



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2007 005 286 B4 2009.08.27

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2007 005 286.5

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C01G 41/00 (2006.01)

(22) Anmelddatum: 02.02.2007

(43) Offenlegungstag: 07.08.2008

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 27.08.2009

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

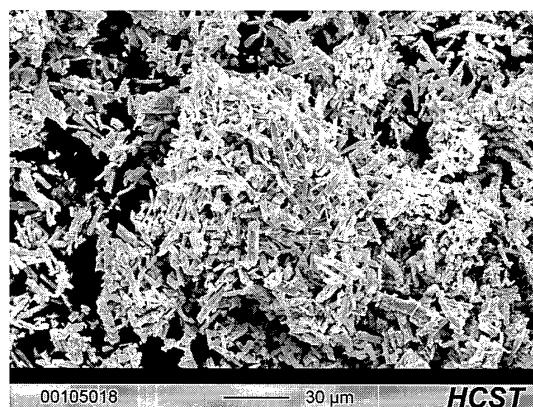
(73) Patentinhaber: H.C. Starck GmbH, 38642 Goslar, DE	(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: US 44 50 144 A
---	---

(72) Erfinder:

Stoller, Viktor, 38667 Bad Harzburg, DE; Erb, Michael, 38259 Salzgitter, DE;  
Meese-Marktschäffel, Juliane, Dr., 38642 Goslar, DE; Lohse, Michael, Dr., 38642 Goslar, DE;  
Marschall, Klaus-Jürgen, Dr., 38642 Goslar, DE;  
Schrumpf, Frank, Dr., 38642 Goslar, DE

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Ammoniumparawolframathydraten und Ammoniumparawolframdekat hydrat

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ammoniumparawolframathydrat direkt bei der Reextraktion einer mit Wolfram beladenen organischen Phase mit einer Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung in einer Mixer-Settler Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die Reextraktion bei einem NH<sub>3</sub>:W-Stoffmengenverhältnis von 0,83 bis 1,30 und bei einem Volumendosierverhältnis der mit Wolfram beladenen organischen Phase zur Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung von 5 bis 25 durchgeführt wird.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von hoch reinen Ammoniumparawolframathydraten sowie Ammoniumparawolframatdekahydrat mit einer ausgewählten Kristallstruktur.

**[0002]** Ammoniumparawolframathydrate (nachstehend APW genannt) sind bekannte Zwischenprodukte für die Herstellung von Wolframmetall, von Wolfram enthaltenden Katalysatoren oder von Hartstoffen auf Wolframbasis, beispielsweise von Wolframkarbiden.

**[0003]** Die Herstellung von hoch reinem APW erfolgt grundsätzlich über den Säure- bzw. Laugen- bzw. Schmelzaufschluß, von Wolfram-haltigen Konzentraten bzw. Wolframschrotten mit angeschlossenen Reinigungsstufen über Fallprozesse und Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die gereinigte Lösung wird in der Regel durch Verdampfung aufkonzentriert, wobei schließlich APW auskristallisiert.

**[0004]** In der Veröffentlichung "Kristallographische Untersuchung der Ammoniumparawolframate (Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 120, S. 21 6-228 (1 964))" von M. Hähnert ist beschrieben, daß APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O bei langsamem Verdunsten einer Ammoniumwolframatlösung, hergestellt aus WO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub>-Lösung, entsteht. Die Kristalle weisen eine nadelförmige Morphologie auf. Die Schüttdichte des Produktes beträgt 0,7g/cm<sup>3</sup>. Hierbei handelt es sich nicht um ein großtechnisches Verfahren sondern um ein präparatives Laborverfahren.

**[0005]** Weitere Wege zur Herstellung von APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O werden in dem Artikel „Characterisation of various commercial forms of ammonium paratungstate powder, Journal of Material Science Nr. 10 (1975), Seite 571-577" beschrieben.

**[0006]** In einer Verfahrensvariante wird eine Ammoniumwolframatlösung, hergestellt aus W-Säure und NH<sub>3</sub>-Lösung im Überschuß, einer Gefriertrocknung unterzogen. Das entstehende Produkt weist eine brüchige schlecht ausgeprägte Kristallmorphologie auf und die Schüttdichte beträgt 1,03 g/cm<sup>3</sup>. Bei einer zweiten Verfahrensvariante wird eine Ammoniumwolframatlösung, hergestellt wie oben beschrieben, langsam bei Raumtemperatur mit HCl-Lösung neutralisiert. Die entstehenden nadelförmigen Kristalle weisen eine Länge von 16–70 µm und eine Breite von 2–14 µm auf und die Schüttdichte beträgt 1,46 g/cm<sup>3</sup>. Bei beiden Verfahren entsteht APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O mit geringer Schüttdichte und die notwendige Produktreinheit kann nur unter Einsatz von sauberer W-Säure erreicht werden. Außerdem führt in dem einen Fall die Durchführung einer Gefriertrocknung bzw. in dem anderen Fall der Einsatz von sauberer HCl-Lösung zu sehr hohen Prozeßkosten. Bei Verwendung von HCl weist das Produkt verfahrensbedingt eine Chloridverunreinigung auf.

**[0007]** In dem Fachbuch „Metallurgie der seltenen Metalle, Seligman, Krejn und Samsonov (1978), Verlag Metallurgia (UDSSR), S. 62-63" wird ein großtechnisches Verfahren zur Herstellung von APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O wie folgt beschrieben. Scheelitkonzentrat wird mit HCl-Lösung bei 90–100°C aufgeschlossen, so dass W-Säure entsteht. Die W-Säure wird anschließend mit NH<sub>3</sub>-Lösung gelöst und die Lösung abgekühlt. Die entstandene Ammoniumwolframatlösung wird unter Rühren langsam mit HCl-Lösung auf einen pH-Wert von 7,3 bis 7,4 neutralisiert. Nach 24-stündiger Standzeit wird das APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O-Produkt abgetrennt. Die nadelförmigen Kristalle weisen eine Länge von 15–25 µm und eine Breite von 1–3 µm auf und die Schüttdichte beträgt 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Die Kristallisationsausbeute beträgt hierbei 85–90%. Dieses Produkt enthält noch erhebliche Mengen an Verunreinigungen. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe Verbrauch an sauberer HCl-Lösung und die große Menge aufzuarbeitender W-haltiger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (Mutterlauge).

