

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255920

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01.04.86
(21) PV 2264-86.U

(51) Int. Cl.⁴

G 22 B 34/36

(40) Zveřejněno 16.07.87
(45) Vydáno 31.10.88

(75)
Autor vynálezu

GRUNT MILOSLAV ing.,
PÁCHA JAROSLAV ing.,
KODÝTEK VILÉM ing.,
ČERNOHORSKÝ JIŘÍ, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob výroby práškového wolframu

Řešení se týká oboru výroby těžko
tavitelných kovů, speciálně práškového
wolframu, redukcí kyslíkaté sloučeniny
wolframu vodíkem ve stacionárním uspořá-
dání se dvěma teplotními zónami. Cílem
řešení je zvýšit výkonnost postupu a slep-
šit možnosti regulace střední zrnitosti
produktu. Cíle se dosáhne přidáním dal-
šího vodíku do první teplotní zóny, pře-
dehřátého na teplotu 200 až 800 °C.
Postup je vhodný pro výrobu jemných práš-
ků o střední zrnitosti asi 0,7 až 3,0 μm. .

Vynález se týká způsobu výroby práškového wolframu redukcí kyslíkaté sloučeniny wolframu ze skupiny látek zahrnující parawolframan amonný, kyselinu wolframovou, oxid wolframový a modrý oxid wolframu sumárního vzorce WO_x , kde $x = 2,92$ až $2,98$, vodíkem, při němž se vrstva wolframového materiálu vede postupně první teplotní zónou, v níž se udržuje teplota 600 až 900 °C, druhou teplotní zónou, v níž se udržuje teplota 750 až 990 °C, a chladičí zónou, do níž se přivádí vodík průtokem 2 až 10 $m^3 h^{-1}$, vztaženo na 1 $kg h^{-1}$ wolframového materiálu, vyjádřeného jako oxid wolframový, WO_3 , a vede se teplotními zónami proti směru pohybu vrstvy wolframového materiálu.

Práškový wolfram je výchozí surovinou pro výrobu slinutých karbidů. Jeho základními charakteristikami jsou střední zrnitost prášku (standardně měřená na přístroji Fisher Subsize Sizer) a oxidační číslo, které je mírou průběhu redukce a vyjadřuje procentuelně přírůstek hmotnosti práškového produktu při jeho úplné oxidaci kyslíkem. Dalšími důležitými parametry jsou distribuce velikosti částic (stenoměrnost zrna), stupeň aglomerace krystalů, zdánlivá hustota atd. Průmyslově se vyrábí vesměs redukcí kyslíkatých sloučenin wolframu vodíkem v rotačních nebo stacionárních pecích. Z hlediska reakčního mechanismu jsou pochody ve všech typech pecí stejné, nicméně každý typ pece je spojen s určitou modifikací postupu redukce, vyznačující se různým vlivem na fyzikální vlastnosti produktu a technicko ekonomické

u-kazatele postupu. Použití rotačních pecí je výhodné z hlediska výkonnosti procesu, vyšších možností jeho automatizace, je však investičně náročnější a má některé další nedostatky, z nichž nepodstatnější je menší stejnoměrnost zrna vyráběného prášku ve srovnání s práškem ze stacionárních pecí (S.W.H.Yih a C.T. Wang, Tungsten, Plenum Press, New York, 1979, str. 140).

