



溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法

CN 102649586 A

摘要

本发明涉及溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法。溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法包括：将仲钨酸铵和/或氧化钨与氨水混合，以便得到混合物；以及将所得到的混合物进行搅拌并升温，以便彻底溶解仲钨酸铵和/或氧化钨，得到含有钨酸铵的溶液。通过采用上述方法，可以低成本地回收钨冶炼过程中产生的不合格产品，为钨冶炼新技术、新产品的研究开发提供了基础，并且工艺流程短、效率高、设备和操作都很简单。

说明

溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法

技术领域

本发明涉及化工领域，具体而言，涉及一种溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法。

背景技术

钨在冶炼生产过程中会产生仲钨酸铵废料、氧化钨废料，以及钨粉、碳化钨和钨的硬质合金废料等不合格品。目前，一些厂家为了降低成本，提高钨冶炼回收率，在钨制品加工过程中加入不合格产品作为晶种，虽然可以处理掉不合格产品同时不增加成本，但是掺杂后的产品用于生产钨粉、碳化钨和钨的硬质合金会影响后序产品的品质；还有一些厂家直接用强碱溶解不合格产品，使之变成钨酸钠溶液返回生产仲钨酸铵，但这种方法成本极高。因此，目前溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的手段仍有待改进。

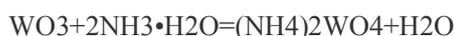
发明内容

本发明 G 在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明的一目的在于提出一种能够有效溶解仲钨酸铵和/或氧化钨的方法。

在本发明的一方面，本发明提出了一种能够有效溶解仲钨酸铵和/或氧化钨(WO₃，有时也称为三氧化钨)的方法。根据本发明的实施例，该方法包括：使仲钨酸铵和/或氧化钨与氨水混合，以便得到混合物；以及将所得到的混合物进行搅拌并升温，以便溶解仲钨酸铵和/或氧化钨，得到含有钨酸铵的溶液。发明人惊奇地发现通过将仲钨酸铵和/或氧化钨与氨水混合，并且进行搅拌加热，可以有效地使得仲钨酸铵和/或氧化钨与氨水发生反应，生成钨酸铵。其中，氨水溶解仲钨酸铵的反应方程式为：



氨水溶解氧化钨的反应方程式为：



由此，可以有效地将仲钨酸铵和/或氧化钨溶解于氨水中，得到含有钨酸铵的溶液。由此，根据本发明实施例的方法，不但可以低成本地回收钨冶炼过程中产生的不合格产品，为钨冶炼新技术、新产品的研究开发提供了基础，并且工艺流程短、效率高、设备和操作简单。



通過採用根據本發明的實施例的上述方法，可以溶解仲鎢酸銨、氧化鎢或仲鎢酸銨與氧化鎢的混合物中的至少一種。根據本發明的實施例，可以溶解的氧化鎢種類並不受特別限制。根據本發明的實施例，氧化鎢可以來源於黃色氧化鎢、紫色氧化鎢、藍色氧化鎢以及被氧化後的鎢粉、碳化鎢和鎢的硬質合金中的至少一種。根據本發明的實施例，可以溶解的仲鎢酸銨廢料並不受特別限制，仲鎢酸銨廢料可以是來自于仲鎢酸銨生產工藝過程中所產生的清槽料、篩上物和地面髒化料中的至少一種。在本文中所使用的術語“清槽料”指的是蒸發結晶後期冷卻過程中結晶母液自然析出的細小晶體。在本文中所使用的術語“篩上物”指的是仲鎢酸銨烘乾後過小於 100 目的標準篩而產生的粗顆粒產品。在本文中所使用的術語“地面髒化料”指的是在物料運輸過程中掉到地面上的產品。清槽料、篩上物和髒化料主要成分都是仲鎢酸銨。根據本發明的實施例，可以溶解的氧化鎢廢料並不受特別限制，氧化鎢廢料可以是來自于仲鎢酸銨生產工藝過程中所產生的爐頭粉和地面髒化料中的至少一種。在本文中所使用的術語“爐頭粉”指的是仲鎢酸銨煅燒生成氧化鎢過程中產生的細小產品。在本文中所使用的術語“地面髒化料”指的是氧化鎢物料轉移過程中產生的地面料。由此，不但可以處理仲鎢酸銨和氧化鎢廢料，還可以處理經氧化後的鎢粉、碳化鎢以及鎢的硬質合金生產廢料，從而進一步提高回收率，具有巨大的工業價值，並實現了鎢冶煉不合格品的清潔生產，可以使鎢冶煉生產現場更好管理，更加清潔，此外，可以降低不合格品回收成本，減少能耗。

