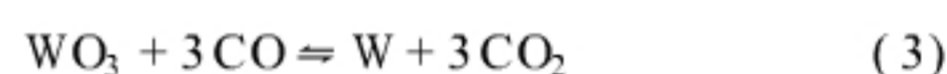
化能增加,反应可在 30 分钟内完成。

3.1.2 碳还原三氧化钨

用碳还原三氧化钨的原理与用氢还原极其类似。在常压下,温度高于 750℃ 时加热 WO_3 与炭黑或石墨粉的混合物,开始发生下列反应:



在 1 000℃ 以下,主要是由 CO 参加还原反应,生成 CO_2 并发生 CO_2 与碳的气化反应:



反应(3)与氢还原类似,也经过生成中间氧化物阶段。反应过程中尽管有 CO 参与过程反应,但真空炉内 CO 的浓度与碳氧反应所产生的气体分压有关,所以过剩的配碳量在理论上是有益于反应进行的。

3.2 真空碳还原三氧化钨、人造白钨制取钨粉和碳化钨的试验

3.2.1 工艺流程及原料成分

用人造白钨或三氧化钨为原料真空碳还原制取钨粉和碳化钨粉的工艺流程如图 1 所示。原料的化学成分见表 4 ~ 表 6。

3.2.2 试验情况

根据碳还原钨氧化物及钨盐的原理和

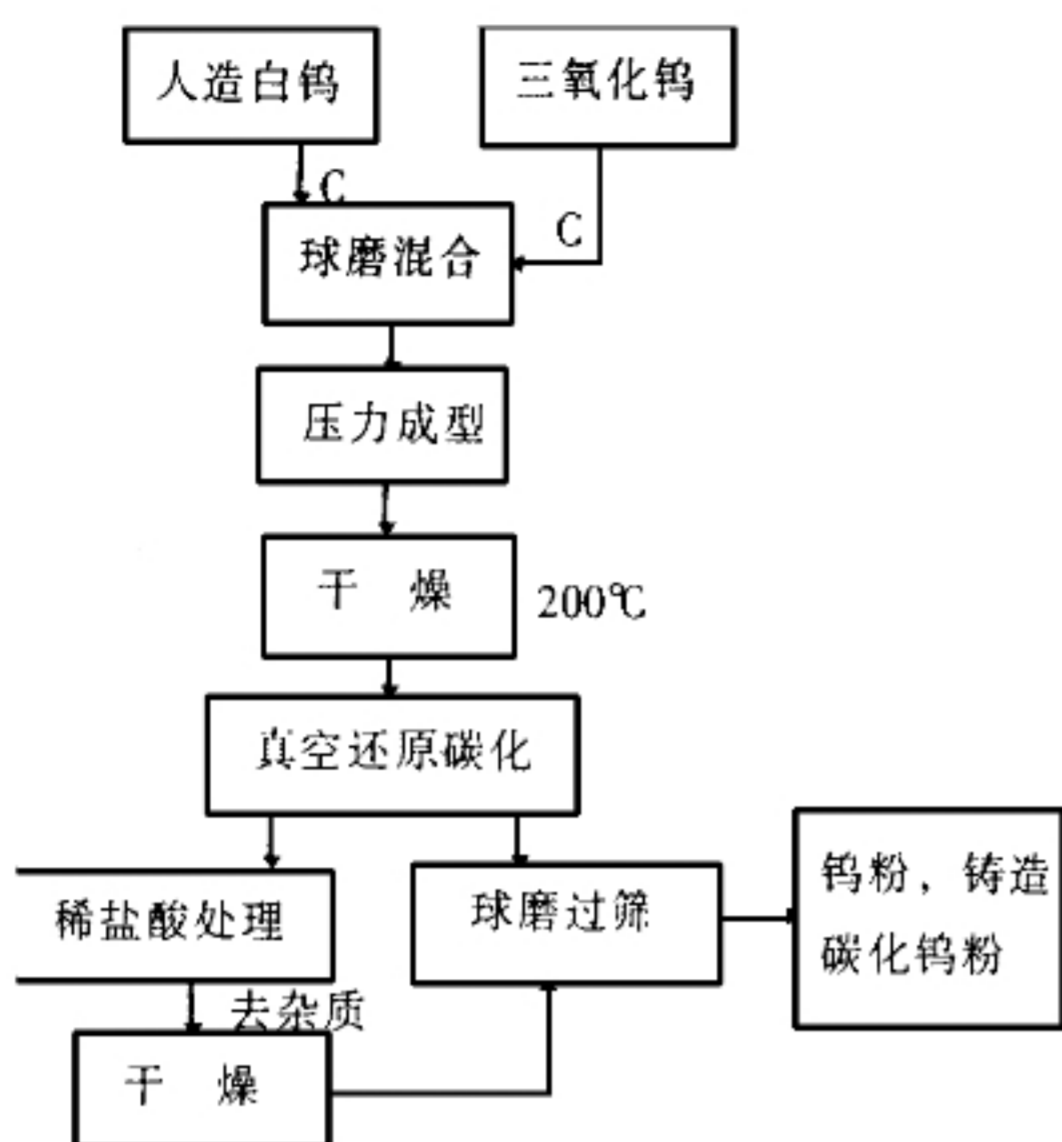


图1 真空碳还原 WO₃ 或人造白钨制取钨粉和碳化钨粉的工艺流程示意图

表4 人造白钨的化学成分 %

WO ₃ ≥	Sn≤	S	Sn	Mo	Bi	As	P	Si	Zn	Mn	Fe
77	0.025	0.1	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.03	0.01	0.05	0.05

表5 炭黑及石墨粉化学成分 %

名称	C	S	H ₂ O	挥发	灰分
炭黑	99.00	0.002	0.2	0.5	0.25
石墨粉	98.7	0.002	—	0.4	0.3

表6 钨酸脱水后制得的 WO₃ 成分 %

