

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 2356-89.v
(22) Přihlášeno 17 04 89

(40) Zveřejněno 13 12 89
(45) Vydáno 04 07 91

270 796

(11)

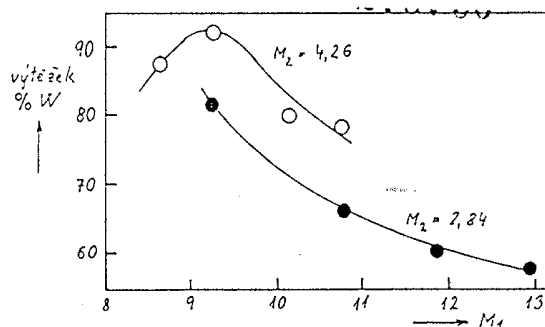
(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 41/00

(75) Autor vynálezu GRUNT MILOSLAV ing.,
KODÝTEK VILÉM ing.,
HRDLÍČKOVÁ EVA ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob zpracování odpadů obsahujících
karbid wolframu

(57) Odpad obsahující karbid wolframu se oxiduje ve vodném roztoku působením manganistanu a/nebo mangananu draselného v poměru látkových množství chemického ekvivalentu oxidovadla k wolframu nejméně 7,5 : 1, za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu v poměru látkových množství hydroxidu k wolframu 2 až 10 : 1. Postupem podle vynálezu se při teplotách asi 100 až 130 °C dosáhne v jediné operaci převedení až 95 % wolframu do roztoku, který lze dále zpracovat běžným metalurgickým postupem.



Obr. 1f

Vynález se týká způsobu zpracování odpadů obsahujících karbid wolframu, jako jsou odpady z výroby a zpracování materiálů ze slinutého karbidu wolframu a z obrábění těmito materiály, oxidací a vyloužením produktu oxidace roztokem hydroxidu alkalického kovu.

Znečištěné odpady obsahující karbid wolframu se zpracovávají chemickou cestou. Většina známých postupů spočívá buď v oxidačním tavení s dusičnanem sodným, nebo v žihání na vzduchu a pak v obou případech v rozemletí nebo rozdrcení produktu oxidace a jeho vyloužení ve formě wolframu sodného. Tavení s dusičnanem sodným probíhá bouřlivě, proto se reakční směs ředí uhličitanem sodným. Pracuje se při teplotách kolem 800 °C a z rozemletého produktu se wolfram sodný vyluhuje horkou vodou. Dosahuje se výtěžku až 90 %. (S. W. H. Yih a C. T. Wang, Tungsten, Plenum, New York 1979, str. 126). Vyšší výtěžnost má tavení s dusičnanem sodným za přítomnosti hydroxidu sodného, reakce je však ještě prudší. Pracuje se proto při nižších teplotách, 350 až 460 °C (Indický patent č. 157 146) nebo se dusičnan sodný postupně přidává v malých dávkách do směsi odpadu s hydroxidem sodným (US patent č. 4 603 043). Žihání odpadu za přístupu vzduchu se provádí při teplotách 825 až 850 °C a jeho produkt se vyluhuje 20 až 50 % hydroxidem sodným, použitým v přebytku, za zvýšeného tlaku a při teplotách nad 140 °C (Yih a Wang, lok. cit.). Výtěžnost postupu je 80 až 90 % a lze ji ještě zlepšit vyluhováním nerozpustného zbytku po prvním loužení za přítomnosti oxidu titaničitého (US patent č. 4 256 708) nebo žiháním směsi tohoto zbytku s uhličitanem sodným za přístupu vzduchu (US patent č. 4 255 397). Uvedenými postupy se dosahuje vysokého výtěžku wolframu, avšak jen za cenu jejich značné složitosti, neboť se skládají nejméně ze tří operací. Oxidace za vysoké teploty vyžaduje zvláštní zařízení, které není využitelné při běžném zpracování wolframové rudy. Práce za vysokých teplot je spojena s vysokou spotřebou energie. Postupy s dusičnanem sodným jsou ještě provázeny exhalacemi oxidů dusíku.