**[0008]** In [Fig. 1](#) ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (REM) eines nach diesem Verfahren hergestellten Produktes dargestellt.

**[0009]** Es ist bekannt, dass zur Herstellung von hochreinen W-Salzen saubere Ammoniumwolframatlösungen eingesetzt werden. Diese Lösungen werden üblicherweise großtechnisch so hergestellt, dass nach dem Natronlauge- bzw. Soda-Aufschluß von W-Konzentraten und anschließender Fällung von P-, As-, Si-, und Mo-Verunreinigungen unter Zusatz von Mg-, Al-Salzen und Natriumhydrogensulfid eine Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Verwendung von aminhaltigen organischen Phasen durchgeführt wird. Die parasitäre Entstehung von APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O bei der Durchführung einer Flüssig-Flüssig Reextraktion mit NH<sub>3</sub>-Lösung ist in den US 4,450,144 A und US 4,092,400 A erwähnt. Allerdings ist das Ziel dieser Verfahren die Herstellung sauberer Ammoniumwolframatlösung, welche über eine Verdampfungskristallisation zu APW  $\times$  4H<sub>2</sub>O umgearbeitet werden. Die Bildung von APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O bei der Reextraktion führt bei den genannten Verfahren zu einer Verschlechterung der Phasentrennung, der Reinheit des APW  $\times$  4 H<sub>4</sub>O Produktes und der Kristallisationsausbeute. Deshalb werden in den genannten Patentschriften Möglichkeiten beschrieben, wie die Bildung von APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O-Kristallisaten

bei der Reextraktion verhindert bzw. vermieden werden kann.

**[0010]** Ein Verfahren zur Herstellung von APW über den Aufschluß von W-haltigen Konzentraten mit angeschlossener Flüssig-Flüssig Extraktion der Wolframverbindungen und nachfolgender Reextraktion mit NH<sub>3</sub>-Lösung wird in der DE 1,150,962 A beschrieben. Auch hier wird eine organische Aminphase (tertiäres Alkylamin) zur Abtrennung von Wolfram aus W-haltiger Aufschlußlösung verwendet. Nach diesem Verfahren wird, wie dem beigefügten Beispiel entnommen werden kann, die mit 23–27 g/l Wolfram beladene organische Aminphase in eine Absetzvorrichtung, in Form eines langen Turmes, vorgelegt und durch Zutropfen von 5–29%iger NH<sub>3</sub>-Lösung reextrahiert. Die Reextraktion erfolgt bei einem NH<sub>3</sub>:W-Stoffmengenverhältnis der Ausgangslösungen je nach Ausführung zwischen 3,6:1 bis 50,1:1 und einem Verhältnis von organischer Phase (OP) zu wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung zwischen 2,1:1 bis 5,5:1. Das entstehende APW-Produkt wird abschließend filtriert und getrocknet. Die Durchführung der Reextraktion nach diesem Verfahren führt zu feinkristallinem nadelförmigen APW × 10 H<sub>2</sub>O-Produkt mit an der Oberfläche anhaftender OP und niedriger Schüttdichte von < 1,0 g/cm<sup>3</sup>. In [Fig. 2](#) ist eine REM-Aufnahme eines nach diesem Verfahren hergestellten Produktes dargestellt. Eine chemische Analyse des Produktes zeigt einen hohen Anteil an Kohlenstoffverunreinigung von 5000–10000 ppm. Aus diesen Gründen ist das Material für weitere Umarbeitungsschritte nicht geeignet. Außerdem erfolgt die Phasentrennung bei der Reextraktion, wie in der Auslegeschrift beschrieben, erst nach langem Stehenlassen. Dies ist auf den feinkristallinen Charakter des Produktes zurückzuführen. Aufgrund des hohen W-Gehaltes der Mutterlauge, welcher aus dem verwendeten NH<sub>3</sub>:W-Stoffmengenverhältnis bei der Reextraktion resultiert, beträgt die Kristallisationsausbeute in diesem Prozeß maximal 65% (siehe o. g. Veröffentlichung, Versuch 4). Die schlechte Produktqualität, die schlechte Phasentrennung sowie die niedrige Kristallisationsausbeute führten dazu, daß dieses Verfahren bis heute nicht umgesetzt wurde.

**[0011]** Aus diesen Gründen liefern die weiteren Entwicklungen der W-Reextraktion aus aminhaltigen organischen Phasen in Richtung Flüssig-Flüssig Reextraktion mit Vermeidung von APW-Ausfällungen und anschließender APW-Herstellung über Eindampfung der sauberen Ammoniumwolframatreextraktlösungen, wie es in den bereits genannten US-A-4,450,144 und US-A-4,092,400 beschrieben wurde.

**[0012]** Ausgehend von dem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein vergleichsweise kostengünstigeres und einfacheres Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches es erlaubt, in einem kontinuierlichen Prozeß hoch reines grobkörniges Ammoniumparawolframhydrat mit hoher Kristallisationsausbeute herzustellen.

**[0013]** Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von grobkörnigem Ammoniumparawolframhydrat, bei dem das Produkt direkt bei der Reextraktion kristallisiert.

**[0014]** Noch eine weitere Aufgabe dieser Erfindung besteht in der Bereitstellung eines hoch reinen Ammoniumparawolframatdekahydrates mit ausgewählter Kristallstruktur und hoher Schüttdichte.

**[0015]** Unter Ammoniumparawolframhydrat im Sinne dieser Beschreibung sind das Tetrahydrat, also (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>] × 4(H<sub>2</sub>O), und das Dekahydrat, also (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>] × 10(H<sub>2</sub>O), zu verstehen. Die Bildung dieser Hydrate erfolgt in Abhängigkeit von der Reextraktionstemperatur.