WO ₃	S	Cu	Mo	Si	Sn	As	Mn	H ₂ O
98.5	0.005	0.005	0.01	0.02	0.02	0.001	—	1

三氧化钨、人造白钨的比重相差较大,混料困难,产品容易出现偏析。所以,选择了石墨粉作还原剂。

为了证明条件试验的准确性,减少由于物料纯度低造成的干扰,先以 H₂WO₄ 为原料,即经脱水后的 WO₃ 与碳混合进行试验。结果表明,当采用化学计量组成的物料时,在升温过程中,温度在 1 000 °C 以下,真空度为 1.33 Pa 下保持的时间长,而在 1 000 ~ 1

真空下固态还原的特点,按理论计算量配碳,先把含碳的混合料压制成型,在 50k VA 真空碳管炉内进行工艺探索性试验。试验主要考察下列条件对工艺过程的影响:

还原剂的选择;

配碳量与钨制品中碳量关系;

还原时间、碳化时间、真空度对产品碳含量的影响;

水法处理含钙、含游离碳钨制品的方法;

温度和还原剂粒度对钨颗粒的影响。

试验中用两种最纯的工业碳粉(见表 5)作还原剂分别混于物料,比较了工艺操作的可靠性。结果表明,尽管炭黑具有灰分低,活性好等特点,但炭黑容易污染作业环境,与

300 °C 保持时间短,所制得的钨粉或碳化钨粉的含碳量上下偏差约为 0.5 %;如果在 1 300 °C 真空度在 13.3 Pa 下保持时间长,所得产物含碳量的正负偏差为 1 %。

经显微镜检测,钨粉粒度与温度的关系是:在 1 400 °C 时所测得钨粉粒度基本在 0.5 ~ 0.2 μm,1 500 °C 时为 3 ~ 4 μm,1 600 °C 以上时为 7 ~ 10 μm。测试结果表明,炉料在真空炉内的最佳碳化温度为 1 400 °C 时,保温至完全还原结束,即真空度回升点停电,所得钨粉、碳化钨粉的含碳量基本稳定,颗粒度比较理想。