Existují dva druhy stacionárních pecí, trubkové a muflové. Nevýhodou muflových pecí je pracnější plnění misek, v nichž se surovina uvádí do pece, mají však několikanásobně vyšší výkonnost a značně nižší spotřebu elektrické energie na vytápení než pece trubkové (Yih a Wang, lok.cit., str. 132). Při průchodu retortou pece wolframový materiál prochází zpravidla dvěma nebo třemi zónami, v nichž se udržují rozdílné teploty. Tento vynález se týká zlepšení způsobu výroby práškového wolframu, spojeného s použitím muflových pecí s dvěma teplotními zónami. Vrstva wolframového materiálu prochází nejprve první teplotní zónou, potom druhou teplotní zónou, v níž se udržuje vyšší teplota než v první zóně a produkt se nakonec chladí, aby se zabránilo jeho vzplanutí při styku se vzduchem po vyjmutí z pece. Při dosavadním postupu se všechn vodík uvádí do pece přes chladič a proudí v ní proti směru pohybu vrstvy wolframového materiálu. Chladný vodík slouží při otevření pece (při vyjímání produktu) jako clona zamezující infiltraci vzduchu do pece, a tím možnosti výbuchu. Přehybný vodík, znečištěný reakčními splodinami (vodou a amoniakem) odchází z první teplotní zóny a regeneruje se a recykluje (u výrobců, kteří vodík vyrábějí elektrolýzou destilované vody přímo pro účely redukce) nebo se jinak využije, například jako palivo (tam, kde je k dispozici v nadbytku jako vedlejší produkt jiných výrob).

Výchozí surovinou k výrobě práškového wolframu je dnes nejčastěji čistý pentahydrát parawolframenu amonného, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (dále PWA), někdy se vychází z kyseliny wolframové. V závislosti na způsobu zpracování vodíku po redukci se volí jednostupňový nebo dvoustupňový postup výroby. V prvním případě se do pece uvádí PWA a odpadající vodík obsahuje větší množství vody a amoniaku, takže není vhodný k regeneraci a recyklaci. Z toho důvodu se používá dvoustupňový pochod, při němž se nejprve PWA konvertuje kalcinací za přístupu vzduchu

na oxid wolframový, WO_3 , nebo za nepřístupu vzduchu, popřípadě za přítomnosti malého množství vodíku, na tzv. modrý oxid wolframu, WO_x , kde $x = 2,92$ až $2,98$, a ve druhém stupni se připravený oxid redukuje vodíkem na wolfram. Dvoustupňový pochod je výhodný také v případě, kdy je třeba před redukcí upravit granulometrické složení oxidu. Při dvoustupňovém pochodu jsou však takřka dvojnásobné investiční náklady, neboť konverze PWA na výchozí oxid pro redukcí probíhá v pecích stejného typu jako vlastní redukce a přibližně stejnou dobu.

Nejdůležitějšími parametry ovlivňujícími průběh redukce a charakteristiky produktu jsou teplota, průtok vodíku, vlhkost vodíku, výška vrstvy wolframového materiálu a rychlost posunu vrstvy pecí. Obecně platí, že vyšší teplota, vyšší vlhkost vodíku, větší výška vrstvy (tedy větší navážka) materiálu a nižší průtok vodíku vedou k hrubšímu prášku. Z hlediska chemického probíhá redukce oxidu wolframového nebo modrého oxidu wolframu v několika fázích. Nejprve vzniká oxid $W_{20}O_{58}$, ten se při teplotách nad $775^\circ C$ redukuje na oxid $W_{18}O_{49}$ nebo při teplotách pod $800^\circ C$ přímo na oxid wolframičitý WO_2 . Oxid $W_{18}O_{49}$ přechází při teplotách nad $775^\circ C$ rovněž na WO_2 , takže poslední, a také časově nejnáročnější fází redukce je vždy konverze WO_2 na kovový wolfram (T.R.Wilken et al., Met.Trans. B7, 589 (1976)). Redukce WO_3 nebo WO_x na $W_{20}O_{58}$ je jedinou fází, při níž reakce probíhá výhradně v pevné fázi. Ve všech ostatních fázích redukce vznikají reakcí vodíku s pevnou fází pouze krystalizační centra, která rostou přenosem hydroxidu $WO_2(OH)_2$ parní fází a jeho redukcí. (R.Haubner et al., Int.J.Ref.Hard Metals 2, 116 (1983)). Při těchto reakcích hraje důležitou roli koncentrace vodní páry. Přestože z termodynamického hlediska je přípustná poměrně vysoká vlhkost vodíku, dochází ve skutečnosti k brzdnímu průběhu redukce zvýšenou vlhkostí. Vysvětluje se to tím, že vodní pára inhibuje disociaci vodíku na kovovém wolframu. Z toho důvodu se v praxi používá vodík s minimálním obsahem vlhkosti (Yih a Wang, lok. cit., str. 136), rosný bod vodíku se pohybuje v rozmezí $-60^\circ C$ až $+12^\circ C$ v závislosti na požadované zrnitosti produktu, tzn., že nejvyšší přípustný obsah vlhkosti ve vodíku přiváděném do pece je asi 11 gm^{-3} .