Jiného druhu je postup, při němž se na odpad obsahující karbid wolframu působí peroxidem vodíku v poměru látkových množství peroxidu k wolframu nejméně 7 : 1 za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové v poměru látkových množství kyseliny k wolframu 0,1 až 2,5 : 1 při teplotě 55 až 85 °C. Výtěžnost tohoto postupu činí údajně až 90 % (US patent č. 4 533 527). Výhody postupu proti výše uvedeným postupům jsou zřejmé. Neméně podstatné jsou však jeho nevýhody. V kyselém prostředí se spolu s karbidem wolframu oxidují a rozpouštějí i další příměsi, obsažené v odpadu, zejména železo a kobalt. To jednak zvyšuje spotřebu oxidačního činidla, jednak vyvolává potřebu dalších operací k odstranění uvedených příměsí, při nichž dochází k podstatným ztrátám wolframu.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob zpracování odpadů obsahujících karbid wolframu, jako jsou odpady z výroby a zpracování materiálů ze slinutého karbidu wolframu a z obrábění těmito materiály, oxidací a vyloužením produktu oxidace roztokem hydroxidu alkalického kovu. Tento způsob spočívá podle vynálezu v tom, že se na odpad obsahující karbid wolframu působí manganistanem draselným a/nebo manganem draselným za přítomnosti hydroxidu sodného nebo draselného ve vodném roztoku při teplotě nad 90 °C, přičemž poměr látkových množství chemického ekvivalentu manganistanu draselného ($\text{KMnO}_4/3$) a/nebo manganu draselného ($\text{K}_2\text{MnO}_4/2$) k wolframu (W) činí nejméně 7,5 : 1 a poměr látkových množství hydroxidu sodného nebo draselného k wolframu je 2 až 10 : 1.

Výhodou postupu podle vynálezu je, že celý proces oxidace a vyluhování probíhá v jediné operaci. Tuto operaci je možno provádět v zařízení, v němž se běžně rozkládá wolframová ruda a také její produkt lze dále zpracovat běžným hydrometalurgickým postupem. Za podmínek postupu podle vynálezu nedochází k oxidaci dalších složek odpadu jako železa a kobaltu, z čehož pramení další výhody tohoto postupu: nízká, prakticky stechiometrická spotřeba oxidačního činidla a čistý produkt. Výhodou jsou i malé energetické nároky postupu podle vynálezu ve srovnání s většinou známých postupů. Mezi nejpodstatnější výhody postupu podle vynálezu náleží možnost zpracování silně znečištěných odpadů s nízkým obsahem wolframu. Postupem podle vynálezu lze snadno zpracovat

i odpady znečištěné organickými látkami, pocházejícími zejména z chladicích emulzí, odpady s pastovitou konzistencí atd. Postupem podle vynálezu lze dosáhnout v jediné operaci velmi vysokého výtěžku, až nad 95 %.

Postup podle vynálezu je založen na překvapivém zjištění, že wolfram obsažený ve výše specifikovaných odpadech lze za běžných teplot a za přítomnosti určitého množství hydroxidu alkalického kovu převést do vodného roztoku působením prakticky stechiometrického množství oxidovadla, kterým je manganistan a/nebo mangan draselný. K dosažení uspokojivého výtěžku, zpravidla nad 80 %, stačí mnohdy použití oxidovadla v poměru látkových množství chemického ekvivalentu oxidovadla k wolframu 7,5 : 1, zpravidla asi 8 až asi 10 : 1. Podmínkou dosažení vysokého výtěžku je přítomnost hydroxidu alkalického kovu v reakci směsi v poměru látkových množství hydroxidu a wolframu aspoň 2 : 1, výhodně asi 3 až asi 7 : 1. Je-li tento poměr větší než 10 : 1, začíná do roztoku přecházet i kobalt. Podrobněji je vliv množství oxidovadla a hydroxidu znázorněn na obr. 1 a 2, na základě výsledků získaných postupem podle příkladů 1 a 3. V obr. 1 je znázorněna závislost výtěžku wolframu na množství oxidačního činidla při dvou daných hodnotách množství hydroxidu. V obr. 2 je zachycena závislost výtěžku wolframu na množství hydroxidu při třech daných hodnotách množství oxidovadla. V obr. 1 a 2 M_1 značí poměr látkových množství chemického ekvivalentu oxidovadla a wolframu, M_2 je poměr látkových množství hydroxidu a wolframu. V podstechiometrické oblasti nejprve a rostoucím množstvím oxidovadla roste přirozeně i výtěžek wolframu. Obvykle přitom výtěžek wolframu je o něco vyšší, než by odpovídalo dávce oxidovadla. To může mít řadu příčin: Karbid může být v důsledku svého zpracování nebo použití v malé míře oxidován, odpad někdy v důsledku svého předchozího zpracování obsahuje malé množství oxidovadla jako dusičnanu sodného, na oxidaci wolframu ve vyšších oxidačních stupních se může podílet i vzdušný kyslík atd. Překvapující je však zjištění, že křivka na obr. 1 dosahuje maxima a při dalším zvyšování dávky oxidovadla výtěžnost klesá, a to poměrně podstatně. Jak je zřejmé z obr. 2, lze pokles výtěžnosti při vyšší dávce oxidovadla vykompenzovat zvýšením dávky hydroxidu. Z ekonomického hlediska je ovšem účelné pracovat při co nejnižších hodnotách poměrů M_1 a M_2 . Optimální rozmezí těchto hodnot, jak bylo výše uvedeno, činí $M_1 = 8$ až 10 a $M_2 = 3$ až 7, může se však poněkud měnit v závislosti na druhu odpadu, obsahu organických látek a podobně. Průzkum různých druhů odpadů s obsahem wolframu v mezích 15 až 65 % prokázal, že v uvedeném rozmezí lze dosáhnout výtěžnosti vesměs nad 85 %, často podstatně nad 90 %.