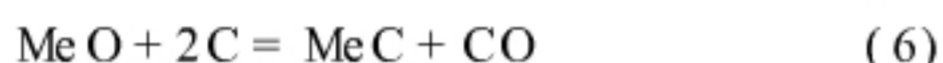
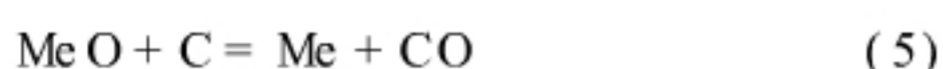
所得金属为灰色或淡灰色稍微烧结的块状物。烧结块经球磨制成粉,即为成品。

在另一组条件试验中,比较了碳混合人造白钨的还原、碳化结果,由于人造白钨中钙与碳很易在碳化温度下生成碳化钙,所以产物的碳含量不易控制,所制得钨粉、碳化钨粉的纯度难以达到标准要求。

3.2.3 试验结果与讨论

3.2.3.1 产品含碳量的变化

真空下还原氧化钨制取钨粉或直接还原碳化与传统的氢还原氧化钨制取钨粉再碳化的工艺不同,其整个还原过程是通过碳氧反应的途径实现的,所以根据碳还原钨氧化物的理论,下列反应是很重要的。



理论和实践证明,在真空下碳还原氧化钨的反应于 700 °C 开始,在 1 100 °C 时激烈进行,整个过程碳的变化与炉内 CO 的分压有关。

金属的总碳量包括化合碳和游离碳。所以产物的含碳量除了与按生成不同产物(W粉或 WC粉)的配碳量有关外,还与碳还原氧化钨的完全反应程度有关。真空还原时,一氧化碳气体不断被抽走,有利于反应(1)和(2)向右进行,随着炉温的升高,金属中氧、游离碳含量在 1 300 °C 时就下降到较低的值。成品游离碳含量越低,说明还原反应进行得越彻底。一般游离碳变化规律如图 2 所示。

