

三氧化钨蓝色氧化钨生产

旅顺硬质合金厂 魏庆玉

• 提要 • 本文着重介绍了用萃取、离子交换工艺生产的仲钨酸铵，在同一回转炉中，如何控制其热解温度、物料停留时间、逸出气体的排出速度，来生产三氧化钨和蓝色氧化钨。并对新型工业用炉的制造，提出了意见和设想。

• 关键词 • 三氧化钨 蓝色氧化钨 生产工艺

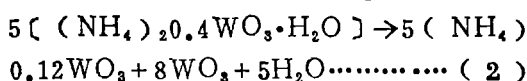
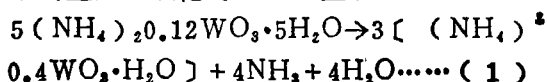
一、前言

钨、钨丝，碳化钨基硬质合金工业所用的半成品原料——三氧化钨和蓝色氧化钨的生产，随着钨冶金萃取和离子交换新工艺的应用，已逐步取代由钨酸生产三氧化钨的工艺。新工艺特点是萃取、离子交换获得的钨酸铵溶液，经蒸发结晶生产出仲钨酸铵——连续静态远红外带式炉干燥——料仓——在半密闭回转炉中不通任何气体或氢和氨，控制炉内正负压以生产三氧化钨和蓝色氧化钨。该工艺设备部署合理，主体设备连接密封性强，物料机械损失少，产品质量稳定，经济效益好。已在少数厂家建成并得到推广。但是国内仍有些匆忙设计草率建设的新厂，无闭合回路，工艺流程、设备选型布局尤其是三氧化钨生产的工艺很不合理，有的厂家仍用竹篮垫布在蒸气箱内干燥仲钨酸铵，用陶罐在对开门立式煅烧窑中烧制，人工出料，物料和热能损失较大，劳动条件极差。为改善上述情况，提高产品质量和金属收率，有必要着重介绍三氧化钨与蓝色氧化钨的生产工艺。

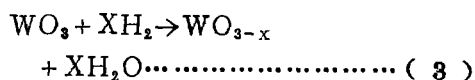
二、生产工艺

仲钨酸铵在湿式收尘的回转炉受热，先

排出气化的结晶水，进而失去大量化合氨，最终生成三氧化钨（工业上）。



由于蓝色氧化钨活性好，比表面大，易掺杂，保持原始晶形等特征。故国内外都重视蓝色氧化钨的生产，根据仲钨酸铵热解排出氨特点，氨分解产生的氢，将黄色三氧化钨还原成蓝色氧化钨，其化应式为：



国内厂家倾向于将原生产三氧化钨的回转炉头除气箱，与能控制炉内正负压的水封装置相连，炉尾出料箱与带一定向上斜度的螺旋和振动筛相连，这样，生产三氧化钨时，打开炉尾出料箱，使部分空气进入炉内，可根据需要生产合格的三氧化钨。生产蓝色氧化钨时，将炉内控制为正压，一般为88—294pa。氧指数可控制在2.96—2.72之间，并按生产工艺技术的要求，合理选择炉温制度及有关参数。生产三氧化钨时，炉内负压应控制在88—294pa，从而保证炉内有充裕的空气，将局部因还原作用生成的低价蓝色氧化钨氧化成黄色三氧化钨。

三、炉体结构及参数选择

1. 炉体结构及其参数。工业上采用回转炉湿式收尘和调整炉内正负压力, 来生产蓝色氧化钨和三氧化钨, 产品的物相组成和颜

色, 很大程度上取决于炉管尺寸、倾斜角度和炉管转速。正确选择炉体结构参数与炉温制度, 能达到控制蓝色氧化钨的氧指数、三氧化钨颜色和粒度的目的。

表1 炉体结构与炉温

	能力 (吨/日)	管径 (毫米)	炉长 (米)	管速 (转/分)	料速 (公斤/时)	温炉 (℃)	调速 范围	功率 千瓦	斜度
1	1.8—2.0	400	7.6	1.2—1.6	48—75	520—600	475—1100	70	1°30′
2	2.8—3.6	380	6.0	3.2—4.5	120	500—700	500—700	108	2°30′