Výtěžnosti nad 90 % lze dosáhnout dokonce při provádění postupu podle vynálezu za atmosférického tlaku, tj. při teplotách asi 95 až 105 °C. Ještě vyššího výtěžku se dosáhne, jestliže se postup podle vynálezu provádí za tlaku a při teplotách asi 130 °C. Postupuje se tak, že se do vodného roztoku hydroxidu a oxidovadla při teplotě asi 90 až 100 °C vnese odpad obsahující karbid wolframu a reakční směs se pak asi 2 až 8 hodin míchá při teplotě 100 až 135 °C. Jsou ovšem možná i jiná uspořádání postupu podle vynálezu.

Postup podle vynálezu se značně liší od všech dosud známých postupů jednak svým uspořádáním v jediné operaci, jednak volbou oxidačního činidla a reakčního prostředí. Je znám způsob zpracování sulfidických sloučenin wolframu, zvláště sulfidu wolframičitého obsaženého ve vyčerpaných katalyzátorech, oxidací kyslíkatými oxidačními činidly ve vodném roztoku (Čs. patent č. 203 829). Jednou z možností provedení tohoto známého postupu je oxidace manganistanem draselným za přítomnosti hydroxidu sodného. Postup podle vynálezu má některé společné znaky s tímto známým postupem, nicméně se od něho také podstatně odlišuje. Za prvé, uvedený známý postup se týká zpracování jiné sloučeniny wolframu, od karbidu wolframu značně odlišné a zejména snadněji oxidovatelné. Za druhé, tato sloučenina je zakotvena na nosiči, tj. rozptýlena po jeho povrchu, tedy snadno přístupná oxidačnímu činidlu a jeho působení. Naproti tomu karbid wolframu je ve výše specifikovaných odpadech obsažen ve formě sice jemných, nicméně kompaktních

zrn. Konečně známý postup nezávisí podstatně na množství hydroxidu sodného a může být dokonce provozován i v kyselém prostředí. Naproti tomu oxidace karbidu wolframu manganistanem draselným v kyselém nebo slabě zásaditém prostředí poskytuje jen chabý výtěžek.

Příklad 1

Ve 200 ml vody se při teplotě asi 90 °C rozpustí 40 až 50 g manganistanu draselného a 10 až 25 g hydroxidu sodného. Do vzniklého roztoku se při teplotě 90 až 100 °C během 30 minut postupně přidá 100 g odpadu z broušení řezných nástrojů z karbidu wolframu, obsahujícího 16,2 % wolframu. Reakční směs se pak nechá 4 h reagovat při teplotě 105 °C, zfiltruje se a filtrační zbytek se promyje 25 ml vody. Ve filtrátu se stanoví obsah wolframu, železa a kobaltu.

Výtěžnost wolframu z jednotlivých pokusů je znázorněna kroužky v obr. 1 a 2. Obsah železa byl vesměs menší než 20 ppm a obsah kobaltu nepřekročil 5 ppm, v obou případech vztaženo na oxid wolframový WO_3 .

