



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102380618 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 21

(21) 申请号 201110355922. 0

(22) 申请日 2011. 11. 10

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号北
科大科技处

(72) 发明人 吴成义 郭志猛 林涛 李艳军

辛延君 王文琴 温芳 张稳稳

(74) 专利代理机构 北京东方汇众知识产权代理

事务所(普通合伙) 11296

代理人 刘淑芬

(51) Int. Cl.

B22F 9/22 (2006. 01)

C22B 34/36 (2006. 01)

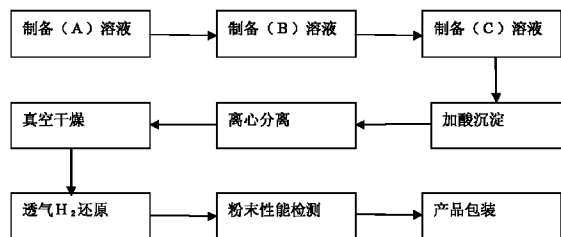
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种用硫酸沉淀—H₂ 透气还原工艺制备纳米钨粉的方法

(57) 摘要

本发明属于金属材料中金属粉末制备技术领域,特别是提供了一种用硫酸沉淀—H₂透气还原工艺制备纳米级钨粉的方法,适用于纳米级钨粉的大规模工业化生产。其特征在于:采用一种钨酸铵稀溶液与稀硫酸水溶液在隔离剂和分散剂共同作用下进行沉淀反应,生成纳米颗粒状钨酸沉淀物,经高速离心分离,反复清洗,真空干燥,连续透气式 H₂ 还原炉还原,最终制备成平均粒径 ≤ 35nm 的纳米钨粉。本发明优点为:成本低,生产效率高,设备简单,工序短,投资少,易实现连续化、自动化大规模生产。



1. 一种用硫酸沉淀— H_2 透气还原工艺制备纳米钨粉的方法,其特征在于:采用一种钨酸铵稀溶液与稀硫酸水溶液在隔离剂和分散剂共同作用下进行沉淀反应,生成纳米颗粒状钨酸沉淀物,经高速离心分离,反复清洗,真空干燥,连续透气式 H_2 还原炉还原,最终制备成平均粒径 $\leq 35nm$ 的纳米钨粉;具体工艺步骤为:

1) 制备钨酸铵稀溶液(A):

将浓度为 30% 的钨酸铵溶液 387.6ml. 加入到 612.4ml 的蒸馏水中,不断搅拌制成浓度为 0.5mol/L 的钨酸铵稀释溶液(A);浓度为 30% 的钨酸铵溶液含 WO_3 的质量分数比重为 1.29mol/L;

2) 制备隔离剂和分散剂溶液(B),所述隔离剂为 PVA 即聚乙烯醇,分散剂为 SDS 即十二烷基硫酸钠;

按 PVA : H_2O =2:100 ;SDS : H_2O =2:100 的质量比,分别称量 PVA 和 SDS,同时加入到蒸馏水中,在 80 ~ 100 $^{\circ}C$ 加热,不断搅拌直至完全溶解制成溶液(B);

3) 制备含隔离剂和分散剂的钨酸铵稀溶液(C):

按钨酸铵稀溶液体积比 A:B=4:1 将 A, B 两种溶液混合强力搅拌 30 ~ 60min 制成溶液(C);

4) 加酸沉淀:

将浓度为 0.5mol/L 的稀硫酸溶液,按体积比,溶液(C):稀硫酸=1:1,在不断强力搅拌下将稀硫酸溶液加入到溶液(C)中,持续搅拌 1 ~ 1.5h 后静置 2 ~ 4 小时,得到含有沉淀物的反应得母液送去离心分离;

5) 高速离心分离纳米颗粒状的钨酸沉淀物:

在 ZL 200410088759.6 记载的连续式高速离心机内将反应废液与沉淀物颗粒分离然后抽出残留废液;在离心机内反复加入蒸馏水搅拌清洗,沉淀物再离心分离并抽出废液,沉淀物中的硫酸根粒子清洗掉;最后一次用酒精脱水清洗,按质量比,沉淀物:工业酒精=1:5,搅拌 30 分钟制成浑浊液,再经离心分离,脱除沉淀物中的残余水并回收酒精;

