

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194634.2

[45]授权公告日 2001年9月26日

[11]授权公告号 CN 1071714C

[22]申请日 1996.6.3
 [21]申请号 96194634.2
 [30]优先权
 [32]1995.6.12 [33]DE [31]19521333.5
 [86]国际申请 PCT/EP96/02399 1996.6.3
 [87]国际公布 WO96/41768 英 1996.12.27
 [85]进入国家阶段日期 1997.12.8
 [73]专利权人 H·C·施塔克公司
 地址 联邦德国戈斯拉
 [72]发明人 M·罗瑟
 [56]参考文献
 FR2051650 1971.4.9 _
 US1800758 1931.4.14 _
 审查员 左嘉勋

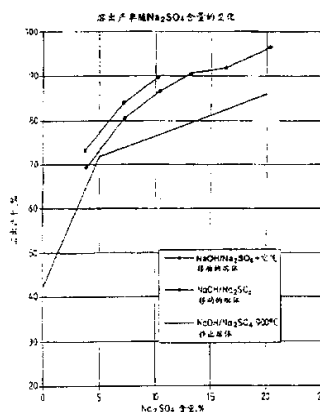
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 钟守期 王景朝

权利要求书1页 说明书3页 附图页数1页

[54]发明名称 制备钨酸钠的方法

[57]摘要

本发明涉及通过在熔盐中氧化硬质金属碎屑和/或重金属碎屑而制备钨酸钠的方法。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 通过在熔盐中氧化硬质金属碎屑和/或重金属碎屑而制备钨酸钠的方法，所述硬质金属碎屑和/或重金属碎屑含有碳化钨或钨金属，并含有下列一种或多种：Co、TiC、TaC、Fe、Ni 和 Cu，其特征在
5 于使用由 60~90 重量%NaOH 和 10~40 重量%Na₂SO₄ 组成的熔盐。
2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在在于反应在移动的熔盐中进行。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在在于反应在间歇操作、直
10 接加热的回转炉中进行。
4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在在于向熔化物中鼓入空气。
5. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在在于反应在 800~1100℃
温度进行。
6. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在在于使用过量 5~20 重量
15 %的碱金属组分进行反应。

说明书

制备钨酸钠的方法

5 本发明涉及通过在熔盐中氧化硬质金属碎屑和/或重金属碎屑制备钨酸钠的方法。

在为数众多的专利出版物中描述了加工硬质金属碎屑 (WC - Co 或 WC - Co - TaC - TiC) 和重金属碎屑 (W - Cu - Ni - Fe) 的方法。已知的方法包括在高温下氧化硬质金属碎屑 (US - A 3 887 680)、用液态锌处理 (US - A 3 595 484) 或阳极溶解粘合剂 (AT 10 - A 380 495)。这些方法要么就是设备昂贵, 要么就是仅适合某种类型的碎屑。

而且, 硬质金属在熔盐中的反应在工业上是重要的。

因此, US - A 4 603 043 描述了在由 NaNO_3 和 NaOH 组成的熔盐中, 在温度为 $500 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 加工含 W 物料。在此, 为了更好地控制 15 反应, 首先将 NaOH 和含 W 组分加热至 $560 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。而后, 在 $2 \sim 3$ 小时内加入作为氧化剂所需的 NaNO_3 。

根据 DE - A 314 495, 硬质金属碎屑的加工同样也在碱金属氢氧化物/碱金属硝酸盐的熔化物, 即由 $40 \sim 80 \%$ 碱金属硝酸盐和 $20 \sim 60 \%$ 碱金属氢氧化物的熔盐中进行。为了降低熔点, 加入 5% NaCl 。熔融温 20 度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 。而后, 将熔化物倾入水中。

DD - A 207 932 描述了在纯硝酸钠熔化物或纯亚硝酸钠熔化物中加工硬质金属碎屑。在此, 碱金属组分超出化学计量 $10 \sim 15 \%$, 并且熔融温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。将反应的熔化物先冷却至室温, 然后溶解于水中。

