

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48426

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03. I. 1963 (P 100 455)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. VII. 1964

Kl. ~~12~~ II 10

12m, 41/00

MKP C 01 g

41/00

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku

i

Michał Karczyński, Warszawa (Polska)

Właściciel patentu:

Sposób otrzymywania spieku wolframowego

1

Przy produkcji związków wolframu o wysokiej czystości np. parawolframianu amonu jednym z podstawowych procesów jest przeprowadzenie nierozpuszczalnych w wodzie związków wolframu w postać rozpuszczalną, najczęściej w wolframian sodowy, aby następnie przy dalszej przeróbce drogą ługowania oddzielić wolfram od towarzyszącego złoza i przerabiać ług wolframowy znanymi metodami chemicznymi na produkty o żądanej czystości. Znane są z literatury patentowej i technicznej liczne sposoby otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie związków wolframu, zależne głównie od rodzaju substancji wyjściowych. Np. dla rudy wolframowej z przewagą szelitu najczęściej stosuje się ługowanie rudy stężonym roztworem gorącego wodorotlenku sodowego pod zwiększonym ciśnieniem, natomiast dla rudy, której podstawowym składnikiem jest minerał wolframid stosuje się spiekanie z sodą. Odpady metalicznego wolframu względnie złomu węglików spiekanych, których podstawowym składnikiem jest węgiel wolframu rozтворя się azotynem sodowym w temperaturze jasnego żaru. Zasadniczym składnikiem otrzymanego stopu jest wolframian sodowy oraz tlenki metali towarzyszących np. kobaltu, tytanu, tantal, niobu, wanadu. Oprócz tego stop zawiera pewne ilości nieprzereagowanego azotynu sodowego, oraz tlenku sodowego, powstałego jako

2

sodowy, które utrudniają dalszą przeróbkę stopu ze względu na konieczność usuwania tych domieszek np. przez neutralizację kwasem solnym ługu wolframowego, otrzymanego z ługowania stopu gorącą wodą.

Stwierdzono, że stop z węglików spiekanych dodawany do mieszaniny innych odpadów wolframowych i poddawany spiekaniu w temperaturze około 800°C w piecu obrotowym można przerabiać bez potrzeby neutralizacji nadmiaru alkaliczności i rozkładu nadmiaru azotynu sodowego jeżeli spiekaniu podda się mieszaninę rozdrobnionego stopu z odpadów metalicznego wolframu względnie stopu ze złomu węglików spiekanych, tlenków uzyskanych drogą utleniania np. na powietrzu mieszanek odpadowych powstałych przy formowaniu i wstępnej obróbce detali z węglików spiekanych, wysuszonej pozostałości po wylugowaniu wolframu ze stopu oraz bezwodnego węgla sodowego i azotanu sodowego.

Trójtlenek wolframu oraz resztki nieutlenionego węgla wolframu reagują w czasie spiekania z tlenkiem sodu i azotynem sodu dając wolframian sodowy. Reagują również resztki detali z węglików spiekanych, które uprzednio uległy rozdrobnieniu razem ze stopem i wskutek rozwinięcia powierzchni mają korzystne warunki dla przebiegu reakcji z azotynem sodowym. Udział utlenionej mieszaniny zależy jest od zawartego w niej trójtlenku wolframu (WO_3). Przykładowo

mieszanina zawierająca 85% wagowych WO_3 likwiduje całkowicie szkodliwe w dalszej przeróbce składniki stopu jeśli jej udział w nadawie do pieca stanowi 23% wagowych.

Dodatek bezwodnego węglanu sodowego umożliwia, przereagowanie tlenków wolframu będących w nadmiarze w stosunku do alkaliów zawartych w stopie. Dodatek azotanu sodowego wpływa korzystnie zarówno na przebieg spiekania związków powodując spulchnianie stopu, gazowymi produktami rozkładu oraz dostarczając tlen niezbędny w procesie spiekania. Dodatek pozostałości po wyługowaniu wolframu ze stopu umożliwia prowadzenie procesu z odpowiednią wydajnością technologiczną i wydajnością pieca, ponieważ jest regulatorem odpowiedniej konsystencji spieku w końcowej fazie spiekania.