根據本發明的實施例，用於溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢的氨水的濃度並不受特別限制，可以為至少 5 重量%。根據本發明的實施例，用於溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢的氨水的用量也不受特別限制，可以為理論量的至少 1.2 倍。在本文中所使用的術語“理論量”的含義是，按照化學方程式所計算得到的氨水使用量，例如，溶解 IOOG 仲鎢酸銨需要氨水 15.6G，溶解 IOOG 氧化鎢需要氨水 30.2G。根據本發明的實施例，國標“0”級品氧化鎢或仲鎢酸銨 IOOG 在 100 攝氏度溫度和 450RPM 攪拌速度下與氨水反應 3 小時，隨著溶解仲鎢酸銨或氧化鎢的氨水理論量倍數的增加，仲鎢酸銨或溶解率不斷提高，例如溶解仲鎢酸銨或氧化鎢的氨水理論量倍數由 1.0 倍增大到 2.0 倍時，仲鎢酸銨溶解率由 63.73% 提高到 96.45%，氧化鎢溶解率由 76.22% 提高到 100%，而繼續增大理論量倍數，仲鎢酸銨溶解率基本不變，因此優選氨水理論用量的 2.0 倍。例如，溶解 IOOG 仲鎢酸銨或者氧化鎢所用 2.0 倍理論量氨水分別為 31.2G 和 60.4G。

根據本發明的實施例，在溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢的過程中，攪拌速度並不受特別限制，可以為至少 200RPM。根據本發明的實施例，在溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢的過程中，國標“0”級品氧化鎢或仲鎢酸銨 IOOG 在 100 攝氏度溫度下與 10 重量%、2.0 倍理論量氨水。例如，針對氧化鎢或仲鎢酸銨 100G，分別使用氨水的量為：604G 和 312G，反應 3 小時，隨著攪拌速度的增大，仲鎢酸銨和/或氧化鎢的溶解率不斷提高，例如攪拌速度由 250RPM 升高到 450RPM 時，仲鎢酸銨的溶解率由 69.13% 提高到 96.62%，氧化鎢溶解率由 87.35% 提高到 100%，而繼續增大攪拌速度，仲鎢酸銨的溶解率基本不變，因此優選 450RPM 的攪拌速度對所述混合物進行攪拌。

根據本發明的實施例，在溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢的過程中，反應溫度並不受特別限制，可以是 4(T140 攝氏度)。根據本發明的實施例，在溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢的過程中，國標“0”級品氧化鎢或仲鎢酸銨 IOOG 與 10 重量%、2.0 倍理論量氨水在 450RPM 攪拌速



度下反應 3 小時，隨著反應溫度的提高，仲鎢酸銨的溶解率不斷提高，例如當反應溫度升高到 140 攝氏度時，仲鎢酸銨的溶解率為 100%，因此優選 140 攝氏度為氨水溶解仲鎢酸銨的反應溫度；而當反應溫度升高到 100 攝氏度時，氧化鎢已經被完全溶解，繼續升溫雖然同樣可以完全溶解氧化鎢，但是能耗增大，因此優選 100 攝氏度為氨水溶解氧化鎢的反應溫度。

根據本發明的實施例，在溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢的過程中，反應時間並不受特別限制，可以是 0.5~4 小時。根據本發明的實施例，在溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢的過程中，國標“0”級品氧化鎢或仲鎢酸銨 IOOG 在 100 攝氏度溫度和 450RPM 攪拌速度下與 10 重量%、2.0 倍理論量氨水反應(例如，針對氧化鎢或仲鎢酸銨 100G，分別使用氨水的量為：604G 和 312G)，隨著反應溫度的延長，仲鎢酸銨或氧化鎢的溶解率不斷提高，例如反應時間由 60MIN 延長到 180MIN 時，仲鎢酸銨溶解率由 64.52%提高到 96.45%，氧化鎢的溶解率由 89.76%提高到 100%，而繼續延長反應時間，仲鎢酸銨的溶解率基本不變，因此優選反應時間為 180MIN。由此可見，利用本發明的方法，工藝流程短，效率高，操作簡單。