6) 真空干燥

将离心脱水后的沉淀物泥浆或湿粉块,放入真空干燥箱内,在 20 ~ 30pa、60 ~ 90 $^{\circ}C$ 条件下干燥 1 ~ 2h;干燥后的粉末过 150 目筛网,以清除外表杂物,即制成纳米级超细的 WO_3 前驱体粉末;

7) 连续透气式 H_2 还原制备纳米钨粉:

将上述真空干燥后的 (WO_3) 前驱体粉末放入透气式舟皿中,在 ZL200520023268.3 记载的连续透气式 H_2 还原炉中一次还原成平均粒径为 35nm 的纳米钨粉,还原条件:温度 650 ~ 750 $^{\circ}C$,时间 40 ~ 65min, H_2 气截面流量 50 ~ 80ml/cm².min;

8) 纳米钨粉的性能检测

对纳米钨粉的性能检测主要进行 XRD, FSEM (场发射扫描电镜) 和 BET (比表面), SAXS, (国际新标准纳米粉粒度及粒度组成检测法) 测定;

9) 纳米钨粉的包装

纳米钨粉的包装必须采用真空双层铝塑袋包装,外层还应使用金属外壳保护容器。

2. 如权利要求 1 所述一种用硫酸沉淀— H_2 透气还原工艺制备纳米钨粉的方法,其特征在于:所述稀硫酸水溶液能用稀硝酸或稀盐酸替代。

一种用硫酸沉淀—H₂ 透气还原工艺制备纳米钨粉的方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属材料中金属粉末制备技术领域,特别是提供了一种用硫酸沉淀—H₂ 透气还原工艺制备纳米级钨粉的方法,适用于纳米级钨粉的大规模工业化生产。

背景技术

[0002] 金属钨粉广泛的被用于制备高熔点纯钨制品,如火箭喷管,重装甲穿甲弹,钨丝、钨棒、钨板,钨箔,及各种超高温耐热零件等。钨与一定量的铁,镍,银,铜等金属可制成多种系列的高比重合金,集束弹丸零件,计算机的 CPU 热枕材料,半导体管的封装材料,飞机尾部配重材料自动表摆锤,高性能电触头材料等。由于钨对多种辐射线都有很好的防护能力,近年来又被广泛应用到核聚变反应堆材料中。自 1923 年以来,由于硬质合金产业的飞速发展,几乎有 2/3 的钨粉被用来制成 WC 粉,以满足世界年产约 8 万多吨硬质合金的需要,近年来,随着上述工业的发展,对超细颗粒特别是纳米级钨粉的要求更加迫切,世界各工业大国 20 多年来,已投入了大量人力物力,开发研究纳米级钨粉的生产技术,出现了近百项发明专利。我国近 20 年来已有国家 863, 973 及国家自然科学基金等重点科研项目研究,已获得了多项发明专利。

[0003] 近 40 年的专利技术和生产厂家所用的钨粉的生产技术大体分为三类,1. 湿法(碱法)提钨:过滤、焙烧、H₂ 还原工艺。2. 湿法(酸法)提钨:过滤、焙烧、H₂ 还原工艺。这两类方法主要由矿石原料生产钨粉的典型工艺,其特点主要是可大批量生产中细颗粒(0.5 ~ 8 微米)的钨粉,缺点是生产中由于使用的过滤布袋网孔太粗,导致钨酸铵或三氧化钨颗粒太粗,故不能生产 ≤ 0.3 微米的超细或纳米级的钨粉。3. 钨酸铵三氧化钨还原法,此方法实际上是前两种方法的后段工序,其原料仍然是以前二类工艺所得的中细颗粒钨酸铵或三氧化钨粉经 H₂ 还原制取钨粉的工艺,故仍然不能生产出纳米级钨粉。

发明内容

[0004] 本发明目的是解决纳米颗粒的沉淀、分离难和 WO₃ 纳米颗粒在还原过程中水蒸气对纳米钨粉颗粒长大现象难以控制的难题。用强酸与钨酸铵反应在水溶液中可生成纳米级钨酸颗粒沉淀物,经连续式高速离心机分离取出钨酸的纳米颗粒沉淀物,再经真空干燥后用连续透气强排水式 H₂ 还原炉低温还原制备出平均粒径 ≤ 35nm 的纳米钨粉。