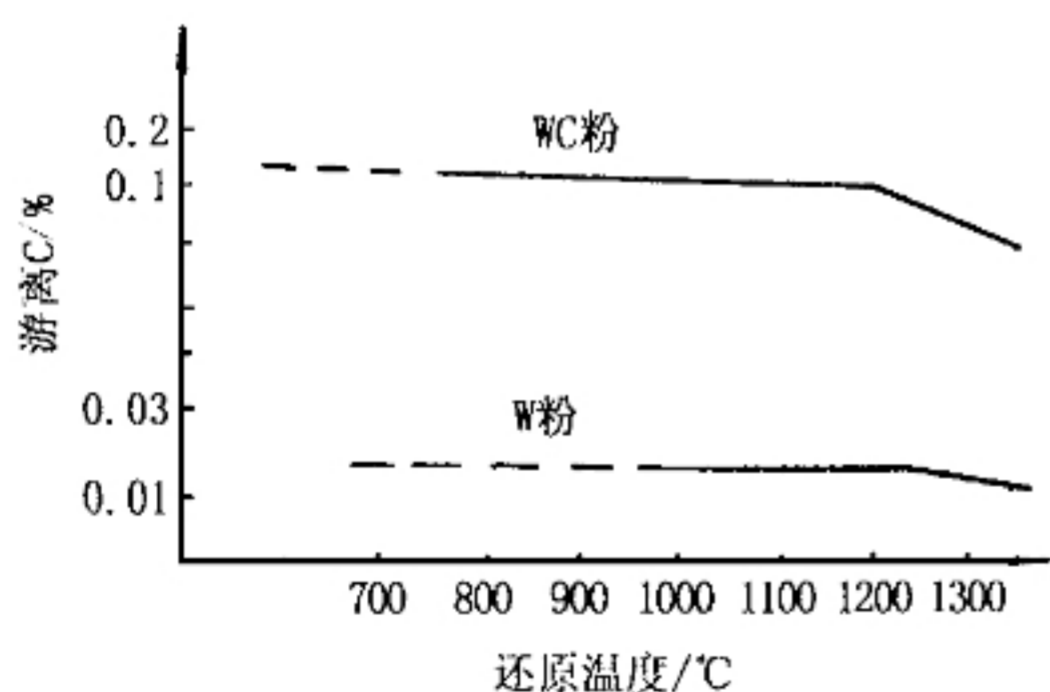


图2 温度与游离碳的关系

图 3 所反映的是在不同还原温度下,保温一定时间后出炉的分析结果。图中曲线①和②说明物料中碳含量是随着不同温度下 CO 浓度的变化而变化的。在反应的高峰阶段,抽气率一定时,CO 的浓度相对较高。

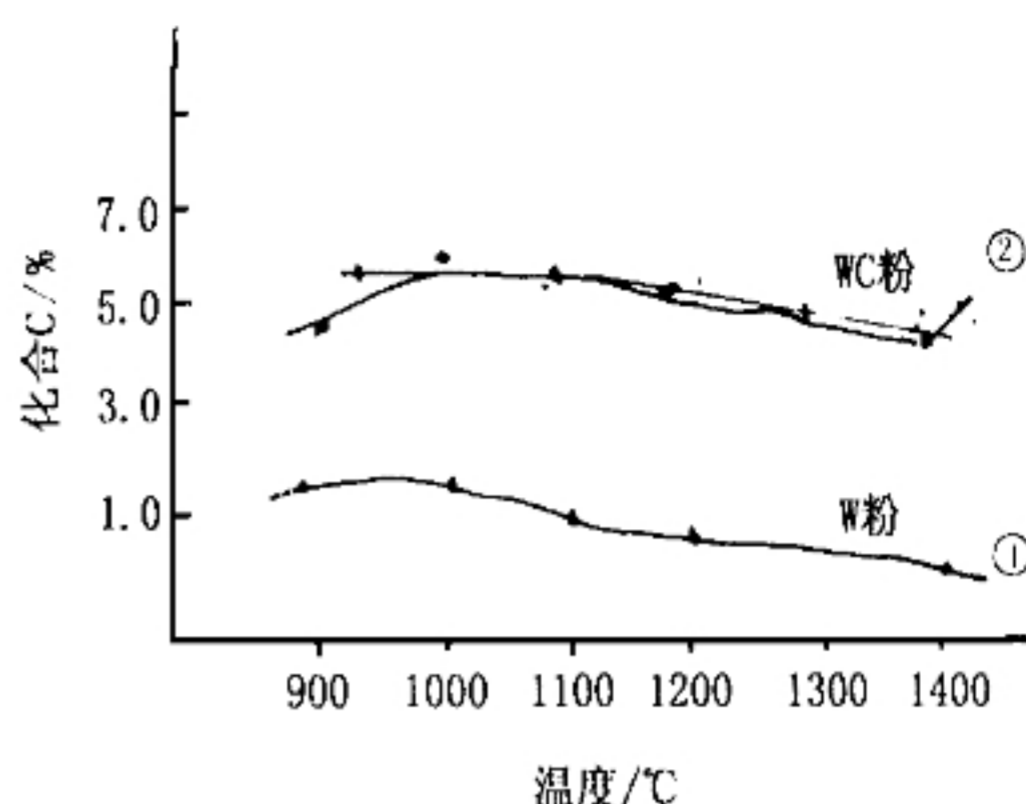


图3 温度与化合碳的关系

①配碳 12% ; ②配碳 18%。

如果不继续升温,就会使反应处于相对平衡状态。为了探明金属中稳定碳量的温度条件及碳的存在形式做了下列试验,在 1 100 °C 下还原钨粉的出炉产物经 X 射线衍射定性分析,产物中存在着三个组元 W-W₂C-C, 其中 W₂C 的峰值相对较高而且有游离碳存在,说明反应进行得不彻底。从曲线的变化规律看,随着温度的提高,碳氧反应趋于平衡,化合碳趋于稳定,游离碳可达到最低值。

