

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

Metatungstato de amonio (AMT)

Propiedades, procesos y aplicaciones físicas y químicas

CTIA GRUPO LTD

Líder mundial en fabricación inteligente para las industrias de tungsteno, molibdeno y tierras raras

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Introducción a CTIA GROUP

CTIA GROUP LTD, una subsidiaria de propiedad absoluta con personalidad jurídica independiente establecida por CHINATUNGSTEN ONLINE, se dedica a promover el diseño y la fabricación inteligentes, integrados y flexibles de materiales de tungsteno y molibdeno en la era del Internet industrial. CHINATUNGSTEN ONLINE, fundada en 1997 con www.chinatungsten.com como punto de partida, el primer sitio web de productos de tungsteno de primer nivel de China, es la empresa de comercio electrónico pionera del país que se centra en las industrias de tungsteno, molibdeno y tierras raras. Aprovechando casi tres décadas de profunda experiencia en los campos de tungsteno y molibdeno, CTIA GROUP hereda las excepcionales capacidades de diseño y fabricación de su empresa matriz, servicios superiores y reputación comercial global, convirtiéndose en un proveedor integral de soluciones de aplicaciones en los campos de productos químicos de tungsteno, metales de tungsteno, carburos cementados, aleaciones de alta densidad, molibdeno y aleaciones de molibdeno.

Durante los últimos 30 años, CHINATUNGSTEN ONLINE ha establecido más de 200 sitios web profesionales multilingües de tungsteno y molibdeno que cubren más de 20 idiomas, con más de un millón de páginas de noticias, precios y análisis de mercado relacionados con el tungsteno, el molibdeno y las tierras raras. Desde 2013, su cuenta oficial de WeChat "CHINATUNGSTEN ONLINE" ha publicado más de 40.000 piezas de información, sirviendo a casi 100.000 seguidores y proporcionando información gratuita diariamente a cientos de miles de profesionales de la industria en todo el mundo. Con visitas acumuladas a su grupo de sitios web y cuenta oficial que alcanzan miles de millones de veces, se ha convertido en un centro de información global y autorizado reconocido para las industrias de tungsteno, molibdeno y tierras raras, que brinda noticias multilingües las 24 horas del día, los 7 días de la semana, rendimiento de productos, precios de mercado y servicios de tendencias del mercado.

Sobre la base de la tecnología y la experiencia de CHINATUNGSTEN ONLINE, CTIA GROUP se centra en satisfacer las necesidades personalizadas de los clientes. Utilizando la tecnología de IA, diseña y produce de forma colaborativa productos de tungsteno y molibdeno con composiciones químicas y propiedades físicas específicas (como el tamaño de partícula, la densidad, la dureza, la resistencia, las dimensiones y las tolerancias) con los clientes. Ofrece servicios integrados de proceso completo que van desde la apertura de moldes, la producción de prueba hasta el acabado, el embalaje y la logística. Durante los últimos 30 años, CHINATUNGSTEN ONLINE ha proporcionado servicios de investigación y desarrollo, diseño y producción para más de 500,000 tipos de productos de tungsteno y molibdeno a más de 130,000 clientes en todo el mundo, sentando las bases para una fabricación personalizada, flexible e inteligente. Basándose en esta base, CTIA GROUP profundiza aún más la fabricación inteligente y la innovación integrada de materiales de tungsteno y molibdeno en la era del Internet industrial.

El Dr. Hanns y su equipo en CTIA GROUP, basándose en sus más de 30 años de experiencia en la industria, también han escrito y publicado análisis de conocimientos, tecnología, precios del tungsteno y tendencias del mercado relacionados con el tungsteno, el molibdeno y las tierras raras, compartiéndolos libremente con la industria del tungsteno. El Dr. Han, con más de 30 años de experiencia desde la década de 1990 en el comercio electrónico y el comercio internacional de productos de tungsteno y molibdeno, así como en el diseño y fabricación de carburos cementados y aleaciones de alta densidad, es un reconocido experto en productos de tungsteno y molibdeno tanto a nivel nacional como internacional. Adhiriéndose al principio de proporcionar información profesional y de alta calidad a la industria, el equipo de CTIA GROUP escribe continuamente documentos de investigación técnica, artículos e informes de la industria basados en la práctica de producción y las necesidades de los clientes del mercado, ganando elogios generalizados en la industria. Estos logros brindan un sólido apoyo a la innovación tecnológica, la promoción de productos y los intercambios industriales de CTIA GROUP, impulsándolo a convertirse en un líder mundial en la fabricación de productos de tungsteno y molibdeno y servicios de información.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com