Příklad 2

Provedení postupu je stejné jako v příkladu 1, avšak zpracovává se odpad s obsahem 44,2 % wolframu. Do 200 ml vody se dává 48 g manganistanu draselného, 25 g hydroxidu sodného a 40 g odpadu. Výtěžek wolframu činí 86,2 %.

Příklad 3

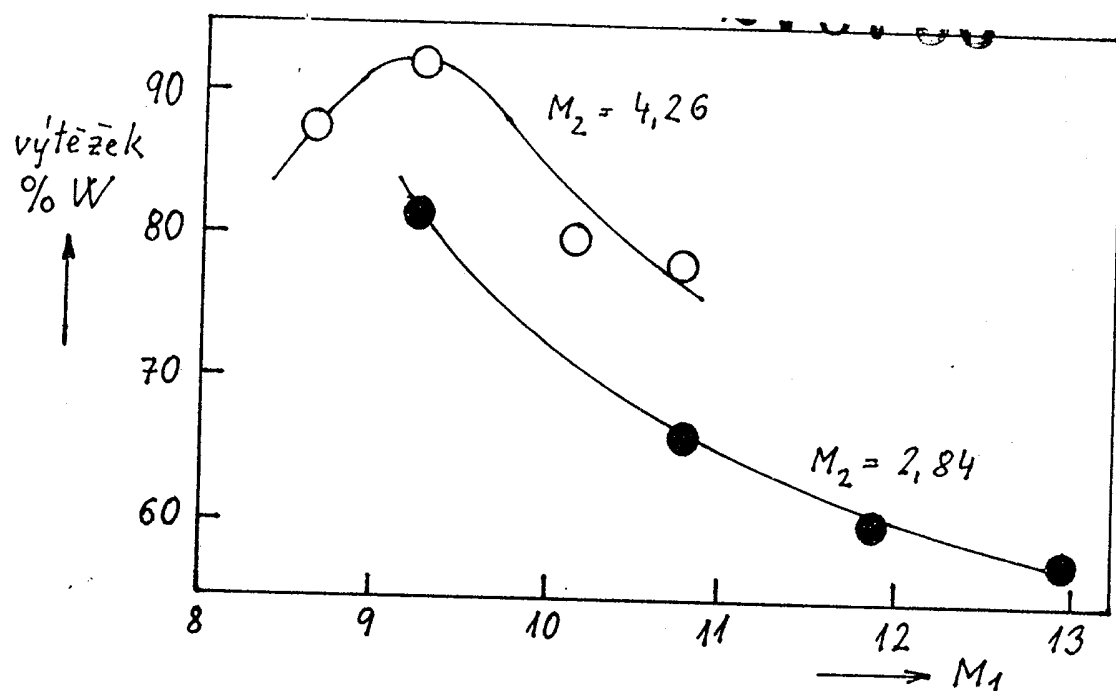
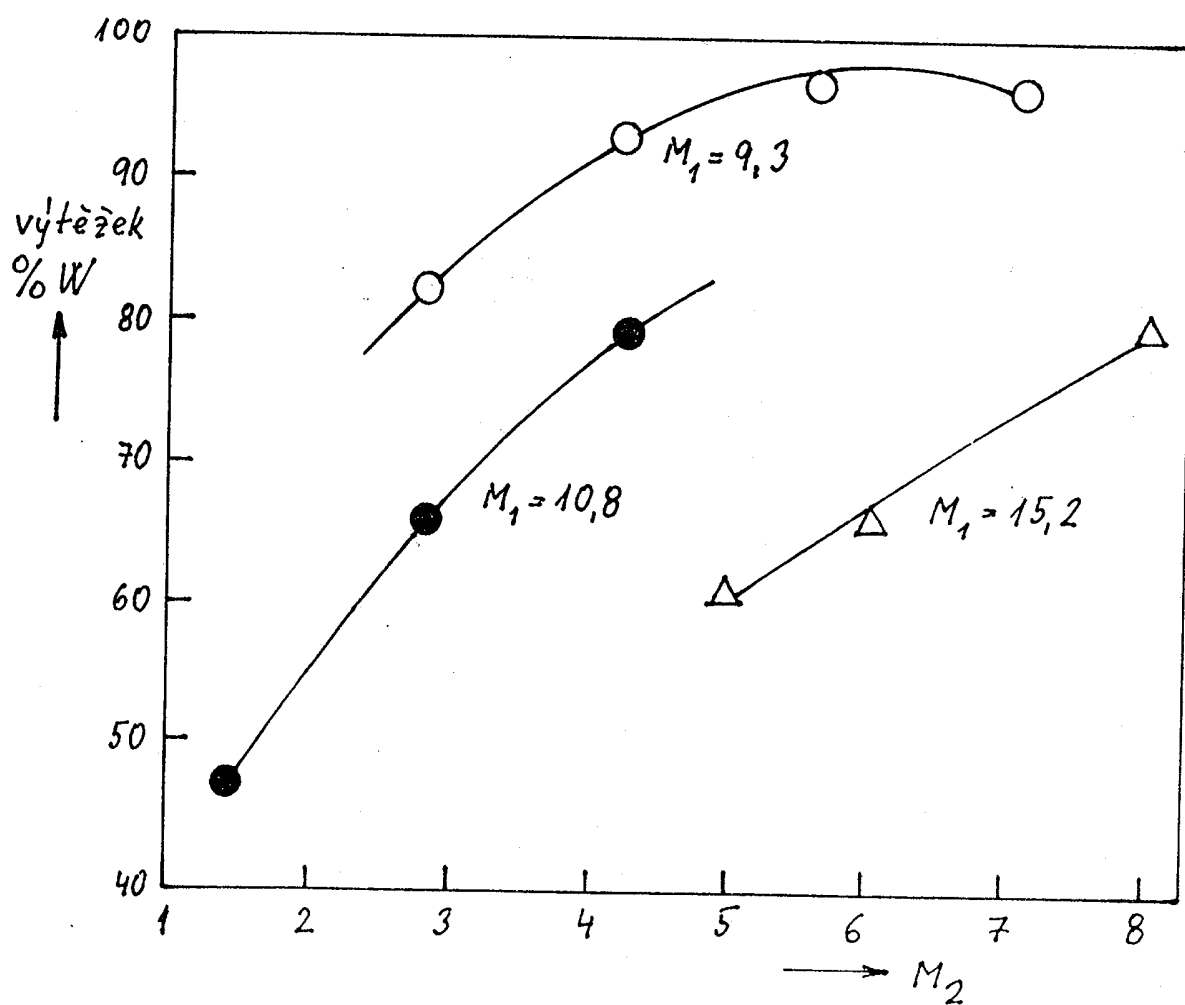
Provedení postupu je stejné jako v příkladu 1, zpracovává se však odpad z obrábění z konzistencí pasty s obsahem 35,8 % vlhkosti a 45,0 % wolframu v sušině. Na 40 g odpadu se dává 50 g manganistanu draselného a 12,5, resp. 15, resp. 20 g hydroxidu sodného. Výtěžnost je znázorněna trojúhelníkovými značkami v obr. 2