另外值得指出的是,含碳的原始物料混合均匀是保证产品碳稳定的条件,所配入的成型剂(淀粉或石蜡)在真空脱胶过程中使混合料增碳,也是影响产品最终碳成分的因素之一。

试验表明,真空下制取钨粉,配碳量在 12% ~ 14% 就足以还原完全而又不致过分提高金属的碳含量。

表 7 为碳还原 WO₃ 制取钨粉和碳化钨粉的试验数据。由表 7 可知,在真空炉内碳化,按理论计算量配碳,产品的含碳量往往与理论应得到的(WC6.14% C, W₂C3.9% C)有差距。其原因一是碳还原氧化钨产生的 CO 在真空下来不及参与反应就被排出,即真空度越高,CO 渗碳的作用越小;二是原料含有水分或含有过量的氧与碳产生 CO₂ 的气化反应。

表7 碳还原 WO_3 制取钨粉,碳化钨试验数据

序 号	项 目	入炉 WO_3 重量/g	配 碳 量		金属收率 %	成 分/%		
			%	C/O		C	S	游 C
W-12-4		100	12	0.56	99.5	0.12	0.009	0.01
W-12-5		200	12	0.56	99.7	0.016	0.007	0.1
W-12-6		200	16	0.73	99.3	1.2	0.007	0.01
W-12-7		200	16	0.73	99.5	0.02	0.009	0.01
WC-7-1		200	17.5		99.8	3.2	0.009	0.1
WC-7-2		200	17.5		99.6	3.7	0.009	0.12
WC-7-3		200	17.5		99.7	3.39	0.009	
WC-8-4		200	20		99.8	5.90		
WC-8-5		200	20		99.8	5.94		

3.2.3.2 真空度的变化

真空还原碳化工艺是在粗真空条件下进行的,在真空过程中,随着炉温的升高,炉内真空度呈现规律性变化,物料这种排气现象反映了一些物质的变化。图4是在慢速升温时真空还原、碳化过程的温度、真空度变化规律。