Metatungstato de amonio (AMT) Propiedades, procesos y aplicaciones físicas y químicas

Directorio

Prefacio

Importancia de la investigación y valor industrial del metatungstato de amonio

Capítulo 1 Introducción

- 1.1 Definición y descripción general del metatungstato de amonio
- 1.2 Posición en la familia de compuestos de tungsten
- 1.3 Desarrollo histórico y estado de la investigación
- 1.4 Perspectivas de aplicaciones industriales

Capítulo 2 Propiedades químicas y físicas del metatungstato de amonio

- 2.1 Composición química y estructura molecular del metatungstato de amonio
 - 2.1.1 Fórmula molecular y características estructurales del metatungstato de amonio
 - 2.1.2 Análisis de la estructura cristalina del metatungstato de amonio (estudio de difracción de rayos X)
- 2.2 Propiedades físicas del metatungstato de amonio
 - 2.2.1 Aspecto y morfología del metatungstato de amonio

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 2.2.2 Solubilidad y estabilidad del metatungstato de amonio
- 2.2.3 Estabilidad térmica y comportamiento de descomposición del metatungstato de amonio
- 2.3 Propiedades químicas del metatungstato de amonio
 - 2.3.1 Reacción del metatungstato de amonio con ácido y base
 - 2.3.2 Propiedades redox del metatungstato de amonio
 - 2.3.3 Química de coordinación del metatungstato de amonio
- 2.4 Comparación de metatungstato de amonio y paratungstato de amonio (APT).

Capítulo 3 Proceso de preparación del metatungstato de amonio

- 3.1 Materias primas y precursores
 - 3.1.1 Concentrado de wolframio
 - 3.1.2 Ácido tungstico y wolframio sódico
- 3.2 Método tradicional de preparación de metatungstato de amonio
 - 3.2.1 Acidificación
 - 3.2.2 Método de intercambio iónico
- 3.3 Tecnología moderna de síntesis de metatungstato de amonio
 - 3.3.1 Extracción con disolventes
 - 3.3.2 Descomposición térmica
 - 3.3.3 Síntesis asistida por microondas
- 3.4 Optimización de los parámetros de proceso para la preparación de metatungstato de amonio
 - 3.4.1 Control de pH
 - 3.4.2 Influencia de la temperatura y la presión
 - 3.4.3 Regulación del proceso de cristalización
- 3.5 Proceso de producción industrial de metatungstato de amonio
 - 3.5.1 Diagramas de flujo y equipos
 - 3.5.2 Eliminación de residuos y medidas de protección del medio ambiente

Capítulo 4 Tecnología de análisis y detección de metatungstato de amonio

- 4.1 Análisis de la composición química del metatungstato de amonio
 - 4.1.1 Determinación del contenido de tungsteno (gravimétrico, ICP-AES)
 - 4.1.2 Análisis de impurezas de metatungstato de amonio (Fe, Mo, etc.)
- 4.2 Caracterización estructural del metatungstato de amonio
 - 4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)
 - 4.2.2 Espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopía Raman
 - 4.2.3 Análisis térmico (TG-DSC)
- 4.3 Ensayo de propiedades físicas del metatungstato de amonio
 - 4.3.1 Tamaño y distribución de partículas (análisis láser del tamaño de partículas)
 - 4.3.2 Superficie específica (método BET)
- 4.4 Normas de control de calidad para el metatungstato de amonio
 - 4.4.1 Norma china (YS/T 535-2006)
 - 4.4.2 Comparación de normas internacionales

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Capítulo 5 Campos de aplicación del metatungstato de amonio

