



一種仲鎢酸銨自還原製備藍色氧化鎢的方法及裝置

CN 1238259 C

摘要

本發明公開了一種仲鎢酸銨自還原製備藍色氧化鎢的方法及裝置，它是以仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 為原材料，在密封性良好的容器內，送入仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，對容器加熱，將仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加熱分解成三氧化鎢 WO_3 、氨氣 NH_3 和水蒸氣 H_2O 。

說明

一種仲鎢酸銨自還原製備藍色氧化鎢的方法及裝置

技術領域

本發明屬於金屬冶煉技術，特別是涉及一種仲鎢酸銨自還原製備藍色氧化鎢的方法及裝置。

背景技術

藍色氧化鎢可用於製作鎢粉，鎢是一種最難熔的金屬，熔點高達 3410°C 左右，其硬度高，延性強，常溫下不受空氣的侵蝕，正因為鎢具有這些特點，使得鎢粉的應用範圍較為廣泛，如可用于製備高比重合金，應用於自動手錶擺錘、電訊振動子、飛機平衡板、防 α 射線、 α 射線、 γ 射線保護板等等；還可用于製備電工合金，如高壓觸頭等。目前，國內外生產藍色氧化鎢的方法，是以仲鎢酸銨為原料，採用在出料埠通入氨氣或是通入由液氨分解出的氨、氫混合氣體或是直接通入氫氣，在進料埠處風機的抽吸下，氨氣或氨、氫混合氣體或氫氣由出料埠進入，經過爐管後，從進料埠排出，當出料埠通入的是氨氣時，氨氣在爐管內會受到鎢氧化物的作用，被分解為氮氣和氫氣，則其中的氫氣會將三氧化鎢還原為藍色氧化鎢，在出料埠可以獲得藍色氧化鎢；當出料埠通入的是由液氨分解出的氨氣和氫氣構成的混合氣體時，則其中的氫氣會將三氧化鎢還原為藍色氧化鎢，在出料埠可以獲得藍色氧化鎢；當出料埠是直接通入氫氣時，則進入的氫氣會將三氧化鎢還原為藍色氧化鎢。由於採用上述方法進行製備藍色氧化鎢需在出料埠通入氨氣或氨、氫混合氣體或氫氣，需要增加消耗所通入的氨氣等，致使加工成本增加；而由仲鎢酸銨分解出的氨氣大部分由進料口處的風機抽出，排向大氣層，使大氣受到了污染，進而影響到人民的身體健康。

發明內容

本發明的目的在於克服現有技術之不足，提供一種仲鎢酸銨自還原製備藍色氧化鎢的方法及裝置，使製備過程中，無需再通入氨氣或氨、氫混合氣體或氫氣，降低了使用成本；同時可消除向大氣排放氨氣等有害氣體，大大減少了對大氣所造成的污染。

本發明公開了一種仲鎢酸銨自還原製備藍色氧化鎢的方法及裝置，它是以仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 為原材料，在密封性良好的容器內，送入仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，對容器加熱，將仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加熱分解成三氧化鎢 WO_3 、氨氣 NH_3 和水蒸氣 H_2O 。

在容器內，充分利用鎢氧化物 WO_x 是氨氣 NH_3 分解的良好觸媒特性，將上述熱分解出來的



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 WO_3 还原成蓝色氧化钨 $\text{WO}_2.9$, 其化学反应式如下:

在出料口对蓝色氧化钨 $\text{WO}_2.9$ 进行冷却处理后即可获得蓝色氧化钨 $\text{WO}_2.9$ 颗粒。

所述的仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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紋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 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 原料, 仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 WO_3 、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 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 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紋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 $\text{WO}_2.9$ 颗粒在出料斗的出口处也即出料管的进料端形成堆叠, 堆叠的结果使出料斗的出口形成较好的密封性, 堆叠形成至出料斗的出口封闭后, 其堆叠边缘的蓝色氧化钨 $\text{WO}_2.9$ 颗粒与推



