



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50066 (13) U  
(51) МПК (2009)  
С22В 34/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИДІЛЕННЯ ВОЛЬФРАМУ ІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ВОЛЬФРАМВМІСНИХ СПЛАВІВ

1

2

(21) u200911878

(22) 20.11.2009

(24) 25.05.2010

(46) 25.05.2010, Бюл.№ 10, 2010 р.

(72) РЕЗНІЧЕНКО ВЯЧЕСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ, БУТЕНКО АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, ЛОБОЙКО ОЛЕКСІЙ ЯКОВИЧ, СТЕПАНОВА ІРИНА ІГОРІВНА, ГРИНЬ ГРИГОРІЙ ІВАНОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб виділення вольфраму із відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів, який включає подрібнення сировини, обробку порошку розчином кислоти при зазначеній температурі, промивання

дистильованою водою, сушіння порошку та обробку магнітним полем, який відрізняється тим, що попередньо вихідну вольфрамвмісну сировину піддають попередньому нагріву до (948-998) К з подальшим охолодженням у суміші льоду із  $\text{CaCl}_2$  у певному співвідношенні до температури (218-253) К, шматки подрібнюють до фракції 20-30 мкм, після чого обробляють озонатором продуктивністю 140-160 г/год. і розчином нітратної кислоти з масовою часткою  $\text{HNO}_3$  10-20 %, нагрівають до (278-288) К протягом 14-20 хвилин, промивають дистильованою водою кімнатної температури (288-298) К, висушують при температурі (343-353) К і обробляють магнітним полем із значенням магнітної індукції (0,15-0,25) Тл.

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

Відомий спосіб [1] виділення вольфраму із вольфрамвмісної сировини у вигляді амоній паравольфрамату із псевдосплавів типу WC-Ni (Co), зокрема серцевин застарілих броньованих снарядів, методом анодного окиснювального розчинення зазначеної сировини у розчинах сульфатної кислоти із подальшим доокисненням його до  $\text{WO}_3$ , конверсії останнього в амоній паравольфрамат за допомогою амоніаку передбачає одержання вольфраму із вказаного амоній паравольфрамату шляхом термічного розкладення з утворенням амоніаку, води і  $\text{WO}_3$ , і нарешті, відновлення  $\text{WO}_3$  воднем дає можливість одержати металічний вольфрам.

Недоліками вказаного способу-аналогу є використання несерійного обладнання, зокрема, електrolізера з насипними анодами спеціальної конструкції, що ускладнює процес одержання заданого продукту.

Переведення у порошкоподібний стан псевдосплаву WC-Ni, який має надвисоку твердість, що порівнюється із твердістю алмазу, є надзвичайно складною задачею через те, що потребує спеціального обладнання і значних енергетичних затрат.

До інших недоліків можна віднести також і те, що вольфрам цим способом отримують лише у вигляді сполуки - амоній паравольфрамату, з якої одержання металічного вольфраму вимагає ще якнайменше двох додаткових технологічних операцій, пов'язаних із значними витратами як матеріальних, так і енергетичних ресурсів.

Найбільш близьким за технічною сутністю є спосіб [2] вилучення вольфраму, що включає подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини до розмірів частинок не більше 50 мкм, обробку отриманого порошку розчином кислоти (сульфатної з масовою часткою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  45%) при 348 -358K, промивання її дистильованою водою до негативної проби на йони  $\text{SO}_4^{2-}$  (до зникнення помутніння розчину  $\text{BaCl}_2$  в слабкокислому середовищі); сушіння при  $348 \pm 10\text{K}$ ; обробку виділеного вольфрамового порошку магнітним полем із значенням магнітної індукції  $0,35 \pm 0,05\text{Tл}$ .

Відомий спосіб-найближчий аналог дає можливість виділити вольфрам із вторинної вольфрамвмісної сировини, але його здійснення пов'язане, як і спосіб [1], з виконанням технологічних операцій, які потребують значних витрат енергії на подрібнення до порошкоподібного стану з розміром фракції 0,05-0,1 мм. В результаті чистота вилученого вольфраму не перевищує 99,96%.

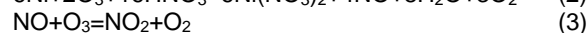
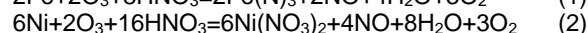
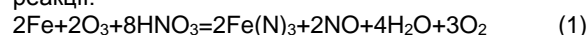
(19) UA (11) 50066 (13) U

Задачею даної корисної моделі є спрощення способу вилучення вольфраму в процесі переробки вторинної вольфрамвмісної сировини, збільшення ступеню вилучення й чистоти отриманого вольфраму з одночасним зниженням енерговитрат на процес.

