



(19) **DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK**
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 159 882

Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

B1

Int. Cl.⁴

(11) **159 882**

(45) 13.05.87

4(51) **C 22 B 7/00**

(44) 13.04.83

(21) WP C 22 B / 226 990 4

(22) 14.01.81

(71) VEB Kombinat Metallaufbereitung, 4011 Halle, Radeweller Straße 10, DD

(72) Beier, Gerd, Dipl.-Ing.; Bernhardt, Heinz, Dr. rer. nat.; Dam, Hanns, Dipl.-Ök.; Kießling, Hans-Klaus, Dipl.-Ing.; Tomalik, Werner, Dipl.-Ing.; Zimmermann, Axel, DD

(54) **Verfahren zur Rückgewinnung der Kobalt-, Tantal- und Niobbestandteile aus Hartmetallschrotten**

ISSN 0433-6461

3 Seiten



AT EP 2662

(741) Ag 101-79-1814

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Rückgewinnung der Kobalt-, Tantal- und Niobbestandteile aus Hartmetallschrotten durch Alkaliaufschluß und anschließender heißer Laugung **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abkühlung des Schmelzaufschlusses ohne Bewegung des Schmelzgutes erfolgt und verzögert abläuft und der nach dem Auswaschen des Alkaliwolframat verbleibende Rückstand erwärmt und mit handelsüblicher Salzsäure versetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1. **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erwärmung des Rückstandes auf 80°C erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1. **dadurch gekennzeichnet**, daß die verzögerte Abkühlung mindestens 14 Stunden und höchstens 20 Stunden beansprucht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung findet in der Sekundärmetallurgie Anwendung. Im Hartmetallschrott und in Hartmetallrückständen ist neben Wolfram auch Kobalt, Tantal und Niob enthalten. Erfindungsgemäß werden diese Wertmetalle zurückgewonnen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach bisher bekannten Verfahren wurden wolframhaltige Schrotte oder Rückstände mit Alkalinitrat oder Alkalinitrit aufgeschlossen.

Der entstehende Schmelzaufschluß wurde in Wasser gelaugt, wobei Wolfram als Alkaliwolframat in Lösung geht. Das Alkaliwolframat wurde abgefiltert und die Beimengungen und Verunreinigungen, in denen sich auch die Wertmetalle Kobalt, Tantal und Niob befinden, wurden als Schlämme auf Halde verbracht.

Alle Versuche zur Wiedergewinnung dieser Bestandteile scheiterten bisher an der Schwerlöslichkeit der in Oxidform anfallenden Metalle.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat zum Ziel, durch ein einfaches Verfahren mit wenigen Verfahrensstufen und geringem apparativen Aufwand die Rückgewinnung der Wertmetalle Kobalt, Tantal und Niob in metallurgisch oder technisch verwertbare Fraktionen zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Wertmetalle Tantal, Kobalt und Niob, die beim chemischen Aufschluß von Hartmetallschrotten oder -rückständen als unlösliche Verbindungen im Filtrerrückstand verbleiben, nahezu verlustlos wieder in den Metallkreislauf zurückzuführen.

Allen bisher bekannten Verfahren haftet der Mangel an, daß aus Hartmetallschrotten und -rückständen nur Wolfram in der Verbindung als Kalziumwolframat gewonnen wurde.

Es besteht die Aufgabe, aus den verbleibenden Rückständen Kobalt herauszulösen, während Tantal und Niob nach gründlichem Auswaschen und Trocknen als Pentoxide weiterverarbeitet werden können.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zunächst wolframhaltige Schrotte und Rückstände unterschiedlicher Zusammensetzung mit einem Überschuß an Alkalinitrat oder Alkalinitrit aufgeschlossen werden.

Der stöchiometrische Überschuß muß dabei mindestens 10% betragen. In Versuchen wurde ermittelt, daß ein Überschuß von 18% der theoretisch notwendigen Menge die besten Ergebnisse in den weiteren Verfahrensstufen nach sich zieht. Ein Überschuß größer als 20% bringt zwar die gleichen Ergebnisse, verteuert jedoch das Verfahren.

