



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **39938** (13) **U**
(51) МПК (2009)
C22B 34/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИТЯГНЕННЯ ВОЛЬФРАМУ ІЗ ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМОВІСНОЇ СИРОВИНИ

1

2

(21) u200808190

(22) 17.06.2008

(24) 25.03.2009

(46) 25.03.2009, Бюл.№ 6, 2009 р.

(72) БУТЕНКО АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, UA,
РЕЗНИЧЕНКО ВЯЧЕСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA,
ТИТАРЧУК ЮЛІЯ ВОЛОДИМИРОВНА, UA, СЕМ-
ЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, UA, ЛОБОЙКО
ОЛЕКСІЙ ЯКОВИЧ, UA, РУСІНОВ ОЛЕКСАНДР
ІВАНОВИЧ, UA, МАРКОВА НАТАЛІЯ БОРИСІВНА,
UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA,
НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ФІЗИКО-
ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ, UA

(57) Спосіб витягнення вольфраму з вторинної вольфрамівної сировини, що включає подрібнення відходів, обробку подрібненої сировини хімічним реагентом при нагріванні протягом визначеного часу, промивання продукту взаємодії нагрітою водою та його сушіння, який **відрізняється** тим, що відходи подрібнюють до фракції 0,05-0,1мм, обробляють її розчином 40-50% сульфатної кислоти при 338-358K, промивають твердий продукт взаємодії дистильованою водою, що нагріта до 293K протягом 35-55 хвилин, а потім сушать при температурі 348±10K і додатково обробляють магнітним полем силою 0,3-0,4Тл.

Корисна модель, що пропонується, належить до галузі кольорової металургії і може бути використана у виробництві тугоплавких рідкісних металів і сплавів.

Відомий спосіб [1] переробки вольфрамового скрапу, що включає його обробку в сольовий ванні з наступним хімічним вилученням вольфраму у вигляді сполук. Оптимальна температура обробки вторинної вольфрамівної сировини розплавом суміші натрієвої селітри і нітриту натрію становить 953-1023K. Кількість селітри має відповідати по стехіометрії кількості взаємодіючого з нею вольф-

раму. Плав після охолодження розчиняють у воді з наступним виділенням вольфраму за класичною схемою [2]:

Розчин $\text{Na}_2\text{WO}_4 \rightarrow$ виділення кристалів $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

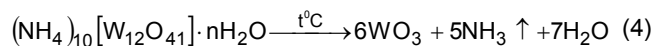
↓ +10%-й розчин CaCl_2 , t°C

CaWO_4 (2)

↓ +HCl(конц.), t°C

$\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{WO}_3$ (3)

↓ +NH₄OH (до pH=6,6)



↓ +KOH

K_2WO_4 (5)

↓ +HCl(конц.), t°C

$\text{H}_2\text{WO}_4 \xrightarrow{\text{прожарювання}} \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (6)

$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ (7)

Недоліками вказаного способу - аналогу є складність в апаратурному оформленні, значні виділення амоніаку (див. технологічну стадію 4), що потребує створення системи газоочистки, висока температура проведення процесу, отримання вольфраму лише у вигляді сполуки, з якої вилу-

чення металічного вольфраму вимагає великого числа додаткових технологічних операцій (див класичну схему [2]), що пов'язано з витратою як матеріальних, так і енергетичних ресурсів.

Найбільш близьким за технічною сутністю є спосіб [3] вилучення вольфраму з відходів, що включає подрібнення сплаву до кусків розміром 10-100мм, сплавлення їх із сумішшю соди і нітрату амонію з її 100%-вим надлишком при температурі 923K протягом 2 годин і вищолочення Na_2WO_4 , що утворився при цьому, водою при температурі 353-373K. Подальшу переробку отриманих продуктів

(13) **U**

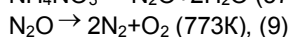
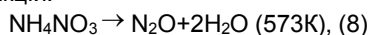
(11) **39938**

(19) **UA**

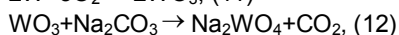
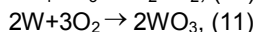
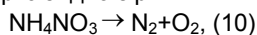
здійснюють за вказаною вище класичною схемою [2].

Відомий спосіб дає можливість виділити вольфрам із вторинної вольфрамовмісної сировини, але він є недостатньо технологічним, оскільки процес вилучення вольфраму, відповідно до запропонованого способу, потребує як і в [1] проведення численних технологічних операцій, пов'язаних зі значними витратами енергії, що супроводжується втратами вольфрамовмісної сировини. В результаті ступінь вилучення вольфраму по цьому способу становить в середньому лише 94%.

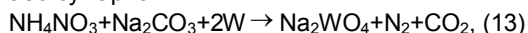
До того ж, важко погодитись із думкою авторів про можливість "сплавління" подрібненої вольфрамовмісної сировини із сумішшю ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$) через те, що температура плавлення Na_2CO_3 дорівнює 1024K, а інший компонент суміші NH_4NO_3 набагато раніше температури початку "сплавління" з кальцірованою содою послідовно розкладається по мірі підвищення температури до 923K в дві стадії відповідно до рівнянь реакцій:



До значних недоліків способу можна віднести також досить великий розмір кусків сплаву, які утворилися при подрібненні вихідної сировини, що негативно впливає на швидкість процесу "сплавлення", який більш правильно можна вважати процесом спечення з утворенням вольфрамату натрію згідно з рівняннями реакцій:



або сумарно:



Задачею даної корисної моделі є спрощення способу вилучення вольфраму при переробці вторинної вольфрамовмісної сировини, збільшення ступеню вилучення й чистоти отриманого вольфраму з одночасним зниженням енерговитрат на процес.