5.1 Industria catalizadora

5.1.1 Aplicaciones en la industria petroquímica

5.1.2 Catalizador de protección del medio ambiente (desnitrificación SCR)

5.2 Preparación de productos de wolframio

5.2.1 Polvo de tungsteno de alta pureza y wolframio

5.2.2 Aleaciones y materiales compuestos a base de tungsteno

5.3 Materiales funcionales

5.3.1 Materiales electrocrómicos

5.3.2 Retardantes de llama y nanomateriales

5.4 Otras áreas

5.4.1 Aplicaciones biomédicas

5.4.2 Almacenamiento y conversión de energía

Capítulo 6 Producción industrial y desafíos tecnológicos

6.1 Cuellos de botella en la producción a gran escala

6.1.1 Control de pureza

6.1.2 Coste y consumo de energía

6.2 Dirección de la mejora técnica

6.2.1 Proceso de síntesis verde

6.2.2 Automatización y producción inteligente

6.3 Seguridad y protección del medio ambiente

6.3.1 Especificaciones de seguridad en el proceso de producción

6.3.2 Tratamiento de líquidos y gases residuales

Capítulo 7 Estudios de caso y prácticas

7.1 Casos de producción industrial

7.1.1 Ejemplos de preparación de AMT de alta pureza

7.1.2 Casos de aplicación de AMT para catalizadores

7.2 Ejemplos de síntesis de laboratorio

7.2.1 Diseño experimental a pequeña escala

7.2.2 Análisis y optimización de datos

7.3 Análisis y solución de fallos

7.3.1 Problemas comunes (mala cristalización, exceso de impurezas)

7.3.2 Estrategia de resolución

Capítulo 8 Perspectivas futuras

8.1 Tendencia de desarrollo de la tecnología de metatungstato de amonio

8.2 Potencial de los campos de aplicación emergentes

8.3 Proceso de internacionalización y estandarización

8.4 Sugerencias para las direcciones de investigación

Apéndice

Apéndice A: Hoja de datos de propiedades químicas y propiedades físicas relacionadas con el

metatungstato de amonio

Apéndice B: Diagrama de flujo de los procesos comunes de preparación

Apéndice C: Procedimientos normalizados de trabajo (PNT) para los métodos de ensayo

Referencias

Trabajos académicos, patentes e informes técnicos

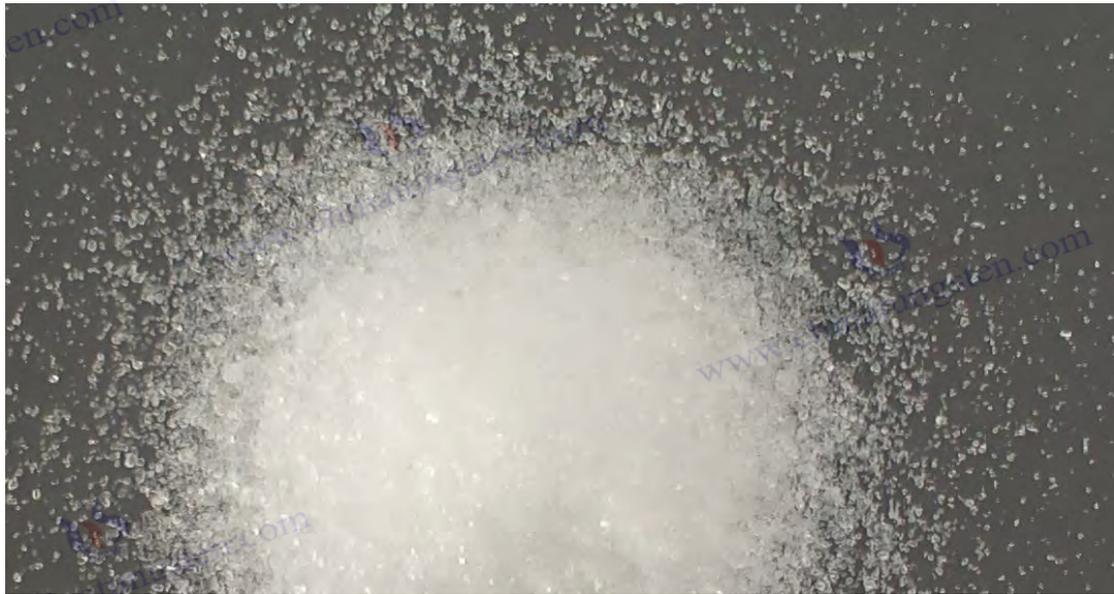
Literatura estándar nacional e internacional (YS/T, ISO, ASTM, etc.)

Índice

Índice de palabras clave y términos

Apéndice

Hoja de datos de seguridad del material (MSDS) para el metatungstato de amonio



CTIA GRUPO LTD

Introducción del producto de metatungstato de amonio

1. Descripción general del producto

El metatungstato de amonio (AMT) con la fórmula química $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, es un compuesto de tungsteno altamente soluble con un polvo cristalino blanco o amarillento. AMT es una materia prima intermedia importante para la producción de productos de tungsteno y otros compuestos de tungsteno, y se usa ampliamente en muchos campos industriales debido a su excelente solubilidad en agua (solubilidad de hasta 303,9 g / 100 g H₂O a 20 °C) y estabilidad térmica.