[0005] 一种用硫酸沉淀—H₂ 透气还原工艺制备纳米钨粉的方法,其特征在于:采用一种钨酸铵稀溶液与稀硫酸水溶液在隔离剂和分散剂共同作用下进行沉淀反应,生成纳米颗粒状钨酸沉淀物,经高速离心分离,反复清洗,真空干燥,连续透气式 H₂ 还原炉还原,最终制备成平均粒径 ≤ 35nm 的纳米钨粉。在钨酸铵水溶液中事先加入隔离剂和分散剂的目的是为了使钨酸(H₂WO₄)的纳米级沉淀粒子不会聚集长大。

[0006] 具体工艺步骤为:

1) 制备钨酸铵稀溶液(A):

将浓度为 30% 的钨酸铵溶液 387.6ml. 加入到 612.4ml 的蒸馏水中,不断搅拌制成浓

度为 0.5mol/L 的钨酸铵稀释溶液(A);浓度为 30% 的钨酸铵溶液含 WO_3 的质量分数比重为 1.29mol/L;

2) 制备隔离剂和分散剂溶液(B),即 PVA 和 SDS 溶液(B):

按 PVA : H_2O =2:100 ;SDS : H_2O =2:100 的质量比,分别称量 PVA 和 SDS,同时加入到蒸馏水中,在 80 ~ 100°C 加热,不断搅拌直至完全溶解制成溶液(B);

3) 制备含隔离剂和分散剂的钨酸铵稀溶液(C):

按钨酸铵稀溶液体积比 A:B=4:1 将 A,B 两种溶液混合强力搅拌 30 ~ 60min 制成溶液(C);

4) 加酸沉淀:

将浓度为 0.5mol/L 的稀硫酸溶液,按体积比,溶液(C):稀硫酸=1:1,在不断强力搅拌下将稀硫酸溶液加入到溶液(C)中,持续搅拌 1 ~ 1.5h 后静置 2 ~ 4 小时,得到含有沉淀物的反应得母液送去离心分离;

5) 高速离心分离纳米颗粒状的钨酸沉淀物。

[0007] 在 ZL 200410088759.6 记载的连续式高速离心机内将反应废液与沉淀物颗粒分离然后抽出残留废液;在离心机内反复加入蒸馏水搅拌清洗,沉淀物再离心分离并抽出废液,沉淀物中的硫酸根粒子清洗掉;最后一次用酒精脱水清洗,按质量比,沉淀物:工业酒精=1:5,搅拌 30 分钟制成浑浊液,再经离心分离,脱除沉淀物中的残余水并回收酒精;

6) 真空干燥

将离心脱水后的沉淀物泥浆或湿粉块,放入真空干燥箱内,在 20 ~ 30pa、60 ~ 90°C 条件下干燥 1 ~ 2h;干燥后的粉末过 150 目筛网,以清除外表杂物,即制成纳米级超细的 WO_3 前驱体粉末。

[0008] 7) 连续透气式 H_2 还原制备纳米钨粉:

将上述真空干燥后的 (WO_3) 前驱体粉末放入透气式舟皿中,在 ZL200520023268.3 记载的连续透气式 H_2 还原炉中一次还原成平均粒径为 35nm 的纳米钨粉,还原条件:温度 650 ~ 750°C,时间 40 ~ 65min, H_2 气截面流量 50 ~ 80ml/cm².min;

8) 纳米钨粉的性能检测

对纳米钨粉的性能检测主要进行 XRD, FSEM (场发射扫描电镜)和 BET (比表面), SAXS, (国际新标准纳米粉粒度及粒度组成检测法)测定;