**[0016]** Im Stand der Technik ist bislang kein Verfahren beschrieben worden, bei dem grobkristallines APW direkt bei der Reextraktion kristallisiert werden kann. Bei den vorbekannten Verfahren fallen Reextraktionslösungen mit einem hohen NH<sub>3</sub>:W-Verhältnis an, die in energieaufwendigen Verfahren aufkonzentriert und vom Ammoniaküberschuß befreit werden müssen oder die andere Maßnahmen zur Einstellung des erforderlichen pH-Wertes, z. B. durch Ansäuern mit einer Mineralsäure, verlangen. In einem anderen Verfahren wird zwar APW direkt bei der Reextraktion kristallisiert, das Produkt ist jedoch sehr feinkristallin und nur schwierig von organischen Verunreinigungen zu befreien bzw. weist nur eine geringe Reinheit auf. Außerdem ist die resultierende Kristallisationsausbeute bei diesem Verfahren sehr niedrig.

**[0017]** Überraschenderweise wurde jetzt ein Verfahren gefunden, das die Gewinnung von grobkristallinen hoch reinen APW direkt bei der Reextraktion mit sehr hoher Kristallisationsausbeute gestattet.

**[0018]** Das erfindungsgemäße Verfahren weist neben der Einsparung von Zwischenschritten und der damit verbundenen Einsparung von Energie und Apparaturen noch weitere Vorteile auf. Es läßt sich einfach durchführen und die einzusetzende Menge an Ammoniak ist erheblich geringer als bei bekannten Verfahren.

**[0019]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von APW direkt bei der

Reextraktion einer mit Wolfram beladenen organischen Phase (OP) mit einer Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung (AP) in einer Mixer-Settler-Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die Reextraktion bei einem  $\text{NH}_3:\text{W}$  Stoffmengenverhältnis von 0,83 bis 1,30, bevorzugt 0,85 bis 0,95, einem OP:AP-Volumendosierverhältnis der Edukte von 5 bis 25, bevorzugt 10 bis 15, durchgeführt wird.

**[0020]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reextraktion im Mixer so durchgeführt, dass sich eine APW Feststoffkonzentration, bezogen auf die wässrige Phase im Mixer, von 100 bis 1200 g/l, bevorzugt 500 bis 800 g/l, einstellt.

**[0021]** Die Rührgeschwindigkeit im Mixer wird so eingestellt, dass die Verteilung von organischer Phase und Ammoniak enthaltender wässriger Phase nicht homogen ist.

**[0022]** Die OP und AP-Dosierung erfolgt im allgemeinen in der unteren Hälfte des Mixers, bevorzugt in den Rührerbereich, und das entstehende Dreiphasengemisch wird aus dem oberen Bereich, bevorzugt durch einen freien Überlauf, und aus dem unteren Bereich, bevorzugt aus dem Rührerbereich, entnommen, so dass sich ein stationäres OP:AP-Phasenverhältnis im Mixer zwischen 1:5 und 1:70 einstellt.

**[0023]** Die Phasentrennung erfolgt vorzugsweise in einer mit Rührer ausgestatteten nachgeschalteten Settlervorrichtung unter langsamen Rühren, wobei die Drehzahl der Rührvorrichtung so eingestellt wird, dass bei der Sedimentation des APW mitgeschleppte OP von der APW-Phase abgetrennt wird. Das Phasengemisch aus dem Mixer wird vorzugsweise in den OP-AP-Phasengrenzbereich des Settlers eingeleitet.

**[0024]** Ein Anteil der nach der Phasenauf trennung entstehenden wässrigeren Phase (Mutterlauge) wird vorzugsweise in den Mixer zurückgeführt, so dass sich eine APW-Feststoffkonzentration im Mixer zwischen 100–1200 g/l, bevorzugt 500–800 g/l, einstellt.

**[0025]** Die Dosiergeschwindigkeiten der Eduktlösungen zur Reextraktion werden vorzugsweise so gewählt, dass sich eine OP-Verweilzeit im Mixer von mindestens einer Minute und sich eine AP-Verweilzeit von mehr als 3 Stunden einstellt, wobei unter OP-Verweilzeit das 60-fache Verhältnis des Volumens der OP-Phase im Mixer in Liter zur Dosiergeschwindigkeit der OP in Liter/Stunde und unter AP-Verweilzeit das Verhältnis des Volumens der AP-Phase im Mixer in Liter zur Dosiergeschwindigkeit der AP in Liter/Stunde zu verstehen ist.

**[0026]** Die Idee des bevorzugt ausgeführten erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, bei der Reextraktion einer mit Wolfram beladenen organischen Phase eine über die Höhe des Mixers inhomogene Phasenverteilung zwischen organischer und wässriger Phase einzustellen, ein ausgewähltes Dosierverhältnis der Edukte sowie ein ausgewähltes Stoffmengenverhältnis von Ammoniak und Wolfram in den der Extraktionsvorrichtung zugeführten Stoffströmen einzustellen und eine ausgewählte Verweilzeit der wässrigeren und der organischen Phase in der Extraktionsvorrichtung zu gewährleisten.

**[0027]** Überraschenderweise stellte sich heraus, dass die Durchführung der Reextraktion mit niedrigem  $\text{NH}_3:\text{W}$ -Stoffmengenverhältnis, hohem Anteil an wässriger Phase im stationären Phasengemisch im Mixer bei inhomogener Phasenverteilung und einem hohen APW-Feststoffanteil zu einem hoch reinen grobkörnigen APW-Produkt führt.

**[0028]** Auch überraschenderweise lässt sich durch kombinierte Entnahme des Phasengemisches aus dem oberen Drittel und aus dem Rührerbereich des Mixers bei geeignet gewählten Mengenverhältnissen beider Ableitströme und in Kombination mit der Rührerdrehzahl das benötigte stationäre Phasenverhältnis im Mixer unabhängig vom Dosierverhältnis der OP/AP-Eduktlösungen einstellen.

**[0029]** Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt bevorzugt in einer Mixervorrichtung, welche mit regelbarem Rührer und kombinierter Produktentnahme, aus dem oberen Bereich, bevorzugt durch einen freien Überlauf, und aus dem unteren Bereich, bevorzugt aus dem Rührerbereich, und einer Settlervorrichtung, welche mit einem langsam laufenden Krälwerk ausgestattet ist.

**[0030]** Eine bevorzugte Ausführungsvariante zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in [Fig. 3](#) dargestellt.

**[0031]** Es hat sich herausgestellt, dass sämtliche in Anspruch 1 beschriebenen Maßnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens für das Erreichen des angestrebten Zweckes wesentlich sind und dass die in den Unteransprüchen beschriebenen Maßnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens für das Erreichen des ange-

streben Zweckes besonders förderlich sind.