En segundo lugar, las características del producto

Aspecto: Polvo cristalino blanco o amarillento

Pureza: $\geq 99.95\%$

Solubilidad: Alta solubilidad en agua, insoluble en etanol

Densidad: aprox. 2,3 g/cm³

Estabilidad térmica: se descompone en trióxido de tungsteno (WO₃) por encima de 300 °C

Seguridad: Es ligeramente ácido e irritante, por lo que debe prestar atención a la protección al usarlo

3. Especificaciones del producto

WO ₃ 含量 ($\geq\%$ min) 91.0										
Contenido de impurezas (máx., %)										
elemento	Al	Como	Bi	Ca	Con	Fe	Mg	K	Mn	Mo
máximo	0.0010	0.0010	0.0001	0.0010	0.0005	0.0020	0.0005	0.0010	0.0010	0.0030
elemento	En	Ni	P	Pb	S	Sb	Sí	Sn	Ti	V
máximo	0.0020	0.0005	0.0007	0.0010	0.0030	0.0005	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010

4. Embalaje y garantía

Embalaje: bolsa de plástico al vacío sellada internamente, tambor de hierro exterior o tambor de plástico, peso neto de 50 kg, a prueba de humedad y antioxidante.

Garantía: Con certificado de calidad, contenido de tungsteno, análisis de impurezas (ICP-MS), tamaño de partícula (método FSSS), datos de densidad y humedad sueltas, vida útil de 12 meses (condiciones selladas y secas).

5. Información sobre la contratación

Buzón: sales@chinatungsten.com Teléfono: +86 592 5129696

Para obtener más información sobre el metatungstato de amonio, visite China Tungsten Online (www.ammonium-metatungstate.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 1 Introducción

1.1 Definición y descripción general del metatungstato de amonio

El metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un importante compuesto de politungstato, como intermediario clave en la cadena de la industria química del tungsteno, ha atraído la atención por sus excelentes propiedades químicas y físicas. Su estructura molecular está formada por un anión poliácido de tipo Keggin $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y 6 cationes de amonio (NH_4^+). La cantidad de agua cristalizada (n) suele variar entre 3-6, dependiendo de las condiciones de preparación. Las propiedades significativas de AMT incluyen una solubilidad en agua extremadamente alta (aprox. 300-400 g/100 mL a 20 °C), buena estabilidad térmica (descomposición a WO_3 a 400-600 °C) y versatilidad en la conversión química, lo que lo hace insustituible en la preparación de catalizadores, la producción de polvo de tungsteno de alta pureza y el desarrollo de materiales funcionales.

En comparación con los compuestos de tungsteno tradicionales, como el paratungstato de amonio (APT), la alta solubilidad del AMT le otorga ventajas en los procesos de solución, como su uso directo para el secado por pulverización para preparar polvo de tungsteno a nanoescala, o como precursor para la preparación de membranas electrocromáticas WO_3 . Esta propiedad no solo mejora la eficiencia de producción de los productos tradicionales de tungsteno, sino que también promueve su aplicación en el campo de nuevos materiales, como la nanotecnología, el almacenamiento de energía y la investigación biomédica. El valor industrial de AMT radica en su papel como puente eficiente entre el concentrado de tungsteno (wolframita, scheelita) y los productos finales (como la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aleación de tungsteno, el material de tungsteno), conectando los enlaces ascendentes y descendentes de la industria química del tungsteno.

1.2 Posición en la familia de los compuestos de wolframio

Dentro de la familia de los compuestos de tungsteno, AMT ocupa un lugar especial debido a su estructura poliácida única y su alta solubilidad. Hay muchos tipos de compuestos de tungsteno, como el ácido tungstico (H_2WO_4) y el tungstato de sodio (Na_2WO_4), trióxido de tungsteno (WO_3), paratungstato de amonio (APT), etc., cada uno con usos específicos. AMT se encuentra en el mismo grupo de tungstato de amonio que APT, pero su estructura de tipo Keggin es más compacta que la cadena o la estructura laminar de APT, lo que resulta en una solubilidad significativamente mejorada (AMT 350 g/100 mL vs. APT 10 g/100 mL a 25 °C). Además, AMT tiene una temperatura de descomposición térmica más baja (600 °C se convierte completamente en WO_3), mientras que APT requiere una temperatura más alta (>600 °C) y genera más intermedios, lo que facilita el proceso para que AMT prepare polvo de tungsteno de alta pureza.