Durch den Überschuß wird erreicht, daß Kobalt, Tantal und Niob oxidieren.

Der chemische Aufschluß des Hartmetallschrotts verläuft in einem stark exothermen Vorgang, wobei sich die Schmelze auf etwa 900°C erhitzt.

Danach wird der Schmelzaufschluß auf eine Temperatur zwischen 10°C und 25°C abgekühlt. Die Abkühlung muß verzögert verlaufen, sollte etwa 11 bis 20 Stunden in Anspruch nehmen und ohne Bewegung des Schmelzgutes erfolgen.

Diese langsame ruhende Abkühlung bewirkt eine Gefügeveränderung des Kobaltoxides, was zur Folge hat, daß überraschenderweise Kobaltoxid in Salzsäure leicht löslich wird.

Dadurch ist eine spätere Trennung von Kobalt gegenüber Tantal und Niob möglich, weil die Oxide dieser Metalle in Salzsäure unlöslich sind.

Aus der so gewonnenen Schmelze wird mit heißem Wasser das entstandene Natriumwolframat ausgewaschen, während die Wertmetalle Tantal, Kobalt, Niob als Oxide im Rückstand verbleiben.

Der durch den erfindungsgemäß durchgeführten Schmelz- und Abkühlungsprozeß gewonnene Rückstand wird auf etwa 80°C in einem Rührkessel erwärmt und mit konzentrierter handelsüblicher Salzsäure versetzt.

Dabei geht das Kobaltoxid als Kobaltchlorid in Lösung, während Tantal und Niob als weiße Pentoxide unlöslich bleiben.

Die Kobaltchloridlösung wird abgefiltert und das im Schrott mit eingebrachte Eisen durch Auspuffern mit Ammoniakwasser auf pH 4,5 quantitativ als Eisenhydroxid bei einer Temperatur über 80°C ausgefällt und abgetrennt.

In bekannter Weise wird nun der Kobaltchloridlösung Oxalsäure zugesetzt und das Kobalt als Kobaltoxalat gefällt. Nach dem Waschen, Trocknen und Verglühen entsteht ein reines Kobaltschwarzoxid mit 71% Co-Inhalt.

Die Pentoxide des Tantals und des Niobs werden säure- und alkalifrei gewaschen, getrocknet, feinstvermahlen und ohne weitere Verarbeitungsstufen direkt zur Karborierung eingesetzt, wobei Tantal- und Niobcarbid entstehen.

Ausführungsbeispiel

Hartmetallschrotte und -rückstände werden mit Natriumnitrit aufgeschlossen. Das Natriumnitrit wird mit gesteuertem stufenweisen Überschuß von insgesamt 18% in einer Schmelzpfanne mit dem Schrott zur Reaktion gebracht. Bei dem exothermen Vorgang erhöht sich die Temperatur des Schmelzaufschlusses auf etwa 900°C.

Der Schmelzaufschluß wird ohne Bewegung in einem Zeitraum von 15 Stunden auf etwa 20°C abgekühlt.

Aus der abgekühlten Schmelze wird mit heißem Wasser das entstandene Natriumwolframat ausgelaugt und abgefiltert.

Der Filtrückstand wird auf 80°C erwärmt und mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß versetzt. Das Kobaltoxid geht als Kobaltchlorid in Lösung und wird abgefiltert.

Das mit eingebrachte Eisen wird aus der Kobaltchloridlösung durch Abpuffern mit Ammoniakwasser auf pH 4,5 quantitativ als Eisenhydroxid bei mindestens 80°C ausgefällt und abgetrennt. Durch den Zusatz von Oxalsäure zur Kobaltchloridlösung und pH-Einstellung wird das Kobalt quantitativ als Kobaltoxalat gefüllt, aus dem in bekannter Weise nach dem Waschen und Trocknen durch Verglühen Kobaltschwarzoxid mit 71 % Co-Inhalt hergestellt wird.

Die gewonnenen Pentoxide des Tantals und des Niobs werden säure- und alkalifrei gewaschen, getrocknet und feinstvermahlen und können direkt in der Industrie eingesetzt werden.