



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 98 01918
(22) A bejelentés napja: 1996. 06. 03.
(30) Elsőbbségi adatok:
195 21 333.5 1995. 06. 12. DE
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 96/02399
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 96/41768

(40) A közzététel napja: 1998. 11. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2001. 11. 28.

(11) Lajstromszám:

220 255 B

(51) Int. Cl.⁷

C 01 G 41/00

(72) Feltaláló:

Lohse, Michael, Goslar (DE)

(73) Szabadalmas:

H.C. Starck GmbH und Co. KG, Goslar (DE)

(74) Képviselő:

Vállas Györgyné dr., DANUBIA Szabadalmi
és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54)

Eljárás nátrium-volframát előállítására

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás nátrium-volframát előállítására keményfém- és/vagy nehézfémhulladékok sóoldékban végzett oxidáló reagáltatása útján. Az eljárásra

jellemző, hogy 60–90 tömeg% nátrium-hidroxidból és 10–40 tömeg% nátrium-szulfátból álló sóoldadékot alkalmaznak.

A találmány tárgya eljárás nátrium-volframát előállítására keményfém- és/vagy nehézfémhulladékok sóoldékban végzett oxidáló reagáltatása útján.

Keményfém- (WC-Co, illetve WC-Co-TaC-TiC), illetve nehézfémhulladékok (W-Cu-Ni-Fe) feldolgozására kidolgozott eljárásokat számos szabadalmi leírás ismertet. Ismert egyebek között a keményfémhulladékok magasabb hőmérsékleten végzett oxidálása (US-A 3 887 680), folyékony horgannyal végzett kezelése (US-A 3 595 484) vagy a kötőanyag anódos kioldása (AT-A 380 495). Ezek az eljárások vagy nagy berendezési felszereltséget igényelnek, vagy csupán egy-egy hulladékfajta esetén alkalmazhatók.

Ipari mértékben inkább a keményfémhulladék sóoldékban végzett reagáltatása a jellemző.

A 4 603 043 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás W-tartalmú anyagok feldolgozását írja le NaNO_3 és NaOH keverékének 500–700 °C-os oldékában. A reakció jobb ellenőrzése érdekében először a nátrium-hidroxidot és a W-tartalmú komponenst melegítik 560–600 °C-ra, majd utána 2-3 óra alatt adagolják az oxidálószerként szükséges nátrium-nitrátot.

A DE-A 314 495 szerint a keményfémhulladékot szintén alkálifém-hidroxid/alkálifém-nitrát oldékban dolgozzák fel. Az oldadék 40–80 tömeg% alkálifém-nitrátot és 20–60 tömeg% alkálifém-hidroxidot tartalmaz. Az oldadáspont csökkentése érdekében 5 tömeg% nátrium-kloridot is adagolnak. Az oldadáspont 550 °C. Az oldadékot vízbe öntik.

A DD-A 207 932 szerint a keményfémhulladékot tiszta nátrium-nitrát-, illetve nátrium-nitrit-oldékban dolgozzák fel. Az alkálifém-komponens sztöchiometriai feleslege 10–15 tömeg%, az oldadék hőmérséklete 900 °C. Az elreagált oldadékot szobahőmérsékletre hűtik, utána vízben oldják.

Az IN-A 157 146 szerint alkálifém-hidroxidot, előnyösen kálium-hidroxidot vagy nátrium-hidroxidot, valamint oxidálószerként alkálifém-nitrátot, előnyösen kálium-nitrátot vagy nátrium-nitrátot tartalmazó sóoldékot használnak keményfémhulladékok feldolgozására. Az oldadék hőmérséklete 350–460 °C. Megállapították, hogy 440–460 °C-on a volfrámothozam 99%-ra fokozható. Ezen a hőfokon a reakció már nehezen kézben tartható, és nitrogén-oxidok keletkeznek.

A nitrátokban vagy nitritekben végzett reagáltatás hátránya, hogy az erősen exoterm reakció nehezen kézben tartható, az egész reagáltatás biztonságtechnikai szempontból rizikót jelent. Emellett nem ellenőrizhető módon nitrogén-oxidok keletkeznek. A nátrium-volframát-oldat nitrát- és nitrit-maradékot tartalmaz, ami a feldolgozást – különösen, ha a következő lépés oldószeres extrahálás – nagyon megnehezíti.

A jelen találmány feladata olyan eljárás kidolgozása volt keményfém- és nehézfémhulladék feldolgozására, mely eljárás az ismert eljárások hátrányaitól mentes.

A fenti feladatot azzal oldottuk meg, hogy a különböző összetételű volfrámtartalmú hulladékokat nátrium-hidroxidból és nátrium-szulfátból álló sóoldékban oxidálva feldolgozzuk.