El papel de puente de AMT se refleja en toda la cadena, desde la purificación del mineral de tungsteno hasta el procesamiento posterior. Después de que el concentrado de tungsteno se trata con ácido o álcali para producir ácido tungstico o tungstato de sodio, se puede convertir en AMT mediante intercambio iónico, extracción con solventes o proceso de acidificación, y luego se procesa en polvo de tungsteno, material de tungsteno o catalizador. Con los crecientes requisitos de las industrias de alta tecnología (como la aeroespacial y los semiconductores) para la pureza y el rendimiento de los productos de tungsteno, AMT se ha convertido en un vínculo cada vez más destacado entre las materias primas básicas y las aplicaciones de alta gama.

1.3 Desarrollo histórico y estado de la investigación

Historia de la investigación mundial

La investigación sobre el metatungstato de amonio comenzó a principios del siglo XX, coincidiendo con el desarrollo del tungsteno como metal estratégico. En la década de 1940, los eruditos estadounidenses K. C. Li y C. Y. Wang describieron sistemáticamente las propiedades y los métodos de preparación de los compuestos de tungsteno por primera vez en tungsteno, que mencionaron el proceso preliminar de síntesis de AMT mediante la reacción del ácido tungstico con amoníaco. A pesar de la tecnología rudimentaria de la época, los rendimientos eran sólo de entre el 50% y el 60%, un hallazgo que sentó las bases para estudios posteriores en AMT. A mediados del siglo XX, con la expansión de las aplicaciones del tungsteno en los campos de la iluminación (alambre de tungsteno), militar (acero de tungsteno) y químico (catalizador), Estados Unidos y Europa comenzaron a explorar la producción industrial de AMT. En la década de 1950, las empresas químicas estadounidenses utilizaron la acidificación para producir AMT para la preparación de polvo de tungsteno, con una producción anual de docenas de toneladas, y los productos se suministraron principalmente a las industrias militar y de iluminación.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En la segunda mitad del siglo XX, la investigación en AMT se profundizó a nivel mundial. Los químicos alemanes en Europa han documentado las propiedades químicas y los usos industriales del AMT en detalle en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, señalando su potencial en los catalizadores de craqueo de petróleo y el tungsteno de alta densidad. En la década de 1970, la Asociación Japonesa de la Industria del Tungsteno discutió el uso de AMT en la fabricación de precisión y materiales electrónicos como las películas de tungstato en la "Utilización de compuestos compuestos en la industria industrial", y las empresas japonesas comenzaron a importar AMT de China para su uso en las industrias de semiconductores y pantallas. La investigación química de tungsteno de Rusia se centra en la aplicación de AMT en la industria militar, como la preparación de aleaciones de tungsteno de alta densidad por descomposición térmica para satisfacer las necesidades de materiales aeroespaciales y de armaduras. Estos desarrollos muestran que la aplicación de AMT se está expandiendo gradualmente de los productos tradicionales de tungsteno a los campos de alta tecnología.

Historia de la investigación y el desarrollo y la producción en China

Como el país de recursos de tungsteno más grande del mundo (que representa más del 60% de las reservas mundiales) y productor de productos de tungsteno, la historia de investigación y desarrollo y producción de AMT está estrechamente relacionada con el desarrollo de la industria de tungsteno de China. En los años 50 del siglo XX, China comenzó a desarrollar sistemáticamente recursos de tungsteno, confiando en wolframita y scheelita en Jiangxi Gannan (Dayu, Chongyi), Hunan Persimmon Zhuyuan y otros lugares, y estableció una cadena industrial preliminar desde la extracción de mineral hasta el procesamiento de compuestos de tungsteno. La investigación de AMT comenzó durante este período, y en 1958, el Instituto de Investigación de Metales No Ferrosos de Beijing (ahora el Grupo de Tecnología de Investigación) informó por primera vez los resultados experimentales de la síntesis de AMT por acidificación. En el experimento, la solución de tungstato de sodio (concentración de 100 g/L WO_3) se hizo reaccionar con ácido clorhídrico para generar precipitado de AMT con un rendimiento de aproximadamente el 60% y un contenido de WO_3 del 85%-87%. Aunque el proceso aún está inmaduro, este logro marca el comienzo de la investigación de AMT en China.