**[0032]** So führt ein NH<sub>3</sub>:W-Stoffmengenverhältnis von < 0,83 neben der Verschlechterung der Reextraktionsausbeute und Phasentrennung zur Bildung von Ablagerungen an mit OP kontaktierten Anlagenteilen. Ein NH<sub>3</sub>:W-Stoffmengenverhältnis von > 1,30 führt zur Verminderung der Kristallisationsausbeute und Verschlechterung der Produktreinheit.

**[0033]** Ein stationäres Verhältnis im Mixer von OP:AP von > 1:5 führt zur Bildung von feinkristallinem nadelförmigen Produkt mit sehr hohem Anteil an Kohlenstoffverunreinigung und zur Verschlechterung der Phasentrennung. Ein stationäres OP:AP-Verhältnis im Mixer von < 1:70 hingegen führt zur Verminderung der Reextraktionsausbeute und zur Bildung von Ablagerungen an mit OP kontaktierten Anlagenteilen.

**[0034]** Die Einstellung eines OP/AP-Phasendosierverhältnisses der Edukte < 5:1 führt zur Entstehung einer metastabilen wässrigen Phase, welche zur Kristallisation von APW an den Apparate-/Rohrwandungen führt. Ein Phasenverhältnis von > 25:1 hingegen führt zu einem drastischen Anstieg von Verunreinigungsgehalten im Produkt.

**[0035]** Bei homogener Phasenverteilung im Mixer ist die vom Phasendosierverhältnis der Edukte unabhängige stationäre Phasenverhältniseinstellung im Mixer nicht möglich.

**[0036]** Von der Reextraktionstemperatur ist die Art des entstehenden APW abhängig. Bei Temperaturen bis zu 60°C entsteht das Dekahydrat, während bei Temperaturen oberhalb von 60°C das Tetrahydrat entsteht. Die bevorzugte Temperatur für die Herstellung von Dekahydrat beträgt 45 bis 55°C und für die Herstellung von Tetrahydrat 80 bis 98°C.

**[0037]** In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Anteil der nach der Phasenauf trennung im Settler entstehenden wässrigen Phase (Mutterlauge) in den Mixer zurückgeführt, so dass sich eine APW-Feststoffkonzentration im Mixer zwischen 100 bis 1200 g/l, bevorzugt 500 bis 800 g/l, einstellt.

**[0038]** Ein stationärer Feststoffgehalt im Behälter von < 100 g/l führt zur Bildung von Ablagerungen an den Apparate-/Rohrwandungen. Ein stationärer Feststoffgehalt im Behälter von > 1200 g/l hingegen führt zum Anstieg von Kohlenstoffverunreinigungen im Produkt, zur Verschlechterung der Phasentrennung und zu feinkristallinen Endprodukten.

**[0039]** In einer ebenfalls bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Dosierung der Ausgangslösung und der Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung in den Rührerbereich des Mixers. Eine Dosierung der Ausgangslösung und der Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung(en) in den Rührerbereiches führt zur Verbesserung der Reextraktionsausbeute und zur Verringerung von Ablagerungen an den Apparate-/Rohrwandungen.

**[0040]** In einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Dosiergeschwindigkeiten der Eduktlösungen zur Reextraktion so gewählt, dass sich eine OP-Verweilzeit im Mixer von mindestens einer Minute und eine AP-Verweilzeit von mehr als drei Stunden einstellt, wobei unter OP-Verweilzeit das 60-fache Verhältnis des Volumens der OP-Phase im Mixer in Liter zur Dosiergeschwindigkeit der OP in Liter/Stunde und unter AP-Verweilzeit das Verhältnis des Volumens der AP-Phase im Mixer in Liter zur Dosiergeschwindigkeit der AP in Liter/Stunde zu verstehen ist.

**[0041]** Eine OP-Verweilzeit im Mixer von weniger als 1 Minute führt zur Verminderung der Reextraktion ausbeute und zur Bildung von Ablagerungen an mit OP kontaktierten Anlagenteilen. Eine OP-Verweilzeit im Behälter von mehr als 10 Minuten ist aufgrund der Verschlechterung der Raum-Zeit-Ausbeute nicht günstig.

**[0042]** Eine AP-Verweilzeit im Mixer von weniger als 3 Stunden führt zu feinkristallinem Produkt, zur Verminderung der Kristallisationsausbeute und zur Bildung von Ablagerungen an den Apparate-/Rohrwandungen. Eine AP-Verweilzeit im Mixer von mehr als 10 Stunden hingegen führt bei vergleichbaren Produkteigenschaften und Kristallisationsausbeuten zur Verringerung der Raum-Zeit-Ausbeute.

**[0043]** Die Einleitung des Phasengemisches aus dem Mixer in den Settler erfolgt vorteilhafterweise in der Nähe des OP/AP-Phasengrenzbereiches, so dass bei der APW-Sedimentation ein Mitschleppen von OP drastisch reduziert wird. Außerdem erfolgt die Phasentrennung unter langsamen Rühren, so dass vom Produkt mitgeschleppte OP-Anteile abgetrennt werden.

**[0044]** Weiterhin führt das Auftrennen des Phasengemisches unter langsamen Rühren zur deutlichen Verminderung der Trennzeit und damit zur Vergrößerung der Raum-Zeit-Ausbeute im Settler.

**[0045]** Die organische Phase besteht z. B. aus 7 Gew.% Diisotridecylamin, 10 bis 15 Gew.% Isodecanol und 78–83 Gew.% eines aliphatischen Kohlenwasserstoffgemisches (z. B. Testbenzin K60) und wird auf für den Fachmann bekannte Weise mit 40 bis 80 g/l Wolfram, bevorzugt 60 bis 70 g/l, beladen. Außer sekundären Aminen können auch tertiäre Amine bzw. quaternäre Ammoniumsalze und andere Modifier anstelle von Isodecanol sowie andere Kohlenwasserstoffgemische auch mit anderen Zusammensetzungsverhältnissen eingesetzt werden.

**[0046]** In [Fig. 4](#) und dem nachstehenden Ausführungsbeispiel wird die Erfindung beschrieben. Eine Begrenzung auf dieses Beispiel und diese Figur ist dadurch nicht beabsichtigt.