料螺杆的螺紋相接觸，則堆疊邊緣的顆粒將隨著螺杆的轉動而向出料管的出口端移動，藍色氧化鎢 W02.9 顆粒在通過出料管時，會受到出料管外部所包覆的一層水腔體的冷卻，達到了降溫的目的。

本發明的有益效果是，由於採用了以仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 為原材料，將仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加熱分解成三氧化鎢 WO_3 、氨氣 NH_3 和水蒸氣 H_2O ，並充分利用了鎢氧化物 WO_X 作為氨氣 NH_3 分解的良好觸媒特性，將其中的氨氣 NH_3 進一步分解為氮氣 N_2 和氫氣 H_2 ，然後通過控制反應溫度和調節爐氣的壓力，將三氧化鎢 WO_3 還原成藍色氧化鎢 W02.9，使得由仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加熱分解成的氨氣 NH_3 不再向外排出，而是分解為氮氣 N_2 和氫氣 H_2 後排空（其中部分氫氣 H_2 ，將三氧化鎢 WO_3 還原為藍色氧化鎢 W02.9），大大減少了向大氣排放的氨氣等有害氣體，減少了對大氣造成的污染；同時，又可免除由出料埠通入氨氣或是氮、氫混合氣體或是氫氣，實現了其自還原，使製備成本大大降低，提高了社會和經濟效益。

具體實施方式

實施例一，參見圖 1 所示，本發明的一種仲鎢酸銨製備藍色氧化鎢的方法，是以仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 為原材料，在密封性良好的容器即爐管內，送入仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，對爐管加熱，將仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加熱分解成三氧化鎢 WO_3 、氨氣 NH_3 和水蒸氣 H_2O ，其化學反應式如下：

在爐管內，充分利用鎢氧化物 WO_X 是氨氣 NH_3 分解的良好觸媒特性，將上述熱分解出來的氨氣 NH_3 進一步分解為氮氣 N_2 和氫氣 H_2 ，其化學反應式如下：

再通過控制一定的反應溫度和適當的爐氣壓力，在爐管內，利用氫氣 H_2 將三氧化鎢 WO_3 還原成藍色氧化鎢 W02.9。

在出料口對藍色氧化鎢 W02.9 進行冷卻處理後即可獲得藍色氧化鎢 W02.9 顆粒。

實現上述仲鎢酸銨自還原製備藍色氧化鎢的方法的裝置，它包括一用於反應的爐管 11，爐管 11 可轉動斜裝在加熱爐 12 中，爐管 11 的一端設為進料口，另一端設為出料口，進料口略高於出料口，在進料口的端部接有進料斗 21，出料口的端部接有出料斗 31，進料斗 21 與進料管 22 一端固定相接，進料管 22 與進料螺杆 23 相套，進料管 22 另一端活動相套于爐管 11；在加熱爐 12 內設有 3~6 個加熱區，各區設有不同的加熱溫度；出料斗 31 的下部接有密封出料及冷卻裝置，出料斗 31 的上部接有抽氣風機 32，風機 32 與出料斗 31 之間裝有調節氣閥 33，風機 32 與調節氣閥 33 之間裝有對空氣閥 34。

其中，密封出料及冷卻裝置包括一用於推料的螺杆 351，一可使螺杆轉動的電機 352，一可套入螺杆的出料管 353，出料管 353 一端與出料斗 31 底部固定相聯接，出料管 353 的外部包覆一層用於冷卻的水腔體 354，出料管 353 的進料端部與出料斗 31 的出口固定相接；出料管 353 的進料端部低於該出料管 353 的出料端部；推料螺杆 351 上所開設的螺紋與出料斗 31 的出口設有一定的間距；在調節氣閥 33 與出料斗 31 之間還設有沉降箱 36。製備時，在進料口的進料斗 21 上，放入仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 原料，仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 沿進料斗 21 的倒錐體向下滑落，進入進料管 22，在進料管 22 內進料螺杆 23 的推動下，仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 沿進料管 22 進入爐管 11，由於爐管 11 可轉動斜裝於加熱爐 12 中，且進料口略高於出料口，在爐管 11 轉動下，爐內物料可沿爐管 11 向前移動，在爐管 11 內設有 3~6 個加熱區，各區設有不同的加熱溫度，由於進料口採用倒錐體的進料斗 21，出料口設有密封出料及冷卻裝置，爐管 11 成為一有較好密封性的容器，爐管 11 受到爐體 12 的加熱後，進入爐管 11 的仲鎢酸銨