Příklad 4

Odpad z obrábění se nejprve vysuší a sušina s obsahem 62,1 % wolframu se zpracuje v autoklávu. Nejprve se jako v příkladu 1 připraví roztok 45 g manganistanu draselného a 20 g hydroxidu sodného. K němu se při teplotě 90 až 100 °C přidá 30 g odpadu. Reakční směs se pak 2 h míchá při teplotě 102 °C a další 4 h při teplotě 130 °C. Výtěžek wolframu činí 89,7 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování odpadů obsahujících karbid wolframu, jako jsou odpady z výroby a zpracování materiálu ze slinutého karbidu wolframu a z obrábění těmito materiály, oxidací a vyloučením produktu oxidace roztokem hydroxidu alkalického kovu, vyznačující se tím, že se na odpad obsahující karbid wolframu působí manganistanem draselným a/nebo manganem draselným za přítomnosti hydroxidu sodného nebo draselného ve vodném roztoku při teplotě nad 90 °C, přičemž poměr látkových množství chemického ekvivalentu manganistanu draselného $KMnO_4/3$ a/nebo manganu draselného $K_2MnO_4/2$ k wolframu činí nejméně 7,5 : 1 a poměr látkových množství hydroxidu sodného nebo draselného k wolframu je 2 až 10 : 1.

Obr. 1_r

Obr. 2