Jednotlivé výše popsané fáze redukce vyžadují odlišné teploty. Z tohoto hlediska je výhodnější provozovat redukci v pecích s třemi teplotními zónami, v nichž je možno snáze ovlivňovat střední zrnitost produktu (v mezích asi od 0,7 do 8 μm). V pecích s dvěma teplotními zónami je řízení střední zrnitosti obtížnější, jejich výkonnost při výrobě jemných prášků je velmi nízká a nelze v nich dobře připravit prášky se střední zrnitostí větší než asi 3,0 až 3,5 μm . Vzhledem k jednoduché konstrukci, nízké pořizovací hodnotě a dalším, výše uvedeným výhodám muflových pecí s dvěma teplotními zónami, je žádoucí vyvinout postup výroby na těchto pecích, který uvedené nedostatky postará. Dosud takový postup nebyl znám.

Nyní bylo zjištěno, že výše uvedené nevýhody z velké části odstraňuje způsob výroby práškového wolframu redukcí kyslíkaté sloučeniny wolframu ze skupiny látek zahrnující parawolframan amonný, kyselinu wolframovou, oxid wolframový a modrý oxid wolframu sumárního vzorce WO_x , kde $x = 2,92$ až $2,98$, vodíkem podle tohoto vynálezu. Při tomto způsobu se vrstva wolframového materiálu vede postupně první teplotní zónou, v níž se udržuje teplota 600 až 900 $^{\circ}\text{C}$, druhou teplotní zónou, v níž se udržuje teplota 750 až 990 $^{\circ}\text{C}$, a chladicí zónou, do níž se přivádí vodík průtokem 2 až 10 m^3h^{-1} , vztaženo na 1 kg h^{-1} wolframového materiálu vyjádřeného jako oxid wolframový WO_3 , a vede se teplotními zónami proti směru pohybu vrstvy wolframového materiálu. Tento způsob spočívá v tom, že se do první teplotní zóny přivádí další vodík průtokem 2 až 10 m^3h^{-1} , vztaženo na 1 kg h^{-1} wolframového materiálu vyjádřeného jako oxid wolframový WO_3 , předehřátý na teplotu 200 až 800 $^{\circ}\text{C}$, s výhodou 500 až 600 $^{\circ}\text{C}$. Výhodou postupu podle vynálezu ve srovnání s dosud známým postupem je podstatné zvýšení výkonnosti procesu a s tím spojené zvýšení produktivity práce, zejména při výrobě jemných prášků o střední zrnitosti asi 0,7 až 3 μm . Další výhodou postupu podle vynálezu je zlepšení regulace střední zrnitosti, k níž lze využít průtoku přidávaného vodíku.

Vynález je založen na překvapivém zjištění, že přidavek předehřátého vodíku do první teplotní zóny vede k výraznému zvý-

šení výtěžnosti (pro danou střední zrnitost), asi o 30 až 50 %. Zvýšení výtěžnosti je dokonce vyšší než v případě, že se stejné množství vodíku přidává do pece dosud používaným způsobem a prochází oběma teplotními zónami. To lze vysvětlit tím, že v tomto případě se druhá teplotní zóna (s vyšší teplotou) posouvá ve směru proudění vodíku na úkor první teplotní zóny, která se tak zkracuje. To pak vede k tvorbě hrubšího prášku. Rovněž se nedosáhne tak výrazného zlepšení, uvádí-li se do první teplotní zóny chladný vodík.

