



一种仲钨酸铵自还原制备蓝色氧化钨的方法及装置 CN 1238259 C

摘要

本发明公开了一种仲钨酸铵自还原制备蓝色氧化钨的方法及装置, 它是以仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原材料, 在密封性良好的容器内, 送入仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 对容器加热, 将仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加热分解成三氧化钨 WO_3 、氨气 NH_3 和水蒸气 H_2O 。

说明

一种仲钨酸铵自还原制备蓝色氧化钨的方法及装置

技术领域

本发明属于金属冶炼技术, 特别是涉及一种仲钨酸铵自还原制备蓝色氧化钨的方法及装置。

背景技术

蓝色氧化钨可用于制作钨粉, 钨是一种最难熔的金属, 熔点高达 3410°C 左右, 其硬度高, 延性强, 常温下不受空气的侵蚀, 正因为钨具有这些特点, 使得钨粉的应用范围较为广泛, 如可用于制备高比重合金, 应用于自动手表摆锤、电讯振动子、飞机平衡板、防 x 射线、 α 射线、 γ 射线保护板等等; 还可用于制备电工合金, 如高压触头等。目前, 国内外生产蓝色氧化钨的方法, 是以仲钨酸铵为原料, 采用在出料端口通入氨气或是通入由液氨分解出的氮、氢混合气体或是直接通入氢气, 在进料端口处风机的抽吸下, 氨气或氮、氢混合气体或氢气由出料端口进入, 经过炉管后, 从进料端口排出, 当出料端口通入的是氨气时, 氨气在炉管内会受到钨氧化物的作用, 被分解为氮气和氢气, 则其中的氢气会将三氧化钨还原为蓝色氧化钨, 在出料端口可以获得蓝色氧化钨; 当出料端口通入的是由液氨分解出的氮气和氢气构成的混合气体时, 则其中的氢气会将三氧化钨还原为蓝色氧化钨, 在出料端口可以获得蓝色氧化钨; 当出料端口是直接通入氢气时, 则进入的氢气会将三氧化钨还原为蓝色氧化钨。由于采用上述方法进行制备蓝色氧化钨需在出料端口通入氨气或氮、氢混合气体或氢气, 需要增加消耗所通入的氨气等, 致使加工成本增加; 而由仲钨酸铵分解出的氨气大部分由进料口处的风机抽出, 排向大气层, 使大气受到了污染, 进而影响到人民的身体健康。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术之不足, 提供一种仲钨酸铵自还原制备蓝色氧化钨的方法及装置, 使制备过程中, 无需再通入氨气或氮、氢混合气体或氢气, 降低了使用成本; 同时可消除向大气排放氨气等有害气体, 大大减少了对大气所造成的污染。

本发明公开了一种仲钨酸铵自还原制备蓝色氧化钨的方法及装置, 它是以仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原材料, 在密封性良好的容器内, 送入仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 对容器加热, 将仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加热分解成三氧化钨 WO_3 、氨气 NH_3 和水蒸气 H_2O 。

在容器内, 充分利用钨氧化物 WO_x 是氨气 NH_3 分解的良好触媒特性, 将上述热分解出来的



氨气 NH_3 再进一步分解为氮气 N_2 和氢气 H_2 , 其化学反应式如下:

通过控制一定的反应温度和适当的炉气压力, 在容器内, 利用氢气 H_2 将三氧化钨 W_3O_8 还原成蓝色氧化钨 W_2O_7 , 其化学反应式如下:

在出料口对蓝色氧化钨 W_2O_7 进行冷却处理后即可获得蓝色氧化钨 W_2O_7 颗粒。

所述的仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{W}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加热温度为 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 。

所述的控制反应温度设为 $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 。

所述的炉气压力设为 $0 \sim 2$ 毫巴。

一种仲钨酸铵自还原制备蓝色氧化钨的装置, 它包括一用于反应的炉管, 炉管可转动斜装于加热炉中, 炉管的一端设为进料口, 另一端设为出料口, 进料口略高于出料口, 在出料口的端部接有出料斗, 出料斗的下部接有密封出料及冷却装置, 出料斗的上部接有抽气风机, 风机与出料斗之间接有调节气阀, 风机与调节气阀之间接有对空气阀。

所述的密封出料及冷却装置包括一用于推料的螺杆, 一可使螺杆转动的电机, 一可套入螺杆的出料管, 出料管一端与出料斗底部固定相联接, 出料管的外部包覆一层用于冷却的水腔体, 出料管的进料端部与出料斗的出口固定相接。

所述的出料管的进料端部低于该出料管的出料端部。

所述的推料螺杆上所开设的螺纹与出料斗的出口设有一定的间距。

所述的调节气阀与出料斗之间还设有沉降箱。

制备时, 在进料口的进料斗上, 放入仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{W}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 原料, 仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{W}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 沿进料斗的倒锥体向下滑落, 进入进料管, 在进料管内进料螺杆的推动下, 仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{W}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 沿进料管进入炉管, 由于炉管可转动斜装于加热炉中, 且进料口略高于出料口, 在炉管转动下, 炉内物料可沿炉管向前移动, 在炉管内设有 $3 \sim 6$ 个加热区, 各区设有不同的加热温度, 由于进料口采用倒锥体的进料斗, 且出料口设有密封出料及冷却装置, 使炉管成为一较好密封性的容器, 炉管受到炉体的加热后, 进入炉管的仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{W}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在加热温度为 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的加热下, 受热分解成三氧化钨 W_3O_8 、氨气 NH_3 和水蒸气 H_2O , 其化学反应式如下:

