



## 一種均勻摻鈉仲鎢酸銨和/或黃鎢的製備方法

### CN 104445416 A

#### 摘要

本發明屬於鎢冶煉技術領域，具體涉及一種均勻摻鈉仲鎢酸銨和/或黃鎢的製備方法。針對現有摻雜鈉鹽工藝，鈉的分佈不均勻，導致顆粒長大不均勻，影響後續產品以及目前含鈉  $WO_3$  生產方法的不足，本發明公開了一種均勻摻鈉仲鎢酸銨和/或黃鎢的製備方法。本發明是在強鹼性條件進行鈉摻雜，不需要進行氨濃度調節，原料鎢酸銨溶液雜質元素含量較低，摻雜用的原料，沒有引入其他對後續工藝有害的雜質，不需用其他物質洗滌，到結晶終點時直接抽幹，不需水洗，產品摻鈉均勻。本發明的結晶母液量少，容易回收利用；摻雜工序少、操作簡單；適用摻鈉工藝的含鈉化合物種類多；本發明制取的摻鈉 APT 及黃鎢粉末的  $F_{SS}$  細微性大、鈉元素分佈均勻、晶形完整。

#### 說明

一種均勻摻鈉仲鎢酸銨和/或黃鎢的製備方法

#### 技術領域

本發明屬於鎢冶煉技術領域，具體涉及一種均勻摻鈉仲鎢酸銨 (APT) 和/或黃鎢的製備方法。

#### 背景技術

粗晶硬質合金具有韌性好、硬度高、熱導率高，良好的紅硬性等一系列優點，廣泛應用於礦山工具、衝壓模具、石油鑽采、硬面材料等領域。國內目前生產上製備粗晶硬質合金的主要工藝是在 APT 或三氧化鎢中添加鹼金屬，氫還原後製備粗顆粒鎢 (W) 粉，經高溫碳化得到粗顆粒 WC 粉，再經濕磨、成形、燒結工序製備出粗晶硬質合金。

目前，生產上摻雜鹼金屬的常規方法為機械混合法：在 APT 或黃鎢中按需求加入一定量的鈉鹽，然後通過混料設備進行機械混合。由於鈉鹽添加量少，難以保證粉末的均勻性，在生產過程中鎢粉仍然存在細微性不均、結晶不完整、細顆粒較多等問題，影響硬質合金的廣品性能。

現有技術中，中國發明專利 CN102219261B，專利名稱“一種高鈉  $WO_3$  的生產工藝”的說明書中涉及鎢酸銨溶液結晶過程摻鈉工藝，但其存在如下技術缺點：1、需要在結晶前對鎢酸銨溶液首先進行預調氨，即通過充入液氨將氨濃度提高至 50~70g/L (鎢冶煉制得的鎢酸銨溶液氨濃度在 28~34g/L，在此範圍能保證溶液穩定不結晶)，這將增加生產成本；2、試劑碳酸鈉用量大，碳酸鈉與  $(NH_4)_2WO_4$  的品質比在 1:21~23，折算成 Na/ $WO_3$  品質百分比在 0.94%~0.86%；3、摻鈉試劑以碳酸鈉溶液方式加入結晶反應釜，會稀釋鎢酸銨溶液，致使結晶過程蒸汽消耗增大；4、得到的鈉含量吸附高的仲鎢酸銨製品需要用 5% 的硝酸銨浸泡 2 小時，增加了試劑和浸泡後液的處理成本、延長了作業時間；5、操作過程複雜：包括調氨，配製碳酸鈉溶液，控制檢測 PH 值、壓力、溶液波美度、硝酸銨浸泡仲



錳酸銨、洗滌和過濾等繁瑣過程；6、洗滌後液量大，不利於回收利用。該方法僅限於碳酸銨作為摻鈉試劑添加，其製備得到的含鈉  $WO_3$  的性能及後續錳粉產品的性能沒有具體的表徵。