根據本發明的實施例，進行溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢反應的容器的類型也不受特別限制，可以是本領域中已知的任何可以用於進行溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢反應的容器。根據本發明的一個實施例，進行溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢反應的反應器可以是密閉反應釜。根據本發明的實施例，溶解反應完成後進一步包括對所述含有鎢酸銨的溶液進行過濾，由此可以將部分未溶解的產品用於再次氨水溶解，從而達到徹底溶解，另外，可以將部分不能溶解雜質過濾分離，從而得到更純淨的鎢酸銨溶液。

由此，根據本發明的實施例，本發明提出了一種新穎的溶解仲鎢酸銨和/或氧化鎢的方法，該方法至少具有下列優點之一：

- 1、根據本發明實施例採用的低溫低壓氨水徹底溶解仲鎢酸銨和氧化鎢的方法，可以一步制取濃鎢酸銨溶液，工藝流程短、效率高、設備和操作都很簡單。
- 2、根據本發明實施例採用的低溫低壓氨水徹底溶解仲鎢酸銨和氧化鎢的方法，可以應用於處理仲鎢酸銨或者氧化鎢的不合格產品，成本低，回收率高，具有巨大的工業價值，生產上可立即投入使用，實現了鎢冶煉不合格品的清潔生產。
- 3、根據本發明實施例採用的低溫低壓氨水徹底溶解仲鎢酸銨和氧化鎢的方法，對於處理仲鎢酸銨或者氧化鎢的不合格產品，與強鹼溶解技術相比，不但流程短，而且成本明顯降低；與摻雜技術(即摻雜不合格產品)相比，品質穩定性更好，且有助於提高企業形象。
- 4、根據本發明實施例採用的低溫低壓氨水徹底溶解仲鎢酸銨和氧化鎢的方法，適應性強，不但可以處理仲鎢酸銨和氧化鎢廢料，而且還可以處理經氧化後的鎢粉、碳化鎢以及鎢的硬質合金生產廢料。
- 5、根據本發明實施例採用的低溫低壓氨水徹底溶解仲鎢酸銨和氧化鎢的方法，為鎢冶煉新技術、新產品的開發提供了基礎，特別是鎢精礦一步制取氧化鎢，再通過氨溶並蒸發結



晶生產仲鎢酸銨的鎢冶煉技術；以及氨溶國標“0”仲鎢酸銨和氧化鎢再進行蒸發結晶生產高純仲鎢酸銨和高純氧化鎢等新產品的技術。

具體實施方式

下面詳細描述本發明的實施例，需要說明的是下面描述的實施例是示例性的，僅用於解釋本發明，而不能理解為對本發明的限制。另外，如果沒有明確說明，在下面的實施例中所採用的所有試劑均為市場上可以購得的，對於沒有列出的反應條件，也均為本領域技術人員容易獲得的。

實施例 1

確定工藝參數

II 反應溫度對仲鎢酸銨 (APT)和氧化鎢溶解率的影響。

氨水溶解 APT 和氧化鎢試驗條件為：每次取國標“0”級品氧化鎢或 APT(LOOG)，反應時間 3H，10%氨水用量為理論量的 2 倍，攪拌速度為 450R/MIN(在本文中 R/MIN 與 RPM 可以互換使用)，分別考察了不同反應溫度對 APT 和氧化鎢溶解率的影響。結果見表 1、表 2。

表 1 不同反應溫度對 APT 溶解率的影響

反应温度, °C	60	80	100	120	140
未溶解 APT 质量, g	23.33	15.34	3.55	0.68	0
APT 溶解率, %	76.67	84.66	96.45	99.32	100