1—株硬

2—旅硬

2. 温度、压力、加料量、物料停留时间的控制。炉子结构一经选定, 炉温制度、炉内压力、加料量及物料停留时间, 将成为主要可调参数。增加温度, 控制炉内正压, 仲钨酸铵的分解速率增大, 氢还原气氛加强, 分解产物所得蓝钨 $\text{WO}_{2.90}$ 成份增多 (见照片1), 再增加温度则出现由 $\text{WO}_{2.72}$ 晶须和晶条组成的保持原始晶体形貌的晶团 (见照片2)。降低温度蓝钨氧指数增高, 接近 WO_3 , 颜色呈墨绿, 晶体呈现金属光泽, 氧指数为2.96左右, (见照片3)。控制炉内负压, 随炉温变化所得三氧化钨, 颜色由初始的金桔黄色, 向橙黄、柠檬黄色转变。

工业用炉由于密封条件限制和出于减少随气流排出带走三氧化钨的需要, 炉内压力控制在正负88—294pa之间为宜。改变加料量和物料停留时间, 可分别通过调整电机转速和炉体倾斜角度、电机可调转速来实现。一旦炉体各可调参数调配得当, 蓝色钨物相和三氧化钨粒度与颜色的调整, 主要靠调整炉温制度、主机传动可调电机转速来实现。

四、结果与讨论

1. 热效率与炉体结构。评价工业用炉的

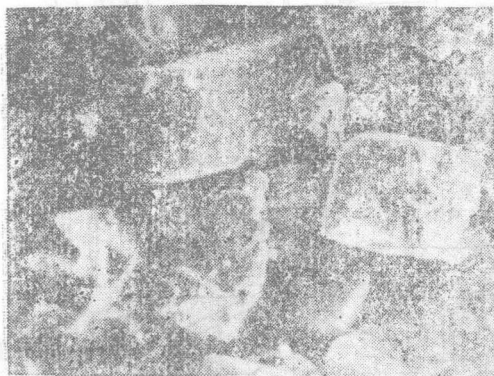
性能应是热效率、寿命和适应性能。上述炉体结构可调性能、适应性能均强, 一炉二用, 料仓略加改造即可与仲钨酸铵筛分包装成线, 不影响蓝钨和三氧化钨生产。过去锻烧炉的保温, 靠壳体、石棉板、硅藻土轻质砖及耐火砖, 因而炉体热传导损失较大。理想的保温措施是将炉体箱做成夹层, 上下左右和两侧厚50—80毫米的夹层中间, 填塞保温性能好的硅酸铝棉, 使炉体箱既具备保温性能, 又能承受一定的压力, 再用轻质砖和耐火砖砌衬, 热效率可提高约10%。新式炉体设备各部件可调性强, 诸如水封液面可调、喷淋塔水量可控、排风机风量可控等。

2. 强化三氧化钨和蓝钨生产。为保证按工艺技术要求生产三氧化钨和蓝钨, 除加强炉温测定与控制、加强可调部件选型和制作精度外, 还需对仲钨酸铵的干燥、三氧化钨和蓝钨生产设备的布置做适当调整, 以适应一炉二用生产的需要。仲钨酸铵的干燥, 推荐用: 远红外带式炉干燥——(2—3)吨料仓——双螺旋给料——回转锻烧炉——向上斜出料螺旋——连续振动筛——计量料桶和特制小料车。还要求有相应的配套自控设施, 以保证设备正常运转和各工序参数稳定, 以及产品质量和纯度的不断提高。

五、结语

1. 半密闭回转炉湿式收尘, 以仲钨酸铵为原料, 在同一炉内生产三氧化钨和蓝钨的经验和炉型, 可在钨制品行业中推广应用。

2. 实践表明, 炉头除气箱上面速效冷凝器, 通氢和氨, 均能强化蓝钨生产。炉气冷凝除水部分, 炉气利用炉体予热循环, 要比通氢和氨, 在热效率和稳定产品质量方面, 有更大的优越性。