炉管被加热时, 炉管在电机的驱动下, 并通过链轮带动而转动, 这样既可以使炉管内的物料向前移动, 又可以使炉管获得均匀的加热; 由上述仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{W}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 热分解出来的氨气 NH_3 , 在钨氧化物 WO_x 的触媒作用下, 进一步分解为氮气 N_2 和氢气 H_2 , 其化学反应式如下:

再通过控制炉管内的反应温度和调节炉气的压力, 反应温度可设定在 $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$, 炉气的压力调为 $0 \sim 2$ 毫巴, 炉气的压力调整是通过对两个阀门即调节气阀和对空气阀进行调节来实现的, 调节气阀装在风机与出料斗之间, 对空气阀装在风机与调节气阀之间, 对两个阀门进行调节后, 实现了调节炉气压力的目的; 这样可以利用氢气 H_2 将三氧化钨 W_3O_8 还原成蓝色氧化钨 W_2O_7 , 其化学反应式如下:

蓝色氧化钨 W_2O_7 形成后, 其颗粒由炉管进入出料斗, 并沿倒锥体漏斗滑入出料管, 与此同时, 一起由炉管出来的水蒸气 H_2O 、氮气 N_2 、氢气 H_2 和部分微粉在风机抽力的作用下, 由出料斗的上部进入沉降箱, 在沉降箱内微粉被收集, 而水蒸气 H_2O 、氮气 N_2 、氢气 H_2 则通过调节气阀并经风机被排入大气层; 由于推料螺杆上所开设的螺纹与出料斗的出口设有一定的间距, 且出料管的进料端部低于其出料端部, 则进入出料管的蓝色氧化钨 W_2O_7 颗粒在出料斗的出口处也即出料管的进料端形成堆栈, 堆栈的结果使出料斗的出口形成较好的密封性, 堆栈形成至出料斗的出口封闭后, 其堆栈边缘的蓝色氧化钨 W_2O_7 颗粒与推



料螺杆的螺纹相接触, 则堆栈边缘的颗粒将随着螺杆的转动而向出料管的出口端移动, 蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$ 颗粒在通过出料管时, 会受到出料管外部所包覆的一层水腔体的冷却, 达到了降温的目的。

本发明的有益效果是, 由于采用了以仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 为原材料, 将仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 加热分解成三氧化钨 WO_3 、氨气 NH_3 和水蒸气 H_2O , 并充分利用了钨氧化物 WO_x 作为氨气 NH_3 分解的良好触媒特性, 将其中的氨气 NH_3 进一步分解为氮气 N_2 和氢气 H_2 , 然后通过控制反应温度和调节炉气的压力, 将三氧化钨 WO_3 还原成蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$, 使得由仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 加热分解成的氨气 NH_3 不再向外排出, 而是分解为氮气 N_2 和氢气 H_2 后排空(其中部分氢气 H_2 , 将三氧化钨 WO_3 还原为蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$), 大大减少了向大气排放的氨气等有害气体, 减少了对大气造成的污染; 同时, 又可免除由出料端口通入氨气或是氮、氢混合气体或是氢气, 实现了其自还原, 使制备成本大大降低, 提高了社会和经济效益。

具体实施方式

实施例一, 参见图 1 所示, 本发明的一种仲钨酸铵制备蓝色氧化钨的方法, 是以仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 为原材料, 在密封性良好的容器即炉管内, 送入仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$, 对炉管加热, 将仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 加热分解成三氧化钨 WO_3 、氨气 NH_3 和水蒸气 H_2O , 其化学反应式如下:

在炉管内, 充分利用钨氧化物 WO_x 是氨气 NH_3 分解的良好触媒特性, 将上述热分解出来的氨气 NH_3 进一步分解为氮气 N_2 和氢气 H_2 , 其化学反应式如下:

再通过控制一定的反应温度和适当的炉气压力, 在炉管内, 利用氢气 H_2 将三氧化钨 WO_3 还原成蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$ 。

在出料口对蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$ 进行冷却处理后即可获得蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$ 颗粒。

实现上述仲钨酸铵自还原制备蓝色氧化钨的方法的装置, 它包括一用于反应的炉管 11, 炉管 11 可转动斜装在加热炉 12 中, 炉管 11 的一端设为进料口, 另一端设为出料口, 进料口略高于出料口, 在进料口的端部接有进料斗 21, 出料口的端部接有出料斗 31, 进料斗 21 与进料管 22 一端固定相接, 进料管 22 与进料螺杆 23 相套, 进料管 22 另一端活动相套于炉管 11; 在加热炉 12 内设有 3~6 个加热区, 各区设有不同的加热温度; 出料斗 31 的下部接有密封出料及冷却装置, 出料斗 31 的上部接有抽气风机 32, 风机 32 与出料斗 31 之间装有调节气阀 33, 风机 32 与调节气阀 33 之间装有对空气阀 34。