V níže uvedených příkladech jsou ilustrovány některé možnosti provedení postupu podle vynálezu a výsledky porovnány s výsledky dosud známého postupu. Ve všech případech byla výchozí surovina vkládána do retorty pece na miskách o půdorysu 500x163 mm ve dvou vrstvách nad sebou, doba zdržení misky v retortě činila 6 h, přitom délka retorty je 5 000 mm, délka první zóny 1 400 mm a délka druhé zóny 1 900 mm.

Příklady 1 - 5

Do misky se dávkuje PWA, který se nejprve vyžihá na oxid wolframový a potom se uvádí do retorty pece. Teplota v první teplotní zóně je 650 °C, teplota ve druhé teplotní zóně činí 860 °C. Průtok vodíku do druhé teplotní zóny přes chladič je 13 m³h⁻¹. Do první teplotní zóny se přidává vodík předehřátý na 550 °C průtokem 12 m³h⁻¹. Měří se střední zrnitost produktu v závislosti na navážce PWA do misky. Výsledky jsou vyneseny do grafu v obr.1, kde jsou porovnány s postupem za stejných podmínek, avšak bez přidávání vodíku do první teplotní zóny. Čára 1 je proložena experimentálními body při postupu podle vynálezu, čára 2 body získanými dosavadním postupem, m značí navážku PWA a z střední zrnitost produktu. Z výsledků je zřejmé, že zvýšení výkonu pece při výrobě jemných prášků činí asi 40 až 50 %. Oxidační číslo produktu bylo ve všech případech dostatečně vysoké - nejnižší hodnota byla nalezena při navážce PWA $m = 1,3 \text{ kg} : 25,74 \%$ (teorie je 26,11 %).

Příklady 6 - 13

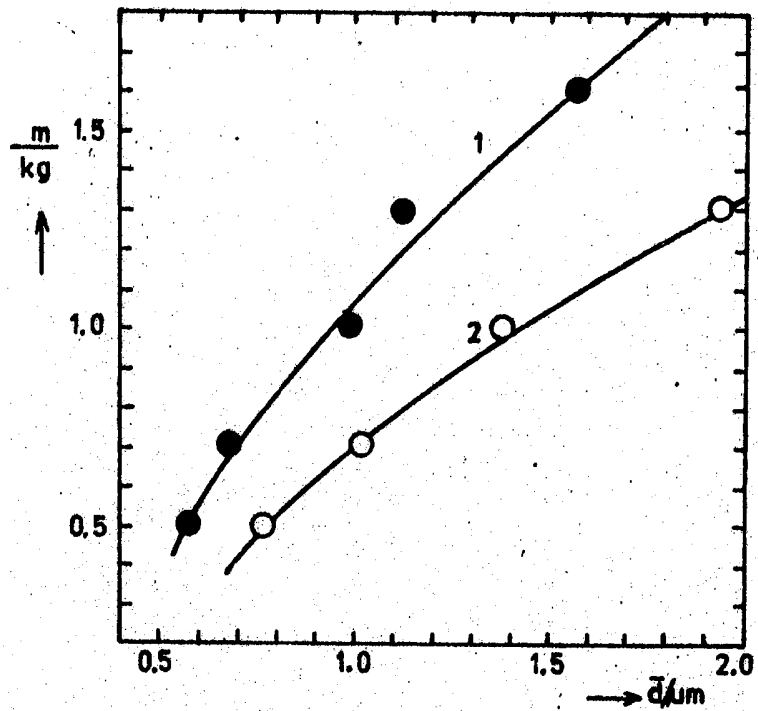
Do misek se dávkuje PWA, který se přímo uvádí do pece. Teplota v první teplotní zóně je 700°C , teplota ve druhé teplotní zóně činí 890°C . Průtok vodíku do druhé teplotní zóny přes chladič je $10\text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Do první teplotní zóny se přidává vodík předehřátý na 700°C . Měří se střední zrnitost produktu v závislosti na průtoku přidávaného vodíku při dvou různých navážkách PWA. Výsledek se porovnává s případem, kdy se všechny vodík dávkuje přes chladič (v tomto případě nebylo z konstrukčních důvodů možné zvýšit průtok vodíku nad $18\text{ m}^3\text{h}^{-1}$). Výsledky jsou vynešeny do grafu v obr. 2, kde čáry 1 a 2 jsou proloženy body dosaženými postupem podle vynálezu a čáry 3 a 4 body získanými dosud známým postupem, $\bar{d}$ je střední zrnitost, V je průtok vodíku a m navážka PWA. Protože pokles střední zrnitosti při konstatní navážce odpovídá zvýšení výkonnosti postupu při konstatní střední zrnitosti, je z obr. 2 zřejmé zvýšení výkonu postupem podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