照片 1

蓝色氧化钨, 氧指数2.90的SEM, 照片×500

1. 炉温560~660℃

2. 压力98pa



照片 2

蓝色氧化钨, 氧指数2.72的SEM, 照片×500

1. 炉温560~720℃

2. 压力98pa



照片 3

蓝色氧化钨, 氧指数2.96的SEM, 照片×500

1. 炉温520~560℃

2. 压力98pa



照片 4

三氧化钨的SEM, 照片×1000

1. 炉温560~760℃

2. 压力负88pa

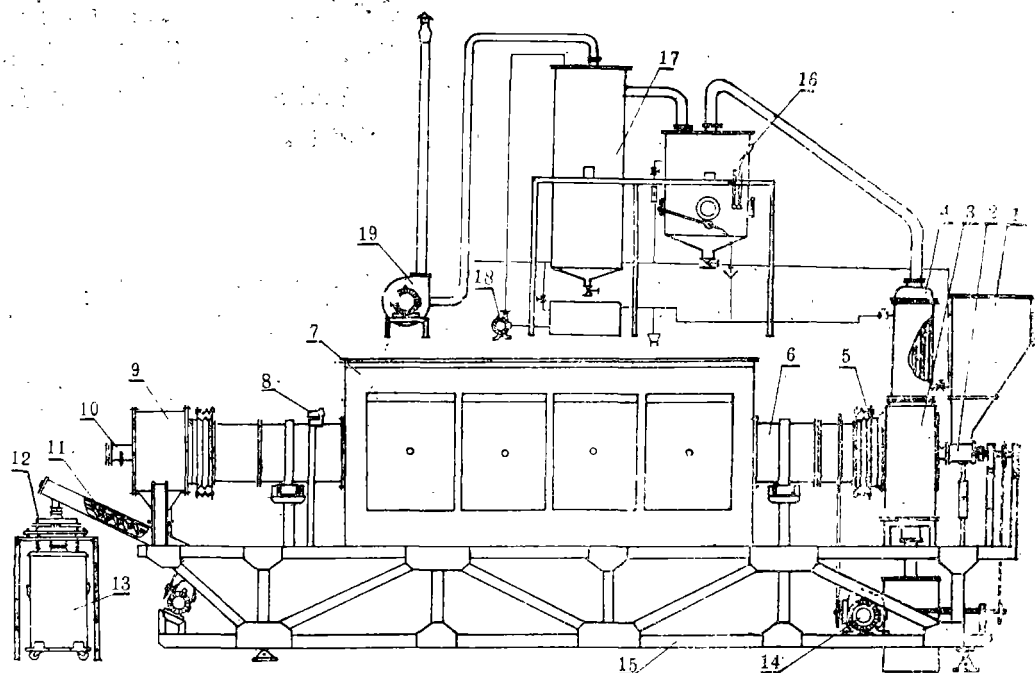


图5 三氧化钨，蓝色氧化钨回转煅烧炉

- 1.料仓 (APT), 2.加料双螺旋 3.炉头除气水封及回收箱, 4.速效冷凝器, 5.炉头端面密封装置
6.炉管, 7.炉体 8.振打器, 9.炉尾出料箱 10.视孔 11.出料螺旋 12.连续振动筛 13.料桶
14.炉体传动调速电机 15.炉架 16.可调液面水封 17.喷淋塔 18.循环水泵 19.塑料排风机

(上接第10页)

退火温度在温度较低时,再结晶不完全故杯突较低,随退火温度的升高,杯突达一最大值而后又下降,可能是晶粒长大致使性能下降。当粉末一旦决定,靠工艺的调整使性能达到上乘很困难

四、结论

- 1.粒度与粒形对钨片机械性能有较大影响,

电容器CV3500粉末较好,对于冶金级粉末应采用较细粉末(-120目)

- 2.成品退火温度难以改变杯突值。
- 3.换向轧制能够改善材料的各向异性,能提高杯突值。
- 4.最后总加工量太大、杯突值下降。

参考文献(略)