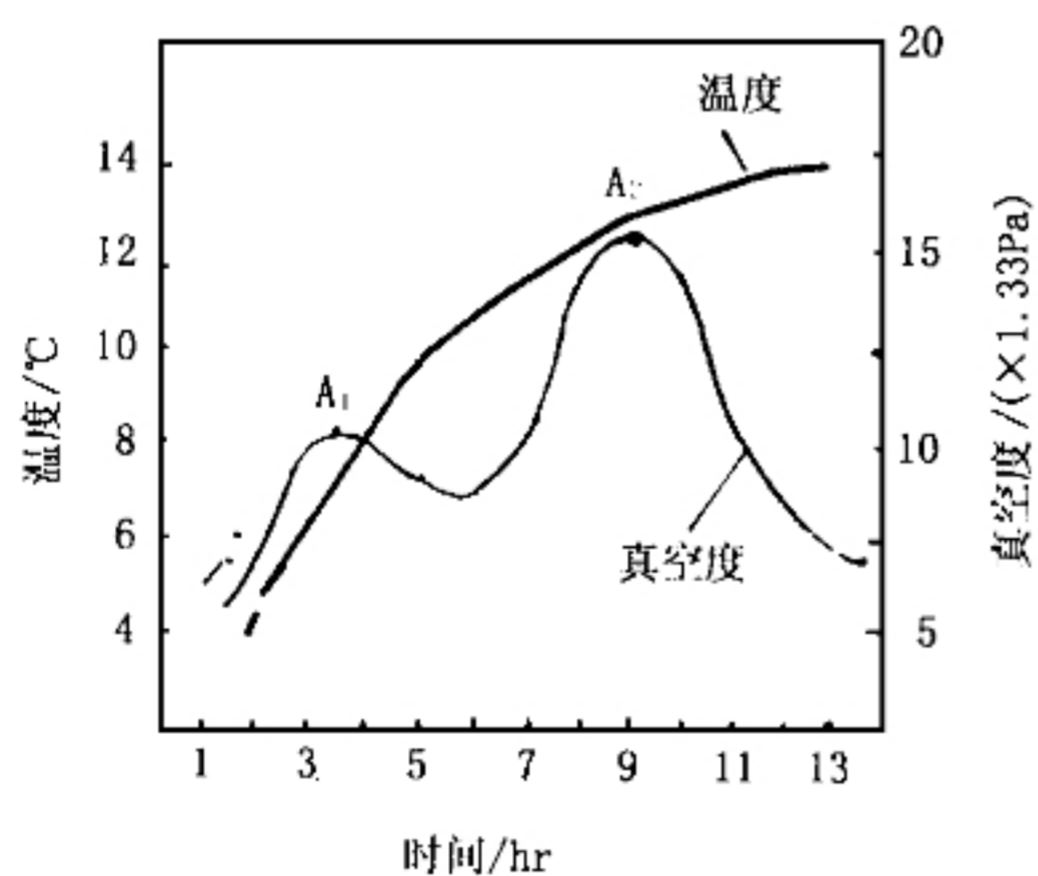


图4 慢速升温时的温度和真空度变化

由图4可见,还原碳化过程中炉内真空度有两次明显下降。随着炉温缓慢上升,还原过程初期出现第一次真空度极低值,即 A_1 点。这主要是吸附气体、水分的逸出,成型剂裂化和气化,同时在 $600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始了

碳氧反应,产生了大量气体,在抽气速率一定时这些气体来不及及时排出,使炉内真空度下降。随着炉温的提高,进入还原碳化的中后期,出现第二个真空度极低值(A_2),这是由于在 $1100 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间碳-氧反应的激烈进行所致。在这一阶段,温度的控制对真空度有着较大影响。还原结束后在 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上保温时,真空度不宜过高,以免金属过烧和出现液相面,造成产品粉磨加工困难。