根据 IN - A 157 146, 采用由碱金属氢氧化物, 优选 KOH 或 NaOH 25 和作为氧化剂的碱金属硝酸盐, 优选 KNO_3 或 NaNO_3 组成的熔盐加工硬质金属碎屑。熔融温度为 $350 \sim 460 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在这种情况下, 已经确定在 $400 \sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$ 钨产率为 $90 \sim 94 \%$ 。在 $440 \sim 460 \text{ }^\circ\text{C}$ 钨的产率可增至 99% 。在这种情况下, 反应只能很困难地控制。此外, 发生氮氧化物的释放。

在硝酸盐和/或亚硝酸盐介质所有反应中, 其缺点是高度放热反应难以控制。因而, 就工业安全而言, 认为整个反应是成问题的。此外, 还 30 常不可控制地释放出含氮气体。当紧接着进行溶剂萃取时, 包含于钨酸钠溶液和过滤残渣中的亚硝酸盐和硝酸盐使得处理起来相当困难。

因此，本发明的目的是提供加工硬质金属碎屑和重金属块碎屑的方法，该方法不具上述缺点。

根据本发明，此目的通过在由 NaOH 和 Na₂SO₄ 组成的熔盐中氧化具有不同组成的含钨碎屑来进行加工而实现。

5 因此，本发明提供通过在熔盐中氧化硬质金属碎屑和重金属碎屑而制备钨酸钠的方法，其特征在于使用由 60 ~ 90 % (重量) NaOH 和 10 ~ 40 % (重量) Na₂SO₄ 组成的熔盐。

反应优选在移动的熔化物中进行，特别优选在间歇操作、直接加热的回转炉中进行。作为抗应力的保护件，回转炉应用耐火材料做衬里。
10 氧化反应有利地通过向熔化物中鼓空气而进行。技术上效率高的是使反应在温度为 800 ~ 1100 °C 进行。当使用过量 5 ~ 20 % (重量) 的碱金属组分进行反应时，得到特别优异的溶出 (digestion) 数据。

以下进一步解释本发明方法，但不限制本发明。

在熔化物液化后，停止能量供给，反应在鼓入空气和炉子旋转下进
15 行 4 ~ 8 小时。在此过程中，钨组分从含 W 物料中直接进入钨酸钠。

不需要额外的能量供给，仅通过鼓入空气的体积即可控制反应。反应结束后，Na₂WO₄ 熔化物通过特定的加料斗直接转移到水中。钨酸钠立即溶解，通过常规方法可将其加工成碳化钨粉末。

存在于物料中的其它组分，如 Co、TiC、TaC 或 Fe、Ni、Cu 残
20 留在残留物中，同样也可通过已知方法加工。

本发明方法的优点是，反应在 NaOH/Na₂SO₄ 熔化物中轻度放热。整个反应可通入鼓入空气而有效地控制，也就是说不存在有关工业安全的问题。

另一优点是，所用的碱金属化合物对有用组分的进一步加工根本没
25 有不利的作用。

而且，在该反应过程中没有发生反应气不可控制的释放。

以下将通过实施例解释本发明，无任何有意地限制。

实施例 1

30 将 1000kg 84 % WC、9 % Co、4 % TaC、3 % TiC 组成的硬质金属块碎屑与 400kg NaOH 和 150kg Na₂SO₄ 一起投入用耐火材料做衬里的间歇操作回转炉中，加热至约 900 °C。6 小时后结束反应，将熔化物转移至 5m³ 水中浸提。过滤后，Co、Ti 和 Ta 组分残留在残渣中，而钨以