**[0047]** Es zeigen:

**[0048]** [Fig. 1](#): Ein gemäß „Metallurgie der seltenen Metalle, Seligman, Krejn und Samsonov (1978), Verlag Metallurgia (UDSSR), S. 62-63“ hergestelltes feinkristallines Ammoniumparawolframatdekahydrat

**[0049]** [Fig. 2](#): Ein gemäß DE-AS-1,150,962 hergestelltes feinkristallines Ammoniumparawolframatdekahydrat

**[0050]** [Fig. 3](#): Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von APW

**[0051]** [Fig. 4](#): Ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes APW-Dekahydrat (Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM))

**[0052]** [Fig. 5](#): Ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes APW-Dekahydrat (Röntgenbeugungsaufnahme (RBA))

Ausführungsbeispiel:

**[0053]** W-Konzentrat wurde mit Natronlauge aufgeschlossen und die entstehende Lauge unter Zusatz von Mg-, Al-Salzen und Natriumhydrogensulfid von Verunreinigungen, wie P, As, Si, V und Mo, vorgereinigt. Als weiterer Reinigungsschritt von noch enthaltenen anionischen und kationischen Verunreinigungen wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Verwendung einer organischen Phase (7–10 Gew.% Diisotridecylamin, 10 Gew.% Isodecanol, Rest Testbenzin) durchgeführt. Die mit Wolfram beladene OP wurde mit NH<sub>3</sub>-Lösung re-extrahiert. Die dazu verwendete Vorrichtung ist in [Fig. 3](#) dargestellt.

**[0054]** In ein mit Rührer (2), Stromstörern (3) ausgestattetes Rührgefäß (1) (auch Mixer genannt) (Volumen: 250 l, Durchmesser: 600 mm, Schrägblattrührer: 6 Flügel, Durchmesser: 300 mm, 4 Stromstörer) wurden über Leitungen A, B und C kontinuierlich 400 l/h W-beladene OP und eine geregelte Menge NH<sub>3</sub>-Lösung in den Rührbereich dosiert. Über Leitung B wurde Wasser zugeführt. Die W-Konzentration der OP und die NH<sub>3</sub>-Konzentration der NH<sub>3</sub>-Lösung wurden inline automatisch gemessen. Die Dosierung der NH<sub>3</sub>-Lösung wurde über das auf 0,90 festgelegte NH<sub>3</sub>:W-Stoffmengenverhältnis automatisch geregelt. Das OP/(NH<sub>3</sub>-Lösung + Wasser)-Dosierverhältnis wurde auf 15:1 eingestellt und über den Wasserstrom (B) in die NH<sub>3</sub>-Dosierleitung (A) ebenfalls automatisch geregelt.

**[0055]** Der Volumenstrom der OP (durchschnittliche W-Beladung: 62,0 g/l) wurde fest eingestellt. Der Volumenstrom der NH<sub>3</sub>-Lösung wurde in Abhängigkeit vom Volumenstrom der OP, der aktuell gemessenen W- und NH<sub>3</sub>-Konzentrationen und dem eingestellten NH<sub>3</sub>:W-Stoffmengenverhältnis geregelt. Der H<sub>2</sub>O-Volumenstrom wurde in Abhängigkeit vom Volumenstrom der NH<sub>3</sub>-Lösung und dem eingestellten Dosierverhältnis der Edukte geregelt. Die Temperatur im Mixer (1) wurde auf 50°C eingestellt und über die Temperierung der Eduktlösungen geregelt.

**[0056]** Die Überführung des im Mixer (1) entstandenen 3-Phasengemisches in den Settler (6) erfolgte aus dem Rührerbereich des Behälters über den Ablauf (5) und Leitung D sowie über den freien Überlauf (4) des Behälters und Leitung E.

**[0057]** Das stationäre OP/AP-Verhältnis von 1/8 im Mixer (1) und die stationäre Feststoffkonzentration von 750 g/l bezogen auf die wässrige Phase (NH<sub>3</sub>-Lösung + Mutterlauge + Wasser) wurde über die Rührerdreh-

zahl (210 upm), die Phasengemischentnahme aus dem unteren Mixerbereich (50 l/h) und die Rückführung von wässriger Phase (Mutterlauge) aus dem Settler (6) in den Mixer (1) (20 l/h) eingestellt. Die Verweilzeit der AP im Mixer (1) betrug bezogen auf den stationären AP-Anteil im Mixer 4,8 Stunden und der OP bezogen auf den stationären OP-Anteil im Mixer 4,2 Minuten. Das Phasengemisch wurde im mit einem Krälwerk (7) ausgestatteten Settler (6) (Volumen: 6001, Durchmesser: 750 mm (Form: ab halber Höhe konisch zulaufend; ausgestattet mit einem Krälwerk des Typs wandläufiger Anker (schräg zulaufend)) aufgetrennt. Die Krälwerkdrehzahl wurde auf 15 upm eingestellt. Die entladene OP wurde über den Überlauf des Settlers über Leitung F abgetrennt, mit Wasser gewaschen und zur Beladungsstufe der Flüssig-Flüssig Extraktion zurückgeführt. Die Produktsuspension mit einem APW-Feststoffgehalt von 1314 g/l wurde aus dem unteren Bereich des Settlers (6) über Leitung G in einen mit Rührer (9) und Stromstörern (10) ausgestatteten Zwischenbehälter (8) als Puffergefäß vor der Filtration übergeführt. Daraus wurde die wässrige APW-Suspension über Leitung H in den Filter (11) übergeführt und das APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O mit wenig Wasser gewaschen, um die Mutterlauge zu verdrängen. Das Produkt wurde aus der Nutsche entnommen, abschließend bei 50°C getrocknet und charakterisiert.

**[0058]** Die Mutterlauge mit 35 g/l W und 7,0 g/l NH<sub>3</sub> wurde aus dem Filter (11) über Leitung J abgeführt und nach Abtrennung des NH<sub>3</sub> zur Aufschlußlösung der W-Konzentrate gegeben. Die Kristallisationsausbeute beträgt bezogen auf den W-Gehalt der OP 96,2%.