A találmány tárgya tehát eljárás nátrium-volframát előállítására keményfém- és/vagy nehézfémhulladék sóoldékban végzett oxidáló reagáltatása útján. Az eljárásra jellemző, hogy 60–90 tömeg% nátrium-hidroxidot és 10–40 tömeg% nátrium-szulfátot tartalmazó sóoldékot alkalmazunk.

A reagáltatást előnyösen mozgatott oldékban, különösen előnyösen szakaszosan üzemeltetett, közvetlenül fűtött forgókemencében végezzük. A forgókemence koptatás elleni belső bélése előnyösen valami tűzálló massa. Az oxidálás előnyösen az oldékba fűtatott levegővel történik. A reagáltatás hőmérséklete előnyösen 800 °C és 1100 °C közötti. Különösen jó feltárást akkor érünk el, ha az alkálifém-komponensek 5–20 tömeg%-os feleslegben vannak jelen.

Az alábbiakban a találmány szerinti eljárást részletesebben ismertetjük a korlátozás minden szándéka nélkül.

Miután az oldadék folyékonnyá vált, az energiaköltséget megszüntetjük, és a kemencét forgatva, levegőt befűtve 4–8 órán keresztül folytatjuk a reagáltatást. A W-tartalmú hulladék volfrámtartalma közvetlenül átalakul nátrium-volframáttá.

További energiaköltségre nincs szükség, a reakció ki zárólag a befűtött levegővel szabályozható. A reakció befejeztével az Na_2O_4 -oldékot különleges tölcseréken keresztül közvetlenül vízbe juttatjuk. A nátrium-volframát azonnal feloldódik, és a szokásos eljárások szerint dolgozható fel volfrámkarbidporrá.

A kiindulási anyag további komponensei, így Co, TiC, TaC, illetve Fe, Ni, Cu a maradékban maradnak, és szintén ismert eljárásokkal nyerhetők ki.

A találmány szerinti eljárás egyik előnye, hogy az $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -oldadék reakciója gyengén exoterm. A levegő befűtésével az egész reakció jól szabályozható, azaz biztonságtechnikai szempontból problémamentes.

További előny, hogy az alkalmazott alkálifém-komponensek a kinyerni kívánt értékes komponensek további feldolgozására negatív befolyást nem gyakorolnak.

Végül a találmány szerinti reagáltatás során nem szabadulnak fel mérgező gázok.

Az alábbiakban a találmány szerinti eljárást példák- kal illusztráljuk, mely példák nem tekinthetők korlátozásnak.

1. példa

1000 kg darabos keményfémhulladékot, amelynek összetétele 84% WC, 9% Co, 4% TaC, 3% TiC, 400 kg nátrium-hidroxiddal és 150 kg nátrium-szulfáttal együtt tűzálló masszával bélelt, szakaszosan üzemeltetett forgókemencébe juttatunk, és a betétet körülbelül 900 °C-ra melegítjük. Hatórás reagáltatás után az oldadékot mintegy 5 m³ vízbe engedjük és ott kilúgozzuk. Szűrés után a Co-, Ti-, Ta-komponensek a maradékban vannak, míg a volfrám nátrium-volframát alakjában a szűrletbe ment át. A szűrletet ismert módon ammónium-paravolframáttá dolgozzuk fel.

A volfrám feltárási hozama 86,3%.

2. példa

Az 1. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy a hatórás olvadékreakció alatt óránként 60 m^3 levegőt fúvatunk az olvadékon keresztül. A feldolgozás az 1. példa szerint történik.

A feltárás hozama 89,5%.

3. példa

1000 kg darabos keményfémhulladékot 400 kg nátrium-hidroxiddal és 250 kg nátrium-szulfáttal együtt az 1. példában leírtak szerint olvasztjuk és feldolgozzuk.

A volfrám feltárási hozama 91,5%.

4. példa

100 kg darabos keményfémhulladékot 400 kg nátrium-hidroxiddal és 150 kg nátrium-szulfáttal együtt az 1. példa szerint dolgozunk fel azzal az eltéréssel, hogy az olvadékot nem mozgatjuk.

A volfrám feltárási hozama 75,1%.

A megválasztott olvadékparamétereket, valamint a feltárás hozamát az Na_2SO_4 -tartalom függvényében az 1. ábra szemlélteti.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás nátrium-volframát előállítására keményfém- és/vagy nehézfémhulladék sóolvadékban végzett oxidáló reagáltatása útján, *azzal jellemezve*, hogy 60–90 tömeg% nátrium-hidroxidból és 10–40 tömeg% nátrium-szulfátból álló sóolvadékot alkalmazunk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reagáltatást mozgatott olvadékban végezzük.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reagáltatást szakaszosan üzemeltetett, közvetlenül fűtött forgókemencében végezzük.
4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy levegőt fúvatunk az olvadékba.
5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reagáltatást 800°C és 1100°C közötti hőmérsékleten végezzük.
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alkálifém-komponenseket 5–20 tömeg%-os feleslegben alkalmazzuk.

A feltárás hozama az Na_2SO_4 -tartalom függvényében