Sposób według wynalazku polega na rozdrabnianiu stopu wolframowego uzyskanego ze stapiania złomu węglików spiekanych różnego pochodzenia w młynie kulowym, a następnie mieszanin w tym młynie rozdrabnianego stopu z utlenioną mieszaniną odpadową, z wysuszonymi szlamami uzyskanymi jako pozostałość po wyługowaniu stopu z bezwodnym węglanem sodowym oraz azotanem sodowym.

Uzyskana w ten sposób mieszanina korzystnie o składzie 45 — 46% stopu z metalicznych odpadów wolframu lub złomu z węglików spiekanych, 23 — 29% mieszaniny odpadowej utlenionej, 18 — 23% wysuszonych szlamów po wyługowaniu spieku wolframowego, 4—5% bezwodnego węglanu sodowego technicznego, 3 — 4% azotanu sodowego technicznego stanowi nadawę do pieca.

Spiekanie przeprowadza się w piecu obrotowym nagrzanym do temperatury czerwonego żaru, dozując materiał spiekany w sposób ciągły. Uzyskany spiek ługuje się gorącą wodą w młynie kulowym, a po dekantacji i przemyciu osadu klarowny ług kieruje się do przeróbki chemicznej na parawolframian amonu znaną metodą, natomiast pozostałość po wyługowaniu wolframu tak zwane szlamy kabałtowe są kierowane do dalszej przeróbki chemicznej na szczawian kobaltu względnie po wysuszeniu zawracane do ponownego spiekania.

Przykład: 500 kg stopu z węglików spiekanych

w kawałkach wrzucono do stalowego młyna kulowego o pojemności 1900 litrów i rozdrabniano przez 4 godziny. Po zatrzymaniu młyna wsypano 250 kg mieszaniny odpadowej utlenionej, 250 kg wysuszonej pozostałości po wyługowaniu spieku, 50 kg węglanu sodowego bezwodnego technicznego, 40 kg azotanu sodowego technicznego i po ponownym uruchomieniu pozostawiono młyn w ruchu przez dwie godziny. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę spiekano w piecu obrotowym w temperaturze około 800°C. Spiekanie trwało około 1 godziny. Całą ilość otrzymanego spieku ługowano w wodzie gorącej w młynie kulowym używając do ługowania 2500 l wody. Ługowanie trwało pół godziny następnie pozostawiono ciecz do dekantacji, trwającej 5 godzin. Po zlewarowaniu klarownego ługu szlam przemywano dwukrotnie wodą zachowując popłuczyny do ługowania następnej szarży.

Z ługu wolframowego otrzymano 450 kg parawolframianu amonu technicznie czystego. Szlam po wysuszeniu przekazano do ponownego spiekania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania spieku wolframowego, znamienny tym, że rozdrobniony stop z odpadów metalicznego wolframu lub złomu węglików spiekanych miesza się z tlenkami uzyskanymi drogą utleniania np. na powietrzu mieszanek odpadowych powstałych przy formowaniu i wstępnym obrabianiu kształtek z węglików spiekanych, ze szlamem pozostałym po wyługowaniu spieku wolframowego oraz bezwodnym węglanem sodowym i z azotanem sodu, a następnie poddaje spiekaniu w temperaturze około 800°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że spiekaniu poddaje się mieszaninę zawierającą 45—46% stopu z metalicznych odpadów wolframu lub złomu węglików spiekanych, 23 — 29% mieszaniny odpadowej utlenionej, 18 — 23% wysuszonych szlamów po wyługowaniu spieku wolframowego, 4 — 5% bezwodnego węglanu sodowego technicznego, 3 — 4% azotanu sodowego technicznego.