5(NH₄)₂O · 12W₂O₃ · 5H₂O 在加熱溫度為 400°C 的加熱下, 受熱分解成三氧化鎢 W₂O₃、氨氣 NH₃ 和水蒸氣 H₂O, 其化學反應式如下:

爐管 11 被加熱時, 爐管 11 在電機的驅動下, 並通過鏈輪帶動而轉動, 這樣既可以使爐管 11 內的物料向前移動, 又可以使爐管 11 獲得均勻的加熱; 由上述仲鎢酸銨 5(NH₄)₂O · 12W₂O₃ · 5H₂O 熱分解出來的氨氣 NH₃, 在鎢氧化物 WOX 的觸媒作用下, 進一步分解為氮氣 N₂ 和氫氣 H₂, 其化學反應式如下:

再通過控制爐管 11 內的反應溫度和適當的爐氣壓力, 反應溫度可設定在 550°C, 爐氣的壓力調為 0.2 毫巴, 爐氣的壓力調整是通過對兩個閥門即調節氣閥 33 和對空氣閥 34 進行調節來實現的, 調節氣閥 33 裝在風機 32 與出料斗 31 之間, 對空氣閥 34 裝在風機 32 與調節氣閥 33 之間, 對兩個閥門 33、34 進行調節後, 實現了調節爐氣壓力的目的; 這樣可以利用氫氣 H₂ 將三氧化鎢 W₂O₃ 還原成藍色氧化鎢 W₂O_{2.9}, 其化學反應式如下:

藍色氧化鎢 W₂O_{2.9} 形成後, 其顆粒由爐管 11 進入出料斗 31, 並沿倒錐體漏斗滑入出料管 353, 與此同時, 一起由爐管 11 出來的水蒸氣 H₂O、氮氣 N₂、氫氣 H₂ 和部分微粉在風機 32 抽力的作用下, 由出料斗 31 的上部進入沉降箱 36, 在沉降箱 36 內微粉被收集, 而水蒸氣 H₂O、氮氣 N₂、氫氣 H₂ 則通過調節氣閥 33 並經風機 32 被排入大氣層; 由於推料螺絲 351 上所開設的螺紋與出料斗 31 的出口設有一定的間距, 且出料管 353 的進料端部低於其出料端部, 則進入出料管 353 的藍色氧化鎢 W₂O_{2.9} 顆粒在出料斗 31 的出口處也即出料管 353 的進料端形成堆疊, 堆疊的結果使出料斗 31 的出口形成較好的密封性, 堆疊形成至出料斗 31 的出口封閉後, 其堆疊邊緣的藍色氧化鎢 W₂O_{2.9} 顆粒與推料螺絲 351 的螺紋相接觸, 則堆疊邊緣的顆粒將隨著螺絲 351 的轉動而向出料管 353 的出口端移動, 藍色氧化鎢 W₂O_{2.9} 顆粒在通過出料管 353 時, 會受到出料管 353 外部所包覆的一層水腔體 354 的冷卻, 達到降溫的目的。

實施例二, 參見圖 1 所示, 本發明的一種仲鎢酸銨製備藍色氧化鎢的方法, 與實施例一的不同之處在於, 仲鎢酸銨 5(NH₄)₂O · 12W₂O₃ · 5H₂O 受加熱時, 其加熱溫度設在 600°C; 而爐管內的反應溫度設在 750°C; 爐氣壓力調節為 1.5 毫巴。

實施例三, 參見圖 1 所示, 本發明的一種仲鎢酸銨製備藍色氧化鎢的方法, 與實施例一的不同之處在於, 仲鎢酸銨 5(NH₄)₂O · 12W₂O₃ · 5H₂O 受加熱時, 其加熱溫度設在 500°C; 而爐管內的反應溫度設在 650°C; 爐氣的壓力調節為 0.5 毫巴。