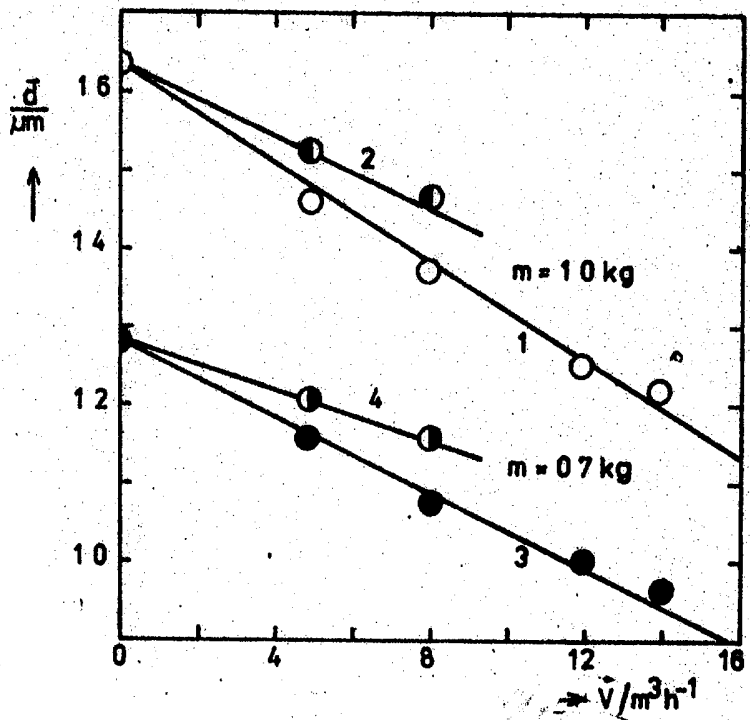
Způsob výroby práškového wolframu redukcí kyslíkaté sloučeniny wolframu ze skupiny látek zahrnující parawolfram anionný, kyselinu wolframovou, oxid wolframový a modrý oxid wolframu sumárního vzorce WO_x , kde $x = 2,92$ až $2,98$, vodíkem, při němž se vrstva wolframového materiálu vede postupně první teplotní zónou, v níž se udržuje teplota 600 až 900°C , druhou teplotní zónou, v níž se udržuje teplota 750 až 990°C , a chladičí zónou, do níž se přivádí vodík průtokem 2 až $10\text{ m}^3\text{h}^{-1}$, vztaženo na 1 kg h^{-1} wolframového materiálu, vyjádřeného jako oxid wolframový WO_3 , a vede se teplotními zónami proti směru pohybu vrstvy wolframového materiálu, vyznačený tím, že se do první teplotní zóny přivádí další vodík průtokem 2 až $10\text{ m}^3\text{h}^{-1}$, vztaženo na 1 kg h^{-1} wolframového materiálu, vyjádřeného jako oxid wolframový WO_3 , předehřátý na teplotu 200 až 800°C , s výhodou 500 až 600°C .

1 výkres

255920



Obr. 1



Obr. 2