**[0059]** Das gemäß diesem Ausführungsbeispiel erhaltene APW  $\times$  10 H<sub>2</sub>O zeichnete sich durch eine sehr hohe Reinheit von > 99,99% aus. Die Analysen verschiedener Tageschargen dieses Produktes findet sich in der nachstehenden Tabelle. In [Fig. 4](#) ist eine REM-Aufnahme des im Ausführungsbeispiel hergestellten Produktes dargestellt.

Tabelle: Chemische Analyse und Schüttdichte verschiedener Tageschachten des gemäß dem Ausführungsbeispiel hergestellten Produktes.

Probe	W	NH <sub>3</sub>	F	C	P	Si	Al	Ca	Cr	Fe	K	Li	Mo	Na	V	Schütt-dichte
	[%]	[%]	[ppm]	[g/cm <sup>3</sup> ]												
1	68,36	5,23	<10	18	<1	<2	<3	<3	<2	<2	<1	<1	<3	<1	<1	1,98
2	68,63	5,24	<10	29	<1	<2	<3	<3	<2	<2	<1	<1	<3	<1	<1	2,12
3	68,67	5,27	<10	23	<1	<2	<3	<3	<2	<2	<1	<1	<3	<1	<1	1,79

In den Figuren 5a bis 5c sind die zugehörigen Röntgenbeugungsaufnahmen (RBA) der drei Proben abgebildet.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ammoniumparawolframathydrat direkt bei der Reextraktion einer mit Wolfram beladenen organischen Phase mit einer Ammoniak enthaltenden wässerigen Lösung in einer Mixer-Settler Vorrichtung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reextraktion bei einem NH<sub>3</sub>:W-Stoffmen genverhältnis von 0,83 bis 1,30 und bei einem Volumendosierverhältnis der mit Wolfram beladenen organischen Phase zur Ammoniak enthaltenden wässerigen Lösung von 5 bis 25 durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reextraktion bei einem NH<sub>3</sub>:W-Stoffmengenverhältnis von 0,85 bis 0,95 und bei einem Volumendosierverhältnis der mit Wolfram beladenen organischen Phase zur Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung von 10 bis 15 durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reextraktion im Mixer so durchgeführt wird, dass sich eine Feststoffkonzentration des Ammoniumparawolframathydrats, bezogen auf die Ammoniak enthaltende wässrige Phase im Mixer, von 100 bis 1200 g/l, bevorzugt 500 bis 800 g/l, einstellt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Mixer die Rührgeschwindigkeit so eingestellt wird, dass eine nicht homogene Verteilung von organischer Phase und Ammoniak enthaltender wässriger Phase im Mixer erreicht wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung der mit Wolfram beladenen organischen Phase und der Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung in der unteren Hälfte des Mixers, bevorzugt in den Rührerbereich, erfolgt und dass das entstehende Dreiphasengemisch kombiniert aus dem oberen Bereich, bevorzugt durch einen freien Überlauf, und aus dem unteren Bereich, bevorzugt aus dem Rührerbereich, des Mixers entnommen wird, so dass sich im Mixer ein stationäres Verhältnis von mit Wolfram beladener organischer Phase und von Ammoniak enthaltender wässriger Lösung zwischen 1:5 und 1:70 einstellt.

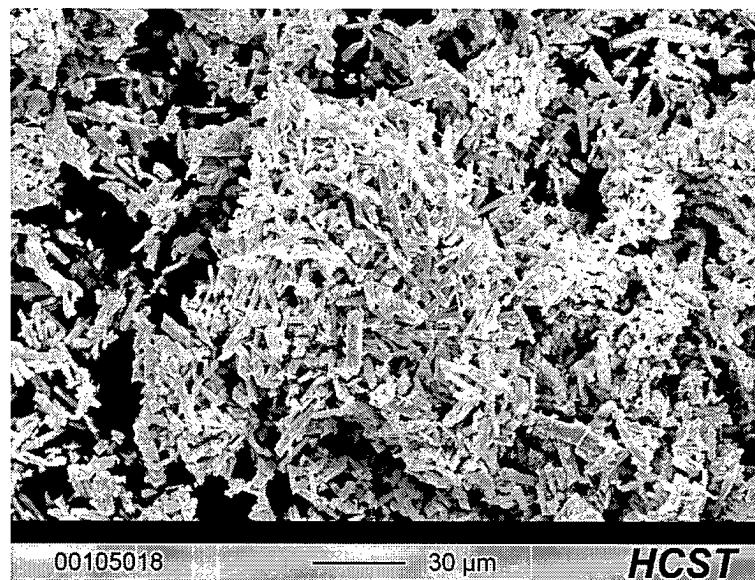
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Auf trennen des Phasengemisches in einem mit Rührvorrichtung ausgestattetem Settler unter Röhren erfolgt und dass die Drehzahl der Rührvorrichtung so eingestellt wird, dass bei der Sedimentation des Ammoniumparawolframathydrats mitgeschleppte organische Phase abgetrennt wird, wobei das Phasengemisch aus dem Mixer vorzugsweise in den Phasengrenzbereich zwischen organischer Phase und wässriger Phase des Settlers eingeleitet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anteil der nach der Phasenauf trennung entstehenden Mutterlauge in den Mixer geführt wird, so dass eine Feststoffkonzentration von Ammoniumparawolframhydrat im Mixer zwischen 100–1200 g/l, bevorzugt 500–800 g/l, eingestellt wird.