## 發明內容

本發明針對現有摻雜鈉鹽工藝，鈉的分佈不均勻，導致顆粒長大不均勻，影響後續產品以及目前含鈉冊 3 生產方法的不足，提出了一種工藝簡單的均勻摻鈉 APT 及黃錳的製備方法，以達到解決現有工藝存在的缺陷，提尚粉末廣品的性能的目的。

為達到此目的，本發明所提出的技術方案為：一種均勻摻鈉仲錳酸銨和/或黃錳的製備方法，具體包括以下步驟：第一步：以城分解錳精礦經離子交換、除鉬等工序生產的錳酸銨料液為原料，錳酸銨濃度（按  $WO_3$  品質計）為 200~300g/L， $Na^+$ 品質濃度為 10~40ppm。

第二步：在蒸發結晶前加入固體鈉鹽，根據後續產品的要求，含鈉化合物的摻雜量按  $Na/WO_3$  品質百分比控制在 0.05%~0.25%。

第三步：錳酸銨溶液與含鈉化合物按  $Na/WO_3$  品質百分比為 0.05~0.25%比例混合後，開始蒸發結晶。蒸發結晶溫度為 80~100°C，攪拌速度為 50~200r/min，結晶終點 pH 為 6.4~7.0。

第四步：蒸發至結晶終點時，停止加熱、冷卻至 20~50°C。採用真空抽濾方式將料液進行過濾，抽幹，這時 APT 不需要水洗。將抽幹濕的 APT 烘乾即可得到含鈉均勻的 APT 粉末，或將濕的 APT 於煨燒爐內 680~740°C 煨燒即可得到含鈉均勻的黃錳粉末。

本發明摻雜用的含鈉化合物為碳酸氫鈉、碳酸鈉、錳酸鈉、氫氧化鈉等。

本發明蒸發至結晶終點時，停止加熱、冷卻，冷卻至溫度 20~50°C。

本發明的結晶終點指 APT(仲錳酸銨)的結晶率達到 95%及以上。

本發明真空抽濾的濾液回到城分解錳精礦的分解液中，用於後續離子交換、除鉬等工序的迴圈利用。

本發明是在強鹼性條件進行鈉摻雜，與發明專利 CN102219261B 相比，一是調氨過程沒有實際意義，不需要進行氨濃度調節，生產工藝簡單化，過程容易控制。二是由於原料錳酸銨溶液是城分解錳精礦經離子交換、除鉬等工序得到的，雜質元素含量較低，摻雜用的原料碳酸氫鈉、碳酸鈉、錳酸鈉、氫氧化鈉等摻雜 APT 中，沒有引入其他對後續工藝有害的雜質，因而不需用其他物質洗滌，到結晶終點時直接抽幹，不需水洗，產品摻鈉均勻。

本發明不需要在結晶前對錳酸銨溶液預調氨，得到的鈉含量吸附高的仲錳酸銨製品，也不需要 5%的硝酸銨浸泡和洗滌，摻鈉試劑用量降低 2.76~16.2 倍，成本低。本發明的結晶母液量少，容易回收利用；摻雜工序少、操作簡單；適用摻鈉工藝的含鈉化合物種類多，可以根據試劑的雜質含量挑選。



本發明制取的摻鈉 APT 及黃錫粉末的 Fsss 細微性大、鈉元素分佈均勻、晶形完整。經氫還原過程獲得的錫粉顆粒大、分佈均勻。

本發明通過在 APT 結晶前摻入鈉鹽的工藝製備出均勻摻鈉的 APT 及黃錫粉末，工藝簡單、設備投資少、不需要增加額外的設備，並且程序控制簡便，從而不僅降低了生產成本，也提高了生產效率。

#### 具體實施方式

下面通過具體的實例對本發明進行說明。

實施實例 1 取城分解錫精礦經離子交換、除鉛等工序生產的錫酸銨料液，WO<sub>3</sub> 濃度為 264.80g/L、Na<sup>+</sup>濃度為 20ppm。取該料液 189.0mL 於聚四氟乙烯燒杯中，按 Na/WO<sub>3</sub> 品質百分比 0.20%加入 0.3672gNaHCO<sub>3</sub>，蒸發結晶制得含鈉 APT 粉末。其它工藝條件為：攪拌速度 50r/min，結晶溫度 100°C、結晶終點 pH=6.7,冷卻至 20°C。