表 2 不同反應溫度對氧化鎢溶解率的影響

反应温度, °C	40	60	80	100	120
未溶解氧化钨质量, g	12.65	8.88	1.32	0	0
氧化钨溶解率, %	87.35	91.12	98.68	100	100

由表 1 可知，隨著反應溫度的提高，APT 溶解率不斷提高。當反應溫度升高到 140°C 時，APT 徹底溶解。因此，選擇溫度為 140°C 為氨水溶解 APT 的最佳反應溫度。

由表 2 可知，隨著反應溫度的提高，氧化鎢溶解率不斷提高。當反應溫度升高至 100°C 時，氧化鎢全被溶解，繼續升高溫度雖然也可完全溶解氧化鎢，但是能耗增大。故 100°C 為氨水溶解氧化鎢最佳反應溫度。



I.2 攪拌速度對 APT 和氧化鎢溶解率的影響。

氨水溶解 APT 和氧化鎢試驗條件為：每次取國標“0”級品氧化鎢或 APTLOOG，反應溫度為 100°C，反應時間 3H，10%氨水用量為理論量的 2 倍，分別考察了不同攪拌速度對 APT 和氧化鎢溶解率的影響。結果見表 3、表 4。

表 3 不同攪拌速度對 APT 溶解率的影響

攪拌速度, r/min	250	350	450	500	600
未溶解 APT 质量, g	30.87	23.65	3.55	3.46	3.38
APT 溶解率, %	69.13	76.35	96.45	96.54	96.62

表 4 不同攪拌速度對氧化鎢溶解率的影響

攪拌速度, r/min	250	300	400	430	450
未溶解氧化鎢质量, g	12.65	8.88	1.32	0.95	0
氧化鎢溶解率, %	87.35	91.12	98.68	91.05	100

由表 3 可知，隨著攪拌速度的增大，APT 溶解率不斷提高。攪拌速度由 250R/MIN 升高到 450R/MIN 吋，APT 溶解率由 69.13%提高到 96.62%。繼續增大攪拌速度，APT 溶解率基本不變。因此，選擇攪拌速度為 450R/MIN。[0040] 由表 4 可知，隨著攪拌速度的增大，氧化鎢溶解率不斷提高。攪拌速度由 250R/MIN 升高到 450R/MIN 吋，氧化鎢溶解率由 87.35%提高到 100%。因此，選擇攪拌速度為 450r/ mirio

I.3 反應時間對 APT 和氧化鎢溶解率的影響。

氨水溶解 APT 和氧化鎢試驗條件為：每次取國標“0”級品氧化鎢或 APTLOOG，反應溫度為 100°C，10%氨水用量為理論量的 2 倍，攪拌速度為 450R/MIN，分別考察了不同反應時間對 APT 和氧化鎢溶解率的影響。結果見表 5、表 6。

表 5 不同反應時間對 APT 溶解率的影響

反应时间, min	60	100	140	180	210
未溶解 APT 质量, g	35.48	15.29	7.44	3.55	3.25
APT 溶解率, %	64.52	84.71	92.56	96.45	96.75



表 6 不同反應時間對氧化鎢溶解率的影響

反应时间, r/min	60	100	140	180	210
未溶解氧化钨质量, g	10.24	3.27	0.43	0	0
氧化钨溶解率, %	89.76	96.73	99.57	100	100

由表 5 可知，隨著反應時間的延長，APT 溶解率不斷提高。反應時間由 60MIN 延長到 180MIN 時，APT 溶解率由 64.52% 提高到 96.45%。繼續延長反應時間，APT 溶解率基本不變。因此，選擇反應時間為 180MIN。

由表 6 可知，隨著反應時間的延長，氧化鎢溶解率不斷提高。反應時間由 60MIN 延長到 140MIN 時，氧化鎢溶解率由 89.76% 提高到 99.57%。繼續延長反應時間至 180MIN，氧化鎢溶解率可達到 100%。因此，選擇反應時間為 180MIN。

1.4 氨水用量對 APT 和氧化鎢溶解率的影響。

氨水溶解 APT 和氧化鎢試驗條件為：每次取國標“0”級品氧化鎢或 APTLOOG，反應溫度為 100°C，反應時間為 3H，攪拌速度為 450R/MIN，分別考察了不同氨水理論量倍數對 APT 和氧化鎢溶解率的影響見表 7、表 8。