其中, 密封出料及冷却装置包括一用于推料的螺杆 351, 一可使螺杆转动的电机 352, 一可套入螺杆的出料管 353, 出料管 353 一端与出料斗 31 底部固定相联接, 出料管 353 的外部包覆一层用于冷却的水腔体 354, 出料管 353 的进料端部与出料斗 31 的出口固定相接; 出料管 353 的进料端部低于该出料管 353 的出料端部; 推料螺杆 351 上所开设的螺纹与出料斗 31 的出口设有一定的间距; 在调节气阀 33 与出料斗 31 之间还设有沉降箱 36。制备时, 在进料口的进料斗 21 上, 放入仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 原料, 仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 沿进料斗 21 的倒锥体向下滑落, 进入进料管 22, 在进料管 22 内进料螺杆 23 的推动下, 仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 沿进料管 22 进入炉管 11, 由于炉管 11 可转动斜装于加热炉 12 中, 且进料口略高于出料口, 在炉管 11 转动下, 炉内物料可沿炉管 11 向前移动, 在炉管 11 内设有 3~6 个加热区, 各区设有不同的加热温度, 由于进料口采用倒锥体的进料斗 21, 出料口设有密封出料及冷却装置, 炉管 11 成为一有较好密封性的容器, 炉管 11 受到炉体 12 的加热后, 进入炉管 11 的仲钨酸铵



$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在加热温度为 400°C 的加热下, 受热分解成三氧化钨 WO_3 、氨气 NH_3 和水蒸气 H_2O , 其化学反应式如下:

炉管 11 被加热时, 炉管 11 在电机的驱动下, 并通过链轮带动而转动, 这样既可以使炉管 11 内的物料向前移动, 又可以使炉管 11 获得均匀的加热; 由上述仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 热分解出来的氨气 NH_3 , 在钨氧化物 WO_x 的触媒作用下, 进一步分解为氮气 N_2 和氢气 H_2 , 其化学反应式如下:

再通过控制炉管 11 内的反应温度和适当的炉气压力, 反应温度可设定在 550°C , 炉气的压力调为 0.2 毫巴, 炉气的压力调整是通过对两个阀门即调节气阀 33 和对空气阀 34 进行调节来实现的, 调节气阀 33 装在风机 32 与出料斗 31 之间, 对空气阀 34 装在风机 32 与调节气阀 33 之间, 对两个阀门 33、34 进行调节后, 实现了调节炉气压力的目的; 这样可以利用氢气 H_2 将三氧化钨 WO_3 还原成蓝色氧化钨 $\text{WO}_2.9$, 其化学反应式如下:

蓝色氧化钨 $\text{WO}_2.9$ 形成后, 其颗粒由炉管 11 进入出料斗 31, 并沿倒锥体漏斗滑入出料管 353, 与此同时, 一起由炉管 11 出来的水蒸气 H_2O 、氮气 N_2 、氢气 H_2 和部分微粉在风机 32 抽力的作用下, 由出料斗 31 的上部进入沉降箱 36, 在沉降箱 36 内微粉被收集, 而水蒸气 H_2O 、氮气 N_2 、氢气 H_2 则通过调节气阀 33 并经风机 32 被排入大气层; 由于推料螺杆 351 上所开设的螺纹与出料斗 31 的出口设有一定的间距, 且出料管 353 的进料端部低于其出料端部, 则进入出料管 353 的蓝色氧化钨 $\text{WO}_2.9$ 颗粒在出料斗 31 的出口处也即出料管 353 的进料端形成堆栈, 堆栈的结果使出料斗 31 的出口形成较好的密封性, 堆栈形成至出料斗 31 的出口封闭后, 其堆栈边缘的蓝色氧化钨 $\text{WO}_2.9$ 颗粒与推料螺杆 351 的螺纹相接触, 则堆栈边缘的颗粒将随着螺杆 351 的转动而向出料管 353 的出口端移动, 蓝色氧化钨 $\text{WO}_2.9$ 颗粒在通过出料管 353 时, 会受到出料管 353 外部所包覆的一层水腔体 354 的冷却, 达到降温的目的。

实施例二, 参见图 1 所示, 本发明的一种仲钨酸铵制备蓝色氧化钨的方法, 与实施例一的不同之处在于, 仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 受加热时, 其加热温度设在 600°C ; 而炉管内的反应温度设在 750°C ; 炉气压力调节为 1.5 毫巴。

实施例三, 参见图 1 所示, 本发明的一种仲钨酸铵制备蓝色氧化钨的方法, 与实施例一的不同之处在于, 仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 受加热时, 其加热温度设在 500°C ; 而炉管内的反应温度设在 650°C ; 炉气的压力调节为 0.5 毫巴。