9) 纳米钨粉的包装

纳米钨粉的包装必须采用真空双层铝塑袋包装,外层还应使用金属外壳保护容器。日常使用过程中,所用操作应在真空操作箱内进行。

[0009] 所述隔离剂为 PVA 即聚乙烯醇,分散剂为 SDS 即十二烷基硫酸钠。

[0010] 所述稀硫酸水溶液可以用稀硝酸或稀盐酸替代。

[0011] 本发明的优点

(1) 从生产技术上提供了一种能够快速连续地大规模化,生产纳米级超细的(平均粒径为 35nm)的金属钨粉的新技术。

[0012] (2) 所用设备简单,工序短,投资少,易实现连续化自动化控制,大大提高了我国纳米钨粉的自动化生产水平。

[0013] (3) 采用连续式高速离心自动分离技术代替古老传统的布袋过滤技术,不仅提高

了钨矿资源的利用效率,更重要的是提高了纳米颗粒的沉淀生产效率,使纳米粉末的工业化生产成为可能。

[0014] (4)采用连续透气强排水式 H_2 还原炉,从根本上解决了在钨粉还原过程中,残存在物料中的水蒸气对钨粉颗粒长大作用难以控制的难题,故从设备上,能保证纳米钨粉的正常、稳定的生产。

[0015] (5)生产的纳米钨粉,呈近球形,粒度均匀,粒度分布窄,分散性好。

[0016] (6)所用设备简单投资少,易上马,适合中小企业快速生产。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明工艺流程图。

具体实施方式

[0018] 实施例 1:制备 1kg 的纳米钨粉应按下列步骤完成。

[0019] 1. 制备 A 溶液:称量 30% (含 WO_3 的质量分数)的钨酸铵溶液 4204g,加入蒸馏水 6680g,不断搅拌制成浓度为 0.5mol/L 的稀钨酸铵溶液(A) 10.88kg。

[0020] 2. 制备 B 溶液:称量 PVA 粉和 SDS 粉各 21.8g 同时加入到 1047g 的蒸馏水中,制成浓度为 4%(质量)的隔离—分散剂溶液(B) 1090.6g。

[0021] 3. 制备 C 溶液:将 A、B 两种溶液按 A:B = 10:1(体积比)将 10.88 kg 的 A 溶液与 1.09kg 的 B 溶液混合,配制成含隔离—分散剂(0.336% 质量浓度)的溶液(C) 11.99kg。

[0022] 4. 加酸沉淀:配制稀硫酸溶液:将浓硫酸缓慢加入到蒸馏水中配制成 0.5mol/L 的稀硫酸溶液 11.99kg。然后按 C 溶液:稀硫酸 = 1:1(体积比),在不断强力搅拌下将稀硫酸溶液加入到 C 溶液中持续搅拌 1 小时后静置 3 小时,然后将反应液用耐酸泵连续不断的注入到连续式离心分离机内。

[0023] 5. 高速离心分离纳米颗粒状钨酸沉淀物

在 10L 容积的离心机中连续不断的将反应溶液中的钨酸沉淀物与废液分离,排除废液后注入蒸馏水,在离心机中不断搅拌、清洗沉淀物,再开动离心机排除清洗废液,如此反复 6 次,然后加入 8L 工业酒精,搅拌清洗后再离心分离,排除回收酒精,取出泥浆状或湿粉块状纳米钨酸沉淀物。

[0024] 6. 真空干燥

将离心脱水后的沉淀物泥浆或湿粉块,放入真空干燥箱内,在(20 ~ 30pa, 60 ~ 90℃)下干燥(1 ~ 2h)并回收酒精。干燥后的粉末过(150 目)筛网,以清除外来杂物。可制成纳米级超细的 WO_3 前驱体粉末。

[0025] 7. 连续透气式 H_2 还原制备纳米钨粉。

[0026] 将上述真空干燥后的(WO_3)前驱体粉末放入透气式舟皿中,在连续透气式 H_2 还原炉(发明专利 ZL200520023268.3)中 650 ~ 750 °C, 40 ~ 65min, H_2 气截面流量(50 ~ 80ml/cm².min)条件下,一次还原成平均粒径为 35nm 的纳米钨粉。

[0027] 8. 纳米钨粉的性能检测。

[0028] 对纳米钨粉的性能检测主要进行 XRD 物相分析,FSEM(场发射扫描电镜)和 BET(比表面),SAXS,(国际新标准纳米粉粒度及粒度组成检测法)测定。

[0029] 9. 产品真空包装。

[0030] 实施例 2 :制备 5kg 的纳米钨粉应按下列步骤完成。

[0031] 1. 制备 A 溶液 :称量 30% (含 WO_3 的质量分数)的钨酸铵溶液 21020g,加入蒸馏水 33400g,不断搅拌制成浓度为 0.5mol/L 的稀钨酸铵溶液(A) 54.42kg。