表 7 不同理論量倍數對 APT 溶解率的影響

理论量倍数, n	1.0	1.4	1.7	2.0	2.3
未溶解 APT 质量, g	36.27	24.85	9.65	3.55	3.32
APT 溶解率, %	63.73	75.15	90.35	96.45	96.68

表 8 不同理論量倍數對氧化鎢溶解率的影響

理论量倍数, n	1.0	1.4	1.7	1.9	2.0
未溶解氧化钨质量, g	23.78	17.45	2.20	1.2	0
氧化钨溶解率, %	76.22	82.55	97.80	98.8	100

由表 7 可知，隨著氨水理論量倍數的增加，APT 溶解率不斷提高。理論量倍數由 1.0 倍增大到 2.0 倍時，APT 溶解率由 63.73% 提高到 96.45%。繼續增大理論量倍數，APT 溶解率基本不變。因此，選擇氨水用量為理論量的 2.0 倍。



由表 8 可知, 隨著氨水理論量倍數的增加, 氧化鎢溶解率不斷提高。理論量倍數由 1.0 倍增大到 2.0 倍時, 氧化鎢溶解率由 76.22% 提高到 100%。因此, 選擇氨水用量為理論量的 2.0 倍。

實施例 2

原料: 仲鎢酸銨清槽料、氧化鎢爐頭粉(仲鎢酸銨清槽料主要成分為仲鎢酸銨, 雜質含量小於 0.5%, 氧化鎢爐頭粉主要成分為三氧化鎢, 雜質含量小於 0.5%) 分析純 25 重量% 氨水

設備: WHF_1 型迴圈水式多用真空泵

實施例 2.1

IOOG 仲鎢酸銨清槽料與 70ML 25 重量% 氨水、150ML 純水在密封反應釜內以 200RPM 轉速混合攪拌, 升溫至 70 攝氏度並保溫 1 小時。反應完畢, 冷卻過濾得到 250ML 鎢酸銨溶液, 濾渣低溫烘乾稱重為 35G, 溶解率為 65%。

實施例 2.2

IOOG 仲鎢酸銨清槽料與 100ML 25 重量% 氨水、150ML 純水在密封反應釜內以 300RPM 轉速混合攪拌, 升溫至 100 攝氏度並保溫 3 小時。反應完畢, 冷卻過濾得到 215ML 鎢酸銨溶液, 濾渣低溫烘乾稱重為 23G, 溶解率為 77%。

實施例 2.3

IOOG 仲鎢酸銨清槽料與 120ML 25 重量% 氨水、150ML 純水在密封反應釜內以 400RPM 轉速混合攪拌, 升溫至 100 攝氏度並保溫 3 小時。反應完畢, 冷卻過濾得到 265ML 鎢酸銨溶液, 清槽料全部溶解, 溶解率為 100%。

實施例 2.4

IOOG 氧化鎢爐頭粉與 80ML 25 重量% 氨水、150ML 純水在密封反應釜內以 250RPM 轉速混合攪拌, 升溫至 60 攝氏度並保溫 2 小時。反應完畢, 冷卻過濾得到 225ML 鎢酸銨溶液, 濾渣低溫烘乾稱重為 22G, 溶解率為 78%。

實施例 2.5

IOOG 氧化鎢爐頭粉與 130ML 25 重量% 氨水、150ML 純水在密封反應釜內以 400RPM 轉速混合攪拌, 升溫至 100 攝氏度並保溫 2 小時。反應完畢, 冷卻過濾得到 275ML 鎢酸銨溶液, 爐頭粉全部溶解, 溶解率為 100%。

在本說明書的描述中, 參考術語“一個實施例”、“一些實施例”、“示例”、“具體示例”、或“一些示例”等的描述意指結合該實施例或示例描述的具體特徵、結構、材料或者特點包含于本發明的至少一個實施例或示例中。在本說明書中, 對上述術語的示意性表述不一定指的是相同的實施例或示例。而且, 描述的具體特徵、結構、材料或者特點可以在任何的一個或多個實施例或示例中以合適的方式結合。