快速升温时真空度变化曲线一般仅出现一个峰值(见图5)。这是由于快速升温碳氧反应提前激烈进行,二个放气高峰合二为一

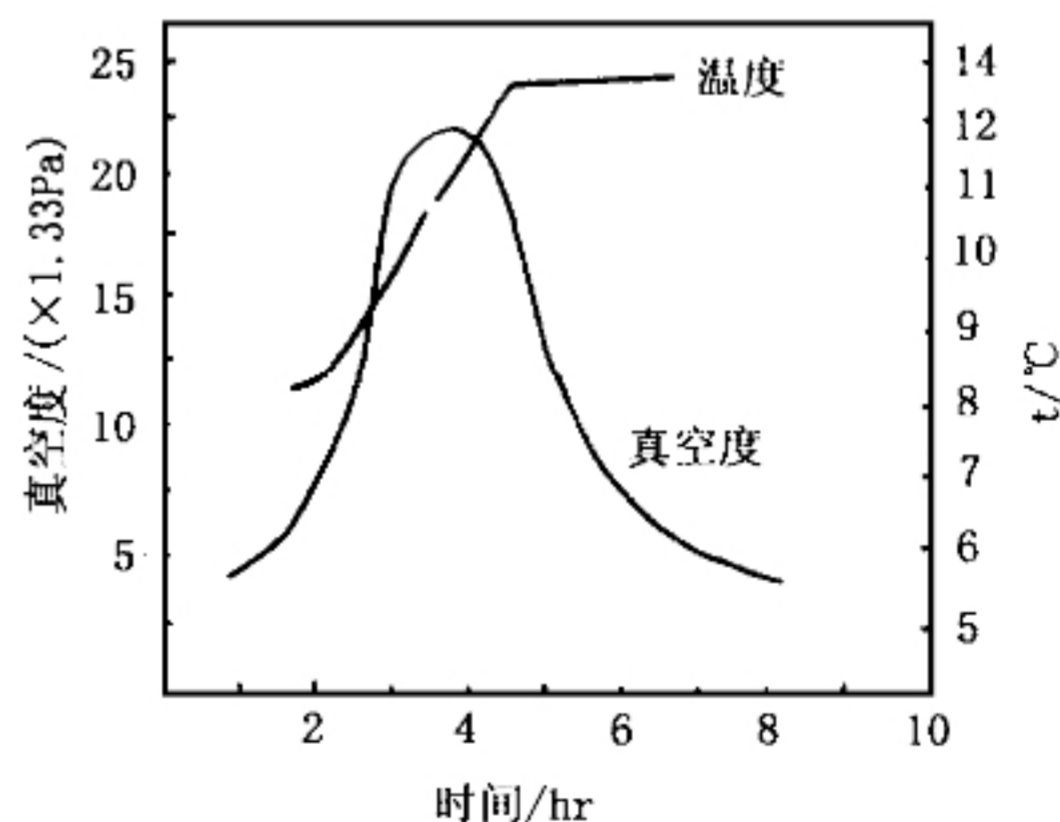


图5 快速升温还原碳化时温度和真空度的变化

表8 碳还原人造白钨制取钨粉和碳化钨

序号	项目	人造白钨 WO ₃ /%	入炉重量 g	配碳量 %	C/O比	还原剂		成分 C/%
						石墨	炭黑	
WC-1		77	135	18.5	0.75	石墨		5.99
WC-2		77	200	18.5	0.75			4.97
WC-3		77	210	20	0.95	石墨		6.11
WC-5		75.3		12	0.563			5.95
W-3-1		75.3		12	0.563			1.10
W-3-2		75.3	200	14		石墨		1.21

一了。快速升温带来的缺点是:升温急、缺少预还原阶段,使反应过于激烈,成型剂失效,突发排气,炉料出现崩裂。因此,快速升温工艺是不可取的。

3.2.3.3 碳还原人造白钨及存在问题

由试验可知,如果人造白钨纯度较高且其 WO₃ 成分稳定,真空下制取钨粉是基本成功的,其中伴生产物的杂质仅为钙,用稀盐酸很容易脱除,碳含量也很容易控制。表8是碳还原人造白钨制取钨粉、碳化钨粉的两组试验数据。

然而,试验中碳还原人造白钨还存在着如下问题:

① 试验所使用的人造白钨是通过高温熔盐萃取法制得的,产物内含有较多的 NaCl,在真空冶炼过程中被解析出来,吸附在炉料、电极表面,高温时被抽到真空管道和泵内,污染真空系统,整个过程中真空度没有规律的变化,很难控制还原过程。

② 按 WC 理论量配碳时,由于钙的作用产生大量的碳化钙,使碳化钨中碳成分不易控制,游离碳较高,必须经水法处理去除

碳化钙。而水法除碳化钙要比除钙难度大。

4 结 论

利用钨酸和人造白钨,在真空炉内以碳还原制取钨粉和铸造碳化钨粉在技术和应用领域方面是有前景的。

在真空炉内用碳还原 WO₃,可直接制取纯度较高的钨粉和碳化钨粉,供熔炼铸造碳化钨用。

在真空炉内用碳还原纯度较高的人造白钨,可直接制取含有钙或碳化钙的钨粉和碳化钨粉,经 1:2 稀盐酸洗涤后,可以满足铸造碳化钨的使用要求。

真空碳还原 WO₃,在 1 400 ℃、真空度为 13.3 Pa ~ 1.33 Pa,采用缓慢升温的还原、碳化工艺是可行的。

在我们现有原料、检测、工艺条件下,真空碳还原生产高质量的 WC 粉是困难的。

(1998年10月收稿)