Технічний результат досягають тим, що у запропонованому рішенні, спосіб вилучення вольфраму, включає подрібнення вторинної вольфрамовмісної сировини до розмірів частинок не більше 50мкм, обробку отриманого порошку розчином

сульфатної кислоти з масовою часткою H_2SO_4 50% при 338-358K, промивання її дистильованою водою до негативної проби на йони SO_4^{2-} (до зникнення помутніння розчину BaCl_2 в слабкокислому середовищі); сушіння при $348 \pm 10\text{K}$; обробку виділеного за допомогою такого способу вольфрамового порошку магнітним полем із значенням магнітної індукції $0,35 \pm 0,05\text{Tл}$; вилучення вольфраму при застосуванні даного способу становить 99%, за нікелем-99,6%, за залізом-99,45%, це важливо для одержання чистого цільового продукту - вольфраму.

Принципова відмінність запропонованого способу у тому, що переведення вторинної вольфрамовмісної сировини, попередньо подрібненого до порошку з розмірами частинок не більше 50мкм, із наступною хімічною та магнітною обробкою дозволяє отримати метал за схемою:

Сплав металу \rightarrow метал, (14)

виключаючи процес синтезу чисельних проміжних хімічних сполук, як це передбачається в найближчому аналозі [3] за схемою:

Сплав металу $\rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow$ метал. (15)

Додаткове подрібнення вихідної вторинної вольфрамовмісної сировини дозволяє значно підвищити його реакційну здатність при взаємодії з хімічними реагентами, зокрема - з сульфатною кислотою, що дає можливість знизити її максимальну концентрацію до 45%, виключаючи, таким чином, утворення оксиду сульфуру (IV), що забруднює довілля, а отже, проводити процес вищолочення ніколю і заліза відповідно до рівнянь реакцій:



де Me-Fe, Ni.

При цьому вдається знизити температуру обробки і час проведення процесу.

Перевагою запропонованого способу є ще те, що водень, який утворюється під час реакції (16) на відміну від CO_2 (12) не створює парникового ефекту, а при утилізації може бути використаним за необхідністю.

Запропонований спосіб дозволяє довести ступінь чистоти отриманого вольфраму до 99,96%.

Конкретні приклади здійснення способу вилучення вольфраму з вторинної вольфрамовмісної сировини наведено у таблиці.

Таблиця

Спосіб вилучення вольфраму з вольфрамовмісної сировини

№п/п	Найменування показників	Параметри					Поза межю	Найближчий аналог
		Поза межю	1	2	3	Поза межю		
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	Вихідна вторинна вольфрамовмісна сировина	Сплав ВНЖ-88	Сплав ВНЖ-88	Сплав ВНЖ-88	Сплав ВНЖ-88	Сплав ВНЖ-88	скрап	
2	Подрібнення сировини до розміру фракції, мм	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	10-100	

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
3	Використання і обробка подрібненої сировини реагентом, що вилучає вольфрам, % мас. реагента	H ₂ SO ₄ , 35	H ₂ SO ₄ , 40	H ₂ SO ₄ , 45	H ₂ SO ₄ , 50	H ₂ SO ₄ , 55	Na ₂ CO ₃ +NH ₄ NO ₃ зі 100%-вим надлишком
4	Температура обробки реагентом по п.3,К	328	338	348	358	368	923
5	Час обробки реагентом, хв.	25	35	45	55	65	120
6	Температура води при промиванні вольфрамівмісного продукту, що утворився, К	293	293	293	293	293	353-373
7	Кількість промивань	1	1	1	1	1	2
8	Температура сушіння, К	328	338	348	358	368	393
9	Температура розкладання синтезованого вольфрамівмісного продукту, H ₂ WO ₄ , К	-	-	-	-	-	373
10	Температура відновлення вольфрамівмісного продукту WO ₃ воднем, К	-	-	-	-	-	1173-1473
11	Обробка магнітним полем, Тл	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	-
12	Середній ступінь вилучення вольфраму, %	97	98	99	99	98,9	94
13	Чистота отриманого вольфраму, %	98,9	99,0	99,96	99,96	99,96	98,5

За даними таблиці максимальний ступінь вилучення вольфраму і чистота продукту були досягнуті у прикладі 2.

Приклад 2.

Вторинну сировину у вигляді сплаву ВНЖ-88 подрібнюють до фракції розміром не більш ніж 50мкм. Отриманий порошок обробляють хімічним реагентом - 45%-вим розчином H₂SO₄, що нагрівають до 348 К, протягом 45 хвилин. Твердий продукт, що утворився, промивають водою кімнатної температури (293К) до відсутності іонів SO₄²⁻, висушують при 348К і обробляють магнітним полем із значенням магнітної індукції 0,35Тл. При цьому досягається чистота вилученого вольфраму 99,96%, із ступенем вилучення - 99%, що загалом на 5% вище, ніж у найближчому аналозі.

В порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонована корисна модель має такі пе-

реваги:

- суттєво спрощується процес вилучення вольфраму з вторинної сировини;
- знижуються енерговитрати щодо обробки вторинної сировини хімічним реагентом;
- запобігає забрудненню навколишнього середовища;
- досягається вища чистота вилученого вольфраму;
- збільшується вихід цільового продукту на 4-5%.

Джерела інформації:

1. Авторське свідоцтво СРСР №44352, кл. С22В34/36, 1934.
2. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. - Київ, "Педагогічна преса", - 2000, ч.2., - С 580.
3. Патент РСР №66833, кл. С22В34/36, 1979.