



Opublikowano dnia 5 września 1962 r.

Cong 41/00.



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 46005

12 m, 41/00  
Kl. 12-a, 10

Huta Baildon\*)

Przedsiębiorstwo Państwowe Wyodrębnione

Katowice, Polska

### Sposób odzyskiwania wolframu i kobaltu ze złomu węglików spiekanych

Patent trwa od dnia 17 października 1960 r.

Przedmioty od których wymaga się najwyższej twardości, np. ostrza narzędzi do obróbki metali, wykonuje się z węglików spiekanych, których głównym składnikiem jest węgiel wolframu obok innych węglików, a lepszemu łączącemu ziarna węglików jest przeważnie kobalt. Przeróbka złomu mająca na celu odzyskanie cennych składników napotyka trudności związane z chemiczną obojętnością węglików spiekanych. Znane są z literatury patentowej różne sposoby przeróbki złomu węglików spiekanych. Jedne z nich dążą do uwolnienia ziarn w celu ponownego ich zastosowania i polegają na rozpuszczeniu kwasami metalu wiążącego te ziarna. Ponadto znany jest sposób polegający na ekstrakcji kobaltu metalicznym cyn-

klem, co jednak jest dość kłopotliwe ze względu na trudność usuwania śladów cynku z węglików. Inne sposoby dążą do rozkładu węglików w celu zniszczenia struktury spieków. Polegają one na prażeniu złomu w warunkach utleniających, przy czym węgliki przechodzą w tlenki. Znane są dwie drogi dalszej przeróbki po utlenianiu. Jedna polega na redukcji tlenków, a następnie przeprowadzeniu ich w węgliki przez wyprażenie z węglem. Mieszaninę regenerowanych węglików uzupełnia się czystymi składnikami do pożądanego składu i stosuje do produkcji przedmiotów z węglików spiekanych. Przy użyciu węglików regenerowanych trudne jest uzyskanie wyrobów o wymaganych ściśle ustalonych właściwościach. Dlatego w wielu przypadkach można stosować jedynie niewielki dodatek węglików regenerowanych przy wyrobie przedmiotów z węglików spiekanych z surowców, którymi w pierwszym rzędzie są parawolframian amono-

\*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Edmund Bryjak, mgr inż. Michał Karczyński i mgr inż. Bolesław Zacharzewski.

wy i szczawian kobaltowy. Druga droga dalszej przeróbki produktu utlenienia złomu polega na stapianiu go z alkaliami lub solami metali alkalicznych o lotnej reszcie kwasowej, które w procesie stapiania zastępują alkalia, a zwłaszcza z wodorotlenkiem sodowym, węglanem sodowym lub azotynem sodowym. W ten sposób tlenki przeprowadza się w sole metali alkalicznych, które po rozdzieleniu i oczyszczeniu pozwalają na otrzymanie pierwotnych produktów wyjściowych. Ta droga jest w zasadzie znacznie bardziej celowa, jednakże okazuje się zbyt skomplikowana w praktycznym wykonaniu.

Stwierdzono, że złom węglików spiekanych nie poddawany uprzedniemu utlenianiu reaguje z azotynem sodowym. Reakcja jest silnie egzotermiczna i zachodzi w temperaturze jasnego żaru. Węgiel zawarty w węgliku wolframu ulega utlenieniu, a wolfram przechodzi w wolframian sodowy rozpuszczalny w wodzie. Większość pierwiastków zawartych w stopie ulega przy tym utlenianiu na tlenki, które jako nierozpuszczalne w wodzie stanowią szlam po rozpuszczeniu wolframu. Ze szlamu tego można wylugować kobalt, np. kwasem azotowym. Dalsza przeróbka wolframianu sodowego na czysty parawolframian amonowy jest znana jak również znana jest przeróbka azotanu kobaltowego na czysty szczawian kobaltowy. Dzięki temu za pomocą reakcji z azotynem sodowym można przerobić złom węglików spiekanych, uzyskując podstawowe surowce, z których wychodzi się do produkcji tych węglików. Reakcja z azotynem jest trudna do przeprowadzenia ze względu na wymaganą wysoką temperaturę, np. wrzucenie płytki z węglików spiekanych do tygla ze stopionym azotynem ogrzanym do wrzenia nie wystarcza do wywiązania reakcji. Praktyczne wykorzystanie tej reakcji do przeróbki złomu byłoby bardzo trudne bez znalezienia wygodnego środka do zapoczątkowania tej reakcji nie wprowadzającego do układu obcych składników. W poszukiwaniu takiego środka stwierdzono, że proszek odpadowy, który w niewielkiej ilości stanowi odpad przy formowaniu spieków i przy dalszych z nimi manipulacjach przed spiekaniem, a który zawiera te same składniki co spiek, a więc przede wszystkim węgiel wolframu, wchodzi w reakcję z azotynem sodowym znacznie łatwiej i przy znacznie niższej temperaturze. Oczywiście węgliki w postaci proszku zawarte w odpadzie posiadają bardziej rozwiniętą powierzchnię reakcyj-

ną niż te same węgliki po spiekaniu. Ten proszek odpadowy służy według wynalazku do zapoczątkowania reakcji złomu z azotynem.

Sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu złomu węglików spiekanych różnego pochodzenia bez uprzedniej selekcji i bez rozdrabniania do reaktora wyłożonego tworzywem ogniotrwałym, zwężającego się ku dołowi i zaopatrzonego w dolny odpływ. Złom pokrywa się warstwą złożoną z rozdrobnionego azotynu sodowego z dodatkiem proszku odpadowego, otrzymywanego z węglików przed spiekaniem. Tę górną warstwę zwilża się cieczą łatwo palną np. alkoholem i podpala. Po pewnym czasie zaczyna się reakcja w górnej warstwie, która nagrzewa się do jasnego żaru. Żar stopniowo przechodzi w dół i obejmuje całą masę złomu. Azotyn stopiony w górnej warstwie ścieka w głąb reagującej masy i wymaga stopniowego uzupełniania na powierzchni. Przereagowany stop wypływa z reaktora dolnym wylotem do podstawionych panwi. W miarę obniżania się poziomu masy reakcyjnej należy wraz z azotynem dodawać złom. Raz rozpalony reaktor można utrzymywać w pożądanej temperaturze aż do przerobienia całej ilości zebranego złomu. Od sposobu zasilania reaktora zależy temperatura masy reakcyjnej. Można ją podwyższyć dodawaniem azotynu, a zwłaszcza azotynu i proszku lub obniżyć dodawaniem samego złomu. Stop po ochłodzeniu łatwo daje się rozdrabniać bez specjalnych urządzeń mechanicznych. Stop rozbity na kawałki wprowadza się do mieszalnika, w którym ługuje się go gorącą wodą. Po sklarowaniu i dekantacji oraz przemyciu osadu otrzymuje się roztwór wolframianu sodowego, którego dalsza przeróbka jest znana i posiada obszerną literaturę, pozwalającą na łatwe osiągnięcie parawolframianu o dowolnej czystości. Przemyty osad wytrawia się, np. kwasem azotowym. Po odpędzeniu nadmiaru kwasu azotowego, azotan kobaltowy przeprowadza się w szczawian. Również i te zabiegi są znane. Przy tym można odzyskać również i inne składniki węglików spiekanych, jak tantal, tytan, wanad, niob, zawarte w tym osadzie. Przykład. 350 kg złomu węglików spiekanych i 5 kg proszku odpadowego zebranego przy formowaniu kształtek do spiekania przerobiono jak następuje przy użyciu 600 kg azotynu sodowego. Do blaszanego leja z wykładziną szamotową o pojemności 50 l wprowadzono część złomu i pokryto warstwą azotynu sodowego z całą ilością proszku odpado-

wego, po czym całość zwilżono metanolem w ilości około 1 litra i podpalono, powodując w ten sposób rozżarzenie się masy. Dalsze dodawanie składników do rozżarzonej masy reakcyjnej trwało 8 godzin. Otrzymany stop po ostudzeniu wybito z panwi i porozbijano na kawałki przez uderzanie łomem. Całą ilość tego stopu wrzucono do zbiornika z miesza-  
dłem zawierającym 1,5 m<sup>3</sup> wody podgrzanej do temperatury wrzenia. Następnie uruchomiono mieszadło na przeciąg pół godziny, po czym pozostawiono ciecz do ochłodzenia i sklarowania. Czystą ciecz zlewarowano i poddano dalszej przeróbce, a pozostały osad parokrotnie przepłukano w mieszalniku niewielkimi porcjami wody. Popłuczki zachowano do wykorzystania w następnej szarży. Z roztworu otrzymano 300 kg technicznie czystego parawolframu amonowego przez wytrącenie kwasu wolframowego rozpущenie go w wodzie amoniakalnej. Z osadu wyługowano kobalt kwasem azotowym. Po odparowaniu nadmiaru kwasu azotowego rozpущono w wodzie azotan kobaltowy, przesączono, a następnie wytrącono kwasem szczawiowym krystaliczny szczawian kobaltowy, którego ilość po wysuszeniu wyniosła 60 kg. Szczawian ten posiadał właściwości odpowiadające normie dla produktu technicznie czystego.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania wolframu i kobaltu ze złomu węglików spiekanych, znamienny tym, że złom stapia się z azotynem sodowym przy czym w celu zapoczątkowania reakcji dodaje się proszku zawierającego węglík wolframu, otrzymanego jako odpad przy formowaniu kształtek przeznaczonych do spiekania, a otrzymany stop po ochłodzeniu i rozdrobnieniu ługuje gorącą wodą, przy czym do roztworu przechodzi wolframian sodowy, z którego w znany sposób otrzymuje się wolfram, a pozostający osad wytrawia kwasem azotowym w celu otrzymania azotanu kobaltowego, z którego następnie w znany sposób otrzymuje się kobalt.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu zapoczątkowania reakcji masę reakcyjną zwilża się cieczą łatwo palną, zwłaszcza alkoholem i zapalą.

Huta Baildon  
Przedsiębiorstwo Państwowe  
Wyodrębnione

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel  
rzecznik patentowy