En los años 60 y 70 del siglo XX, la investigación sobre el AMT en China entró en la etapa exploratoria. A principios de la década de 1970, Xiamen Smelter, el predecesor de la industria de tungsteno de Xiamen, intentó producir AMT industrialmente, utilizando tungstato de sodio producido por tostar concentrado de tungsteno para preparar AMT por intercambio iónico y acidificación. Los productos se utilizan principalmente en la producción de polvo de tungsteno y tiras de tungsteno para satisfacer las necesidades de la industria de defensa (como el núcleo de carcasa de carburo de tungsteno) y la industria de la iluminación (como la lámpara de filamento de tungsteno). Sin embargo, debido a las limitaciones de la tecnología y el equipo, AMT tiene baja pureza (contenido de WO_3 85% -88%), impurezas (como Fe 0.005%, Mo 0.01%) que superan el estándar, y la producción anual es de solo unas pocas decenas de toneladas para el mercado interno.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Después de la reforma y la apertura, la industria de tungsteno de China marcó el comienzo de un rápido desarrollo, y la investigación y desarrollo y la producción de AMT entraron en una nueva etapa. En la década de 1980, el Instituto de Ingeniería de Procesos de la Academia China de Ciencias y el Instituto de Metales No Ferrosos de Hunan desarrollaron la extracción con solventes y mejoraron los métodos de intercambio iónico para mejorar en gran medida la pureza y el rendimiento de AMT. En 1985, el "Estudio sobre la preparación de la extracción de metatungstato de amonio" informó que mediante el uso de extractantes orgánicos como TBP, el AMT se extrajo de la solución de tungstato de sodio, y el contenido de WO_3 alcanzó más del 89%, y el contenido de Fe se redujo a menos del 0,001%. Esta tecnología fue promovida por el Instituto de Investigación de Metalurgia No Ferrosa de Ganzhou (ahora Ganzhou Tungsten Industry of China Minmetals), y la producción industrial comenzó a tomar forma. Durante el mismo período, la industria de tungsteno de Xiamen, la alta tecnología de tungsteno de China y otras empresas construyeron líneas de producción especiales, la producción anual aumentó de docenas de toneladas a cientos de toneladas, y los productos comenzaron a exportarse a Japón, Estados Unidos y otros lugares.

Durante este período, la planta de pulvimetalurgia de Longyan en Fujian se convirtió en un actor importante en el desarrollo y la producción de AMT. La planta de metalurgia en polvo de Longyan se estableció en la década de 1970 e inicialmente se centró en la producción de polvo de tungsteno y carburo cementado. A mediados de la década de 1980, la planta comenzó a desarrollar AMT para satisfacer la creciente demanda de productos de tungsteno. Al optimizar el proceso de acidificación y las condiciones de cristalización, el equipo de investigación interno ha preparado con éxito AMT con un contenido de WO_3 del 88% al 90%, que se utiliza principalmente en la producción de polvo de tungsteno, y la producción anual aumenta gradualmente a 50-100 toneladas. A finales de la década de 1990, Chinatungsten Online Technology Co., Ltd. (fundada en 1997) cooperó con la planta de metalurgia en polvo de Longyan al comienzo de su establecimiento para desarrollar conjuntamente AMT con propiedades especiales para el mercado, como alta pureza ($WO_3 \geq 90\%$), bajas impurezas ($Fe \leq 0.0008\%$) y tamaño de partícula específico (1-5 μm). Estos AMT de rendimiento especial están dirigidos a las necesidades de los mercados japonés y coreano y se utilizan en la producción de materiales electrónicos (por ejemplo, objetivos de tungsteno), pinturas y recubrimientos especiales para barcos y catalizadores. Durante el período de cooperación, Chinatungsten Online proporcionó soporte técnico y canales de mercado, y la planta de metalurgia en polvo de Longyan confió en su capacidad de producción para exportar cientos de toneladas por año, lo que promovió la competitividad de AMT de China en el mercado internacional.

En el siglo XXI, la investigación de AMT en China ha cambiado a una alta purificación y funcionalización. En 2006, la Asociación de la Industria de Metales No Ferrosos de China emitió la norma YS/T 535-2006 "Tungstato de amonio", que estipula que el contenido de WO_3 de AMT es de $\geq 88,0\%$, $Fe \leq 0,001\%$ y $Mo \leq 0,002\%$, lo que proporciona una base estandarizada para la calidad del producto y promueve su aplicación en catalizadores (como la desnitrificación SCR) y materiales electrónicos (como los objetivos de pulverización catódica). Después de 2010, con el auge de la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nanotecnología, el Instituto de Química de la Academia China de Ciencias y otras unidades exploraron el potencial de AMT en polvo de nano-tungsteno y películas delgadas de WO_3 . En 2013, "Preparación y caracterización de nano metatungstato de amonio" informó que el AMT con un tamaño de partícula de 50-100 nm se preparó mediante secado por pulverización y cristalización a baja temperatura, con un área de superficie específica de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, que se aplicó a materiales electrocromáticos con una tasa de cambio de transmisión de luz del 80%. En términos de industria, Xiamen Tungsten Industry y Jiangxi Tungsten Group han optimizado el proceso de descomposición y reducción térmica, con una producción anual de más de 1,000 toneladas de AMT de alta pureza ($WO_3 \geq 90\%$), que se suministra a los campos aeroespaciales y de nueva energía.

