



一种均匀掺钠仲钨酸铵和/或黄钨的制备方法

CN 104445416 A

摘要

本发明属于钨冶炼技术领域，具体涉及一种均匀掺钠仲钨酸铵和/或黄钨的制备方法。针对现有掺杂钠盐工艺，钠的分布不均匀，导致颗粒长大不均匀，影响后续产品以及目前含钠 WO_3 生产方法的不足，本发明公开了一种均匀掺钠仲钨酸铵和/或黄钨的制备方法。本发明是在强碱性条件进行钠掺杂，不需要进行氨浓度调节，原料钨酸铵溶液杂质元素含量较低，掺杂用的原料，没有引入其他对后续工艺有害的杂质，不需用其他物质洗涤，到结晶终点时直接抽干，不需水洗，产品掺钠均匀。本发明的结晶母液量少，容易回收利用；掺杂工序少、操作简单；适用掺钠工艺的含钠化合物种类多；本发明制取的掺钠 APT 及黄钨粉末的 F_{ss} 粒度大、钠元素分布均匀、晶形完整。

说明

一种均匀掺钠仲钨酸铵和/或黄钨的制备方法

技术领域

本发明属于钨冶炼技术领域，具体涉及一种均匀掺钠仲钨酸铵 (APT)和/或黄钨的制备方法。

背景技术

粗晶硬质合金具有韧性好、硬度高、热导率高，良好的红硬性等一系列优点，广泛应用于矿山工具、冲压模具、石油钻采、硬面材料等领域。国内目前生产上制备粗晶硬质合金的主要工艺是在 APT 或三氧化钨中添加碱金属，氢还原后制备粗颗粒钨 (W)粉，经高温碳化得到粗颗粒 WC 粉，再经湿磨、成形、烧结工序制备出粗晶硬质合金。

目前，生产上掺杂碱金属的常规方法为机械混合法：在 APT 或黄钨中按需求加入一定量的钠盐，然后通过混料设备进行机械混合。由于钠盐添加量少，难以保证粉末的均匀性，在生产过程中钨粉仍然存在粒度不均、结晶不完整、细颗粒较多等问题，影响硬质合金的产品性能。

现有技术中，中国发明专利 CN102219261B，专利名称“一种高钠 WO_3 的生产工艺”的说明书中涉及钨酸铵溶液结晶过程掺钠工艺，但其存在如下技术缺点：1、需要在结晶前对钨酸铵溶液首先进行预调氨，即通过充入液氨将氨浓度提高至 50~70g/L(钨冶炼制得的钨酸铵溶液氨浓度在 28~34g/L，在此范围能保证溶液稳定不结晶)，这将增加生产成本；2、试剂碳酸钠用量大，碳酸钠与 $(NH_4)_2WO_4$ 的质量比在 1:21~23，折算成 Na/ WO_3 质量百分比在 0.94%~0.86%；3、掺钠试剂以碳酸钠溶液方式加入结晶反应釜，会稀释钨酸铵溶液，致使结晶过程蒸汽消耗增大；4、得到的钠含量吸附高的仲钨酸铵制品需要用 5%的硝酸铵浸泡 2 小时，增加了试剂和浸泡后液的处理成本、延长了作业时间；5、操作过程复杂：包括调氨，配制碳酸钠溶液，控制检测 PH 值、压力、溶液波美度、硝酸铵浸泡仲



钨酸铵、洗涤和过滤等繁琐过程; 6、洗涤后液量大, 不利于回收利用。该方法仅限于碳酸钠作为掺钠试剂添加, 其制备得到的含钠 WO_3 的性能及后续钨粉产品的性能没有具体的表征。

发明内容

本发明针对现有掺杂钠盐工艺, 钠的分布不均匀, 导致颗粒长大不均匀, 影响后续产品以及目前含钠 WO_3 生产方法的不足, 提出了一种工艺简单的均匀掺钠 APT 及黄钨的制备方法, 以达到解决现有工艺存在的缺陷, 提高粉末产品的性能的目的。

为达到此目的, 本发明所提出的技术方案为: 一种均匀掺钠仲钨酸铵和/或黄钨的制备方法, 具体包括以下步骤: 第一步: 以碱分解钨精矿经离子交换、除钼等工序生产的钨酸铵料液为原料, 钨酸铵浓度(按 WO_3 质量计)为 200~300g/L, Na^+ 质量浓度为 10~40ppm。

第二步: 在蒸发结晶前加入固体钠盐, 根据后续产品的要求, 含钠化合物的掺杂量按 Na/WO_3 质量百分比控制在 0.05%~0.25%。

第三步: 钨酸铵溶液与含钠化合物按 Na/WO_3 质量百分比为 0.05~0.25% 比例混合后, 开始蒸发结晶。蒸发结晶温度为 80~100° C, 搅拌速度为 50~200r/min, 结晶终点 pH 为 6.4~7.0。

第四步: 蒸发至结晶终点时, 停止加热、冷却至 20~50° C。采用真空抽滤方式将料液进行过滤, 抽干, 这时 APT 不需要水洗。将抽干湿的 APT 烘干即可得到含钠均匀的 APT 粉末, 或将湿的 APT 于煅烧炉内 680~740° C 煅烧即可得到含钠均匀的黄钨粉末。