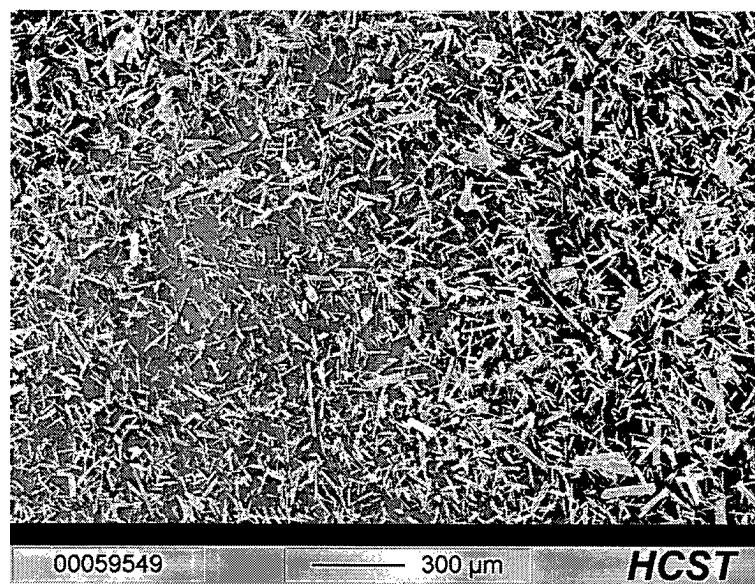
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosiergeschwindigkeiten der mit Wolfram beladenen organischen Phase und Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung zur Reextraktion so gewählt werden, dass sich eine Verweilzeit der organischen Phase im Mixer von mindestens einer Minute und eine Verweilzeit der Ammoniak enthaltenden wässrigen Phase im Mixer von mehr als drei Stunden einstellt, wobei unter Verweilzeit der organischen Phase das 60-fache Verhältnis des Volumens der organischen Phase im Mixer in Liter zur Dosiergeschwindigkeit der mit Wolfram beladenen organischen Phase in Liter/Stunde und unter Verweilzeit der Ammoniak enthaltenden wässrigen Phase das Verhältnis des Volumens der Ammoniak enthaltenden wässrigen Phase im Mixer in Liter zur Dosiergeschwindigkeit der Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung in Liter/Stunde zu verstehen ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