Технічний результат досягають тим, що у запропонованому рішенні, що включає подрібнення сировини до частин заданого розміру, обробку порошку розчином кислоти при зазначеній температурі, промивання дистильованою водою, сушіння порошку і обробку його магнітним полем, і відрізняється тим, що попередньо вихідну сировину підвергають термообробці нагрів/охолодження, потім подрібнюють шматки до розмірів частинок 20-30мкм, після чого обробляють отриманий порошок озонатором продуктивністю 140-160г/год. і розчином нітратної кислоти з масовою часткою HNO<sub>3</sub> 10-20% при температурі 278-288К, потім протягом 14-20 хвилин проводять фільтрування, промивання на фільтрі металічного порошкоподібного вольфраму дистильованою водою до негативної проби на йони NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (до негативної реакції останнього з FeSO<sub>4</sub> у присутності концентрованої сульфатної кислоти при температурі 288-298К), сушіння при температурі 343-353К, обробку виділеного вольфраму магнітним полем із значенням магнітної індукції 0,15-0,25Тл. Ступінь вилучення вольфраму внаслідок застосування даного способу становить 99,5%.

Принципова відмінність запропонованого способу полягає у тому, що переведення вторинної вольфрамвмісної сировини шляхом подрібнення

до порошку з розмірами не більше 30мкм із наступною хімічною та магнітною обробкою дозволяє отримати метал з більшою чистотою і з меншими енерговитратами завдяки тому, що вихідну вольфрамвмісну сировину піддають попередньому нагріву до 973К з подальшим різким охолодженням у суміші, яка містить льоду і CaCl<sub>2</sub> у певному співвідношенні до температури 218-298К з метою зменшення енергоємності процесу подрібнення у відцентрово-ударному млині. Завдяки постійному озонуванню реакційного середовища озонаторами типу Озон-60П вдається знизити термін процесу вилучення феруму і ніколу відповідно до рівнянь реакції:



Це пояснюється тим, що застосування озону, стандартний електродний потенціал якого у кислому середовищі  $\text{O}_3+2\text{H}^+/\text{O}_2+\text{H}^2\text{O}$  дорівнює +2,07В, значно прискорює розчинення невольфрамвмісних компонентів завдяки зростанню практично у два рази окисної спроможності системи (HNO<sub>3</sub>+O<sub>3</sub>). Крім того зменшуються витрати нітратної кислоти (рівняння (3) і (4)), бо вона завдяки вказаним процесам фактично іде лише на утворення солей.

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

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

Таблиця

Спосіб вилучення вольфраму з вольфрамвмісної сировини

№ п/п	Найменування показників	Параметри					
		Поза межею	1	2	3	Поза межею	Прототип
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Температура нагріву під час термообробки, К	923	948	973	998	1023	-
2	Температура охолодження, К	298	253	218	218	218	-
3	Подрібнення сировини до розміру фракції, мкм	10	20	25	30	35	50
4	Вид реагента для обробки подрібненої сировини, для вилучення невольфрамвмісних компонентів, % мас.	HNO <sub>3</sub> , 5	HNO <sub>3</sub> , 10	HNO <sub>3</sub> , 15	HNO <sub>3</sub> , 20	HNO <sub>3</sub> , 25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 45
5	Температура обробки реагентом (O <sub>3</sub> +HNC <sub>3</sub> ), К	273	278	283	288	293	348
6	Час обробки реагентом (O <sub>3</sub> +HNO <sub>3</sub> ), хв.	10	14	17	20	24	(HNO <sub>3</sub> ) 45
7	Продуктивність за озоном, г/год.	130	140	150	160	170	-
8	Промивання дистильованою водою, нагрітою до температури, К	283	288	293	298	303	323
9	Сушіння продукту, К	338	343	348	353	358	373
10	Обробка магнітним полем, Тл	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35
11	Середній ступінь вилучення вольфраму, %	97,7	99,5	99,5	99,5	99,3	99,0
12	Чистота отриманого вольфраму, %	98,90	99,99	99,99	99,99	99,00	99,96

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

Приклад 2.

Вторинну сировину, наприклад, сплав ВНЖ-90, піддають попередньому нагріву до 973К з подальшим різким охолодженням у суміші, яка містить льод і  $\text{CaCl}_2$  у певному співвідношенні до температури 218К, шматки подрібнюють до фракції розміром 25мкм у відцентрово-ударному млині. Отриманий порошок обробляють хімічним реагентом - 15%-вим розчином  $\text{HNC}_3$  з додаванням озону за допомогою прибору Озон-60П з продуктивністю 150г/год., нагрівають до 283К протягом 17 хвилин. Твердий продукт, що утворився, промивають водою кімнатної температури (293К) до відсутності йонів N(V), висушують при 348К і обробляють магнітним полем із значенням магнітної індукції 0,2Тл задля вилучення можливих залишків металічних феруму та нікелю. Завдяки цьому досягається чистота вилученого вольфраму 99,99%, із ступенем вилучення - 99,5%.

Запропонований спосіб вилучення вольфраму невідомий із джерел вітчизняної та іноземної інформациї, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

В порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонований винахід має такі переваги:

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

Джерела інформації:

1. Срібна А.В. Автореферат дисс. канд. техн. наук 07.05.2009 - Львів, "Львівська політехніка", 2009 - 22с.

2. Деклараційний патент на корисну модель №39938, кл. C22B34/36, 2009.