本发明掺杂用的含钠化合物为碳酸氢钠、碳酸钠、钨酸钠、氢氧化钠等。

本发明蒸发至结晶终点时, 停止加热、冷却, 冷却至温度 20~50° c。

本发明的结晶终点指 APT(仲钨酸铵) 的结晶率达到 95% 及以上。

本发明真空抽滤的滤液回到碱分解钨精矿的分解液中, 用于后续离子交换、除钼等工序的循环利用。

本发明是在强碱性条件进行钠掺杂, 与发明专利 CN102219261B 相比, 一是调氨过程没有实际意义, 不需要进行氨浓度调节, 生产工艺简单化, 过程容易控制。二是由于原料钨酸铵溶液是碱分解钨精矿经离子交换、除钼等工序得到的, 杂质元素含量较低, 掺杂用的原料碳酸氢钠、碳酸钠、钨酸钠、氢氧化钠等掺杂 APT 中, 没有引入其他对后续工艺有害的杂质, 因而不需用其他物质洗涤, 到结晶终点时直接抽干, 不需水洗, 产品掺钠均匀。

本发明不需要在结晶前对钨酸铵溶液预调氨, 得到的钠含量吸附高的仲钨酸铵制品, 也不需要 5% 的硝酸铵浸泡和洗涤, 掺钠试剂用量降低 2.76~16.2 倍, 成本低。本发明的结晶母液量少, 容易回收利用; 掺杂工序少、操作简单; 适用掺钠工艺的含钠化合物种类多, 可以根据试剂的杂质含量挑选。



本发明制取的掺钠 APT 及黄钨粉末的 Fsss 粒度大、钠元素分布均匀、晶形完整。经氢还原过程获得的钨粉颗粒大、分布均匀。

本发明通过在 APT 结晶前掺入钠盐的工艺制备出均匀掺钠的 APT 及黄钨粉末, 工艺简单、设备投资少、不需要增加额外的设备, 并且过程控制简便, 从而不仅降低了生产成本, 也提高了生产效率。

具体实施方式

下面通过具体的实例对本发明进行说明。

实施实例 1 取碱分解钨精矿经离子交换、除钼等工序生产的钨酸铵料液, WO_3 浓度为 264.80g/L、 Na^+ 浓度为 20ppm。取该料液 189.0mL 于聚四氟乙烯烧杯中, 按 Na/WO_3 质量百分比 0.20%加入 0.3672g $NaHCO_3$, 蒸发结晶制得含钠 APT 粉末。其它工艺条件为: 搅拌速度 50r/min, 结晶温度 $100^\circ C$ 、结晶终点 $pH=6.7$, 冷却至 $20^\circ C$ 。

实施实例 2 取碱分解钨精矿经离子交换、除钼等工序生产的钨酸铵料液, WO_3 浓度为 208.33g/L、 Na^+ 浓度为 14ppm。取该料液 240.0mL 于聚四氟乙烯烧杯中, 按 Na/WO_3 质量百分比 0.25%加入 0.2183g $NaOH$, 蒸发结晶制得含钠 APT 粉末。其它工艺条件同实例 1。

结果与实例 1 相当, 可参照实例 1。

实施实例 3 取碱分解钨精矿经离子交换、除钼等工序生产的钨酸铵料液, WO_3 浓度 285.57g/L、 Na^+ 浓度为 32ppm。取该料液 500.0mL 于聚四氟乙烯烧杯中, 按 Na/WO_3 质量百分比 0.15%加入 1.5426g Na_2WO_4 , 蒸发结晶制得含钠 APT 粉末。其它工艺条件为: 搅拌速度 150r/min, 结晶温度 $90^\circ C$, 结晶终点 $pH=7.0$, 冷却至 $35^\circ C$ 。

结果与实例 1 相当, 可参照实例 1。

实施实例 4 取碱分解钨精矿经离子交换、除钼等工序生产的钨酸铵料液, WO_3 浓度 232.14g/L、 Na^+ 浓度为 15ppm。取该料液 500.0mL 于聚四氟乙烯烧杯中, 按 Na/WO_3 质量百分比 0.05%加入 0.2129g $NaHCO_3$, 蒸发结晶制得含钠 APT 粉末。搅拌速度 200r/min, 其它工艺条件同实例 3。

结果与实例 3 相当, 可参照实例 3。

实施实例 5 取碱分解钨精矿经离子交换、除钼等工序生产的钨酸铵料液, WO_3 浓度为 251.89g/L、 Na^+ 浓度为 27ppm。取该料液 1000L 于钛材蒸发结晶锅内, 按 Na/WO_3 质量百分比 0.10%加入 582.9218g Na_2CO_3 。其它工艺条件为: 搅拌速度 89r/min, 结晶温度 $100^\circ C$ 、结晶终点 $pH=6.4$, 冷却至 $50^\circ C$ 。将上述制备出的含钠 APT 粉末煅烧成黄钨, 煅烧工艺条件为: 三带炉煅烧, 温度为 $690\sim 730^\circ C$, 可得到含钠均匀的黄钨粉末, 经氢还原得到粗颗粒钨粉。



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 sales@chinatungsten.com

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

本实例生产的黄钨结果见表 1。该方法制备的钨粉 Fsss(供应态)为 $15.2 \mu m$ ，不掺杂钠盐按本实例工艺条件制备的钨粉 Fsss(供应态)为 $10.6 \mu m$ ，钨粉 SEM 分别见图 3、图 4。该方法明显比不掺杂钠生产出的钨粉颗粒粗，并且钨粉颗粒大、分布均匀。

以上所述实施例仅表达了本发明的优选实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形、改进及替代，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。