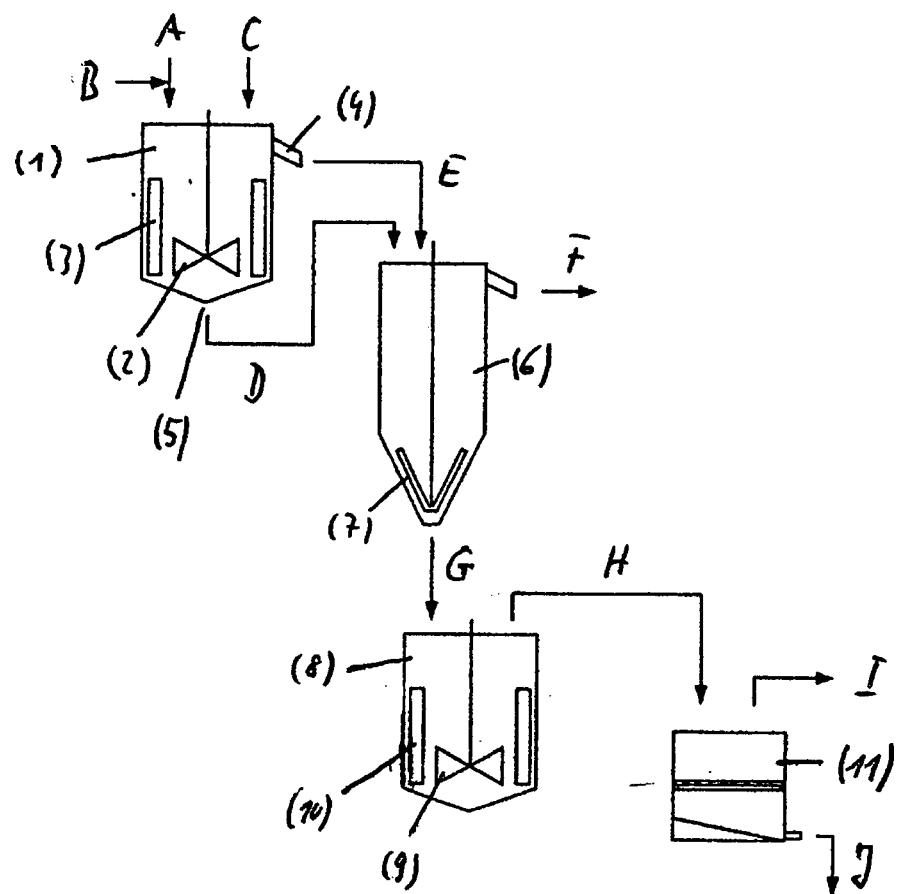
Anhängende Zeichnungen



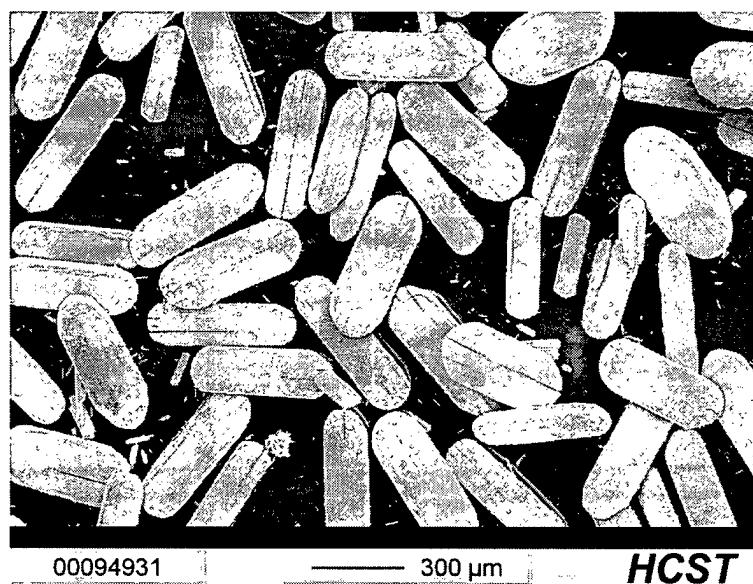
Figur 1



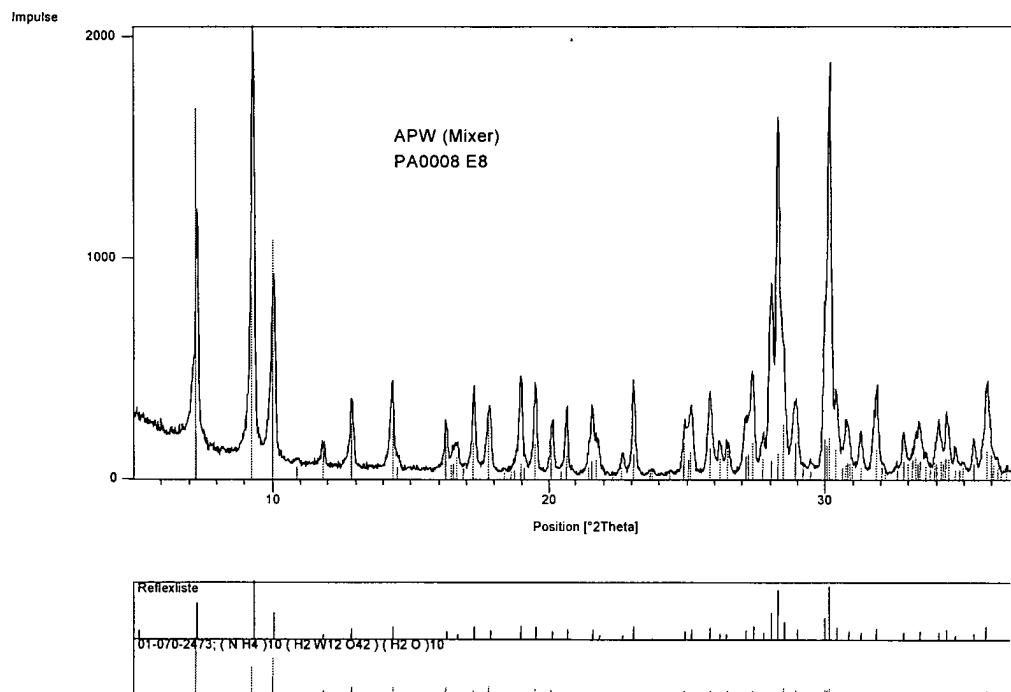
Figur 2



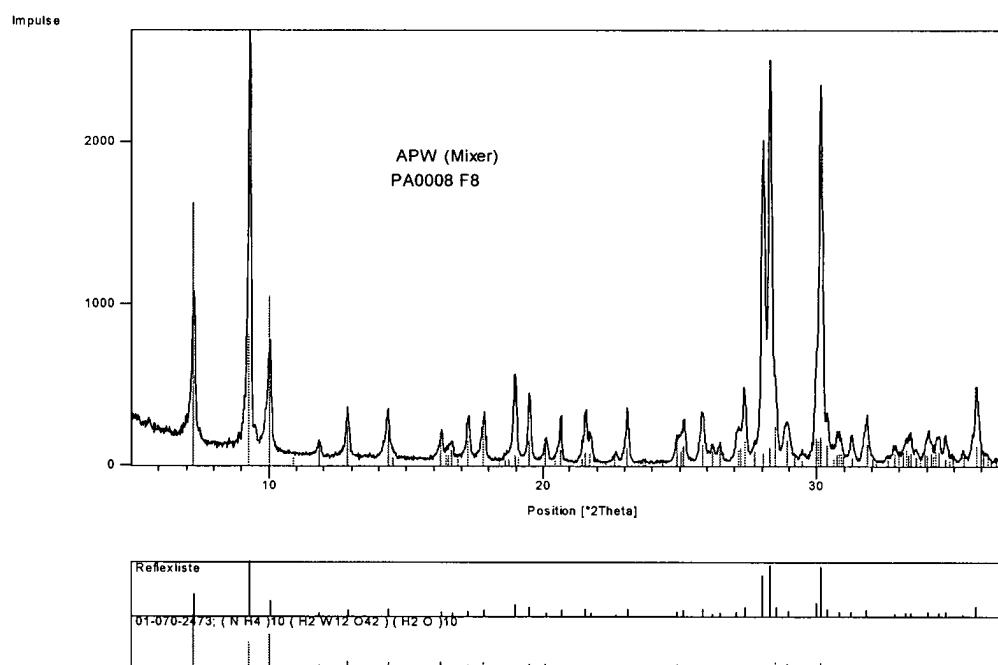
Figur 3



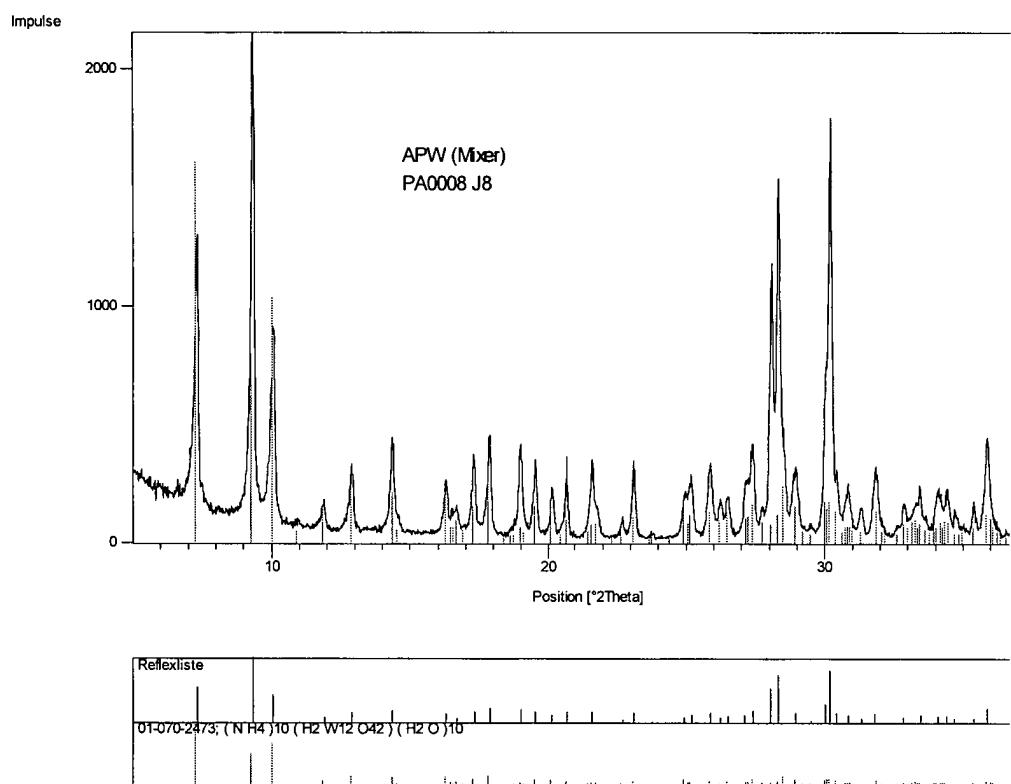
Figur 4



Figur 5a



Figur 5b



Figur 5c