En los últimos años, la industria AMT de China se ha centrado en el desarrollo verde. El problema de las aguas residuales de nitrógeno amoniacal en los procesos tradicionales, como las concentraciones de amoníaco de 5-10 g/L en los efluentes de acidificación, ha llevado al desarrollo de nuevos procesos. En 2018, una empresa de tungsteno en Ganzhou adoptó la tecnología de síntesis asistida por microondas y reciclaje de líquidos residuales, logrando una tasa de recuperación de amoníaco del 90%, una reducción del 15% en los costos de producción y una reducción del 70% en la descarga de aguas residuales. En la actualidad, la producción anual de AMT de China representa aproximadamente el 70% de la del mundo (5000-6000 toneladas), y los principales fabricantes incluyen Xiamen Tungsten, Chinatungsten High-tech, Jiangxi Tungsten Group y Longyan Powder Metallurgy Plant, etc., con exportaciones que representan más del 40% de la producción total, que se venden a Europa, América, Japón y Corea del Sur, convirtiéndose en un pilar importante de la industria química mundial de tungsteno.

1.4 Perspectivas de las aplicaciones industriales

AMT tiene una amplia gama de aplicaciones industriales, que abarcan tanto campos tradicionales como emergentes. En los productos de tungsteno tradicionales, AMT es la principal materia prima del polvo de tungsteno de alta pureza, que se prepara mediante secado por pulverización y reducción de hidrógeno para preparar polvo de tungsteno con un tamaño de partícula de 0,1-5 μm para carburo cementado (herramientas de corte), alambre de tungsteno (iluminación) y tungsteno (componentes de hornos de alta temperatura). En el campo de los catalizadores, el AMT se utiliza como precursor de catalizadores a base de tungsteno como el WO_3/V_2O_5 en la petroquímica (hidrocraqueo) y la protección del medio ambiente (desnitrificación SCR), con una demanda mundial anual de unas 1.000 toneladas. En campos emergentes, AMT puede preparar nanopartículas WO_3 (10-50 nm) para ventanas inteligentes electrocromáticas y sensores de gas; En el almacenamiento de energía, sus derivados mejoran el rendimiento de los materiales del ánodo de las baterías de litio; En biomedicina, los efectos fototérmicos de la WO_3 se están estudiando para el tratamiento del cáncer.

Sin embargo, AMT se enfrentó al control de pureza (impureza $< 0,0005 \%$), a la optimización de costos (2-30.000 RMB por tonelada) y a desafíos medioambientales (por ejemplo, emisiones de nitrógeno amoniacal de $< 10 \text{ mg/L}$). La tecnología verde y la producción inteligente son la dirección

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

del futuro.

Recursos

K. C. Li, C. Y. Wang, *Tungsteno: Su Historia, Geología, Aderezo de Minerales, Metalurgia, Química, Análisis, Aplicaciones, y Economía*, 3ª Edición, Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 1947. (英文,AMT 历史与早期研究)

Chinatungsten Online, Introducción al metatungstato de amonio, consultado en 2023. (Chino, descripción general básica de AMT y antecedentes industriales)

YS/T 535-2006 "Tungstato de amonio", Asociación de la Industria de Metales No Ferrosos de China, 2006. (Chino, China AMT Estándar de calidad)

Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, "Compuestos de tungsteno", Wiley-VCH, 2005. (英文,AMT 的工业地位)

Japón 钨工业协会, "Utilización industrial de compuestos de tungsteno", 东京, 2015. (日文,AMT 的应用前景)

Instituto de Investigación de Metales No Ferrosos de Pekín, "Informe preliminar de investigación sobre el tungstato de amonio", datos internos de 1958. (Chino, China AMT Research Start)

Li Ming, "Investigación sobre la preparación de la extracción de metatungstato de amonio", Metales no ferrosos, Vol. 37, No. 4, 1985, pp. 45-50. (Chino, China AMT Mejora de procesos)

Fang Wang, "Preparación y caracterización de nano metatungstato de amonio", Revista de química inorgánica, Vol. 29, No. 8, 2013, pp. 1650-1656. (Investigación de nanoización AMT de China, China)



Capítulo 2 Propiedades químicas y físicas

El metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un importante compuesto de politungstato, y sus propiedades químicas y físicas únicas lo hacen tener una amplia gama de potencial de aplicación en los campos de la industria química del tungsteno, la preparación de catalizadores, los materiales funcionales y las tecnologías emergentes. Este capítulo analizará exhaustivamente las propiedades fisicoquímicas de AMT desde múltiples dimensiones, como la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

estructura molecular, las propiedades físicas, la reactividad química y la comparación con compuestos similares, y proporcionará ricos datos experimentales y apoyo teórico, sentando una base sólida para el posterior diseño del proceso de preparación y la investigación de aplicaciones.