實施實例 2 取城分解錫精礦經離子交換、除鉛等工序生產的錫酸銨料液，WO<sub>3</sub> 濃度為 208.33g/L、Na<sup>+</sup>濃度為 14ppm。取該料液 240.0mL 於聚四氟乙烯燒杯中，按 Na/WO<sub>3</sub> 品質百分比 0.25%加入 0.2183gNaOH，蒸發結晶制得含鈉 APT 粉末。其它工藝條件同實例 1。

結果與實例 1 相當，可參照實例 1。

實施實例 3 取城分解錫精礦經離子交換、除鉛等工序生產的錫酸銨料液，WO<sub>3</sub> 濃度 285.57g/L、Na<sup>+</sup>濃度為 32ppm。取該料液 500.0mL 於聚四氟乙烯燒杯中，按 Na/WO<sub>3</sub> 品質百分比 0.15%加入 1.5426gNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>，蒸發結晶制得含鈉 APT 粉末。其它工藝條件為：攪拌速度 150r/min，結晶溫度 90°C，結晶終點 pH=7.0,冷卻至 35°C。

結果與實例 1 相當，可參照實例 1。

實施實例 4 取城分解錫精礦經離子交換、除鉛等工序生產的錫酸銨料液，WO<sub>3</sub> 濃度 232.14g/L、Na<sup>+</sup>濃度為 15ppm。取該料液 500.0mL 於聚四氟乙烯燒杯中，按 Na/WO<sub>3</sub> 品質百分比 0.05%加入 0.2129gNaHCO<sub>3</sub>，蒸發結晶制得含鈉 APT 粉末。攪拌速度 200r/min，其它工藝條件同實例 3。

結果與實例 3 相當，可參照實例 3。

實施實例 5 取城分解錫精礦經離子交換、除鉛等工序生產的錫酸銨料液，WO<sub>3</sub> 濃度為 251.89g/L、Na<sup>+</sup>濃度為 27ppm。取該料液 1000L 於鈦材蒸發結晶鍋內，按 Na/WO<sub>3</sub> 品質百分比 0.10%加入 582.9218gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。其它工藝條件為：攪拌速度 89r/min，結晶溫度 100°C、結晶終點 pH=6.4,冷卻至 50°C。將上述製備出的含鈉 APT 粉末煨燒成黃錫，煨燒工藝條件為：三帶爐煨燒，溫度為 690~730°C，可得到含鈉均勻的黃錫粉末，經氫還原得到粗顆粒錫粉。



中钨在线(厦门)科技有限公司 CHINATUNGSTEN ONLINE (XIAMEN) MANU. & SALES CORP.

厦门市软件园二期望海路 25 号 3 楼 [www.chinatungsten.com](http://www.chinatungsten.com) [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

传真: 0592 512 9797 电话: 0592 512 9696/512 9595/ 13806045308

本實例生產的黃鎢結果見表 1。該方法製備的鎢粉 Fsss(供應態)為  $15.2 \mu m$ ，不摻雜鈉鹽按本實例工藝條件製備的鎢粉 Fsss(供應態)為  $10.6 \mu m$ ，鎢粉 SEM 分別見圖 3、圖 4。該方法明顯比不摻雜鈉生產出的鎢粉顆粒粗，並且鎢粉顆粒大、分佈均勻。

以上所述實施例僅表達了本發明的優選實施方式，其描述較為具體和詳細，但並不能因此而理解為對本發明專利範圍的限制。應當指出的是，對於本領域的普通技術人員來說，在不脫離本發明構思的前提下，還可以做出若干變形、改進及替代，這些都屬於本發明的保護範圍。因此，本發明專利的保護範圍應以所附權利要求為準。