[0032] 2. 制备 B 溶液 :称量 PVA 粉和 SDS 粉各 109g 同时加入到 5235g 的蒸馏水中,制成浓度为 4% (质量) 的隔离一分散剂溶液(B) 5344g。

[0033] 3. 制备 C 溶液 :将 A、B 两种溶液按 A:B = 10:1 (体积比) 将 54.40 kg 的 A 溶液与 1.09kg 的 B 溶液混合,配制成含隔离一分散剂 (0.336% 质量浓度) 的溶液 (C) 59.95kg。

[0034] 4. 加酸沉淀 :配制稀硫酸溶液 :将浓硫酸缓慢加入到蒸馏水中配制成 0.5mol/L 的稀硫酸溶液 59.95kg。然后按 C 溶液 :稀硫酸 = 1:1 (体积比),在不断强力搅拌下将硫酸溶液加入到 C 溶液中持续搅拌 1 小时后静置 3 小时,然后将反应液用耐酸泵连续不断的注入到连续式离心分离机内。

[0035] 5. 高速离心分离纳米颗粒状钨酸沉淀物

在 10L 容积的离心机中连续不断的将反应溶液中的钨酸沉淀物与废液分离,排除废液后注入蒸馏水,在离心机中不断搅拌、清洗沉淀物,再开动离心机排除清洗废液,如此反复 6 次,然后加入 8L 工业酒精,搅拌清洗后再离心分离,排除回收酒精,取出泥浆状或湿粉块状纳米钨酸沉淀物。

[0036] 6. 真空干燥

将离心脱水后的沉淀物泥浆或湿粉块,放入真空干燥箱内,在 (20 ~ 30pa, 60 ~ 90℃) 下干燥 (1 ~ 2h) 并回收酒精。干燥后的粉末过 (150 目) 筛网,以清除外来杂物。可制成纳米级超细的 WO_3 前驱体粉末。

[0037] 7. 连续透气式 H_2 还原制备纳米钨粉。

[0038] 将上述真空干燥后的 (WO_3) 前驱体粉末放入透气式舟皿中,在连续透气式 H_2 还原炉 (发明专利 ZL200520023268.3) 中 650 ~ 750 °C, 40 ~ 65min, H_2 气截面流量 (50 ~ 80ml/cm².min) 条件下,一次还原成平均粒径为 35nm 的纳米钨粉。

[0039] 8. 纳米钨粉的性能检测

对纳米钨粉的性能检测主要进行 XRD 物相分析, FSEM (场发射扫描电镜) 和 BET (比表面), SAXS, (国际新标准纳米粉粒度及粒度组成检测法) 测定。

[0040] 9. 产品真空包装。

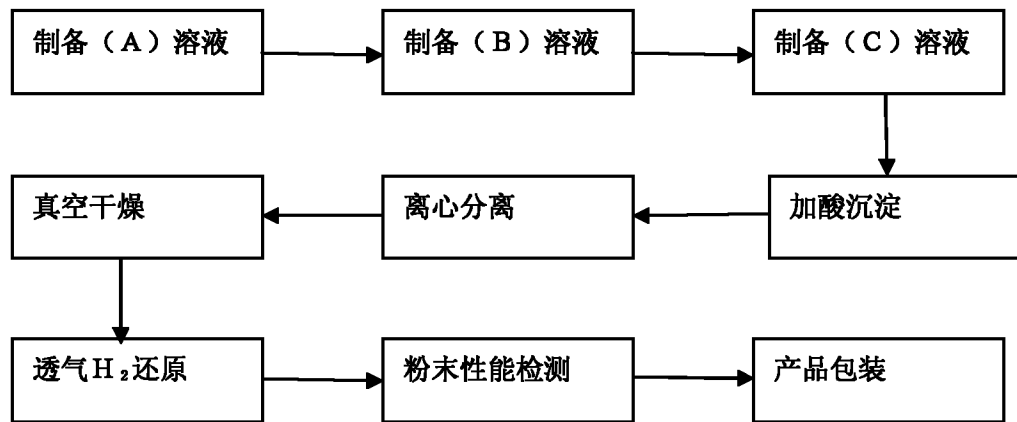


图 1