钨酸钠形式流入滤液，利用常规方法将其加工成仲钨酸铵。

W 的溶出产率为 86.3 %。

实施例 2

过程如实施例 1 所述。

- 5 此外，在溶液中 6 小时的反应过程中，鼓入 60 立方米/小时的空气通过熔化物。如实施例 1 所述进行加工。

溶出产率为 89.5 %。

实施例 3

- 10 如实施例 1 所述使 1000kg 硬质金属块碎屑与 400kg NaOH 和 250kg Na₂SO₄ 一起熔融并进行加工。

W 的溶出产率为 91.5 %。

实施例 4

如实施例 1 一样使 1000kg 硬质金属块碎屑与 400kg NaOH 和 150kg Na₂SO₄ 一起进行溶解和处理，但不转动熔化物。

- 15 W 溶出产率为 75.1 %。

各实施例中选择的各种熔化物参数和溶出产率随 Na₂SO₄ 含量的变化如图 1 所示。

说明书附图

溶出产率随 Na_2SO_4 含量的变化

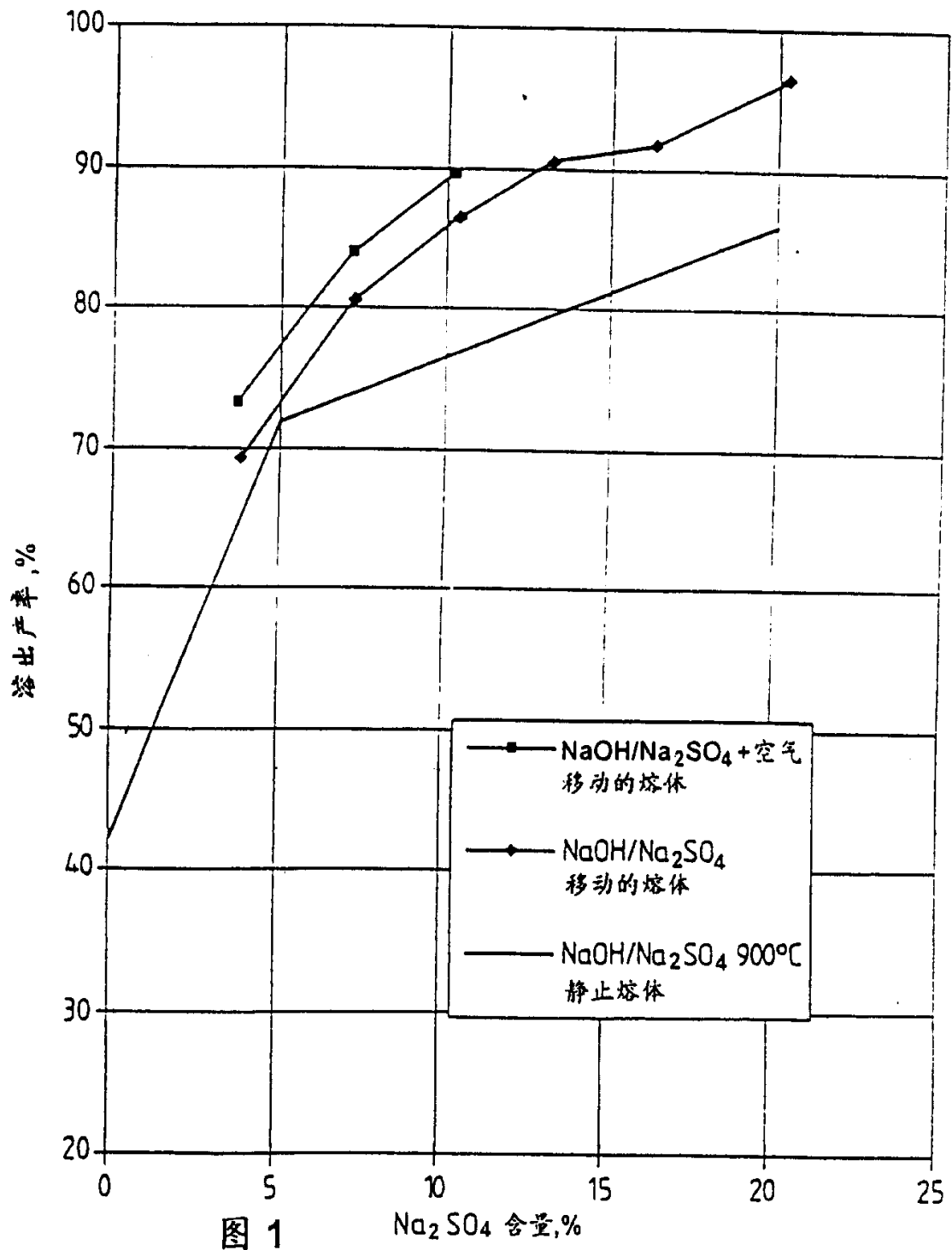


图 1