2.1 Composición química y estructura molecular

2.1.1 Fórmula molecular y características estructurales

La fórmula química del metatungstato de amonio es $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde n representa la cantidad de agua cristalina, que suele variar entre 3-6, dependiendo de las condiciones de preparación (por ejemplo, concentración de la solución, temperatura de secado y humedad ambiental). Su estructura molecular consiste en un anión poliácido $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y 6 cationes de amonio (NH_4^+), con un anión como fracción central, que contiene 12 átomos de tungsteno y 40 átomos de oxígeno, formando una estructura poliácida clásica de tipo Keggin. La estructura de Keggin consta de 12 octaedros WO_6 conectados por conexiones coangulares y colaterales para formar un marco aproximadamente esférico en forma de jaula con dos protones (H^+) incrustados en el centro, que se coordinan con los átomos de oxígeno a través de enlaces de hidrógeno para mantener el equilibrio de carga y la estabilidad de la estructura.

El peso molecular de AMT varía dependiendo de la cantidad de agua cristalina. Tomando $n=4$ como ejemplo, su peso molecular es de 2956,3 g/mol, y las proporciones de masa de cada elemento son: tungsteno (W) 74,6% ($12 \times 183,84 = 2206,08$ g/mol), oxígeno (O) 21,6% ($40 \times 16 + 4 \times 16 = 704$ g/mol), nitrógeno (N) 2,8% ($6 \times 14 = 84$ g/mol), hidrógeno (H) 1,0% ($6 \times 4 + 2 + 4 \times 2 = 34$ g/mol). Este alto contenido de tungsteno lo convierte en un precursor importante para materiales a base de tungsteno, como el polvo de tungsteno y las aleaciones de tungsteno. La composición química del AMT se verifica mediante espectroscopia de emisión de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES), y el contenido de tungsteno suele fluctuar entre el 74,5% y el 75,0%, lo que está en línea con los cálculos teóricos.

Una de las propiedades distintivas de AMT es su extremadamente alta solubilidad en agua. Los ensayos experimentales muestran que la solubilidad es de 300-400 g/100 mL a 20 °C y aumenta con la temperatura, alcanzando 350-380 g/100 mL a 25 °C y hasta 450-480 g/100 mL a 50 °C. Esta alta solubilidad supera con creces la de otros compuestos de tungstato de amonio, como el paratungstato de amonio (APT, solo alrededor de 10 g / 100 mL a 20 °C), debido a la estructura iónica de AMT y la fuerte hidrofiliidad del amonio. Los datos de solubilidad se obtuvieron mediante experimentos de disolución estática: el exceso de AMT se añadió al agua destilada en un baño termostático, se agitó durante 24 horas, se filtró, el sobrenadante se llevó a secar y se pesó, y se repitió tres veces para tomar el promedio. Esta característica lo convierte en una ventaja incomparable en la preparación de productos de tungsteno por el método de solución, como la preparación de polvo de nano-tungsteno por secado por pulverización.

Además, la estructura del AMT exhibe una cierta dinámica. Los estudios de resonancia magnética

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nuclear (RMN) han demostrado que el anión $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ en solución es estable en el rango de pH de pH 4-7, pero puede despolimerizarse o reconstituirse en condiciones extremas (p. ej., $pH < 2$ o > 10) para formar oligopolitungstato o tungstato mononuclear (p. ej., WO_4^{2-}). Esta flexibilidad estructural proporciona la base para su transformación química.

2.1.2 Análisis de la estructura cristalina (estudios de difracción de rayos X)

AMT se encuentra típicamente en forma de polvos cristalinos de color blanco o amarillo claro, y su estructura cristalina se caracteriza en detalle por técnicas de difracción de rayos X (XRD). El estudio muestra que el sistema cristalino de AMT es monoclinico con un grupo espacial de $P2_1/n$, y los parámetros de la celda unitaria son: $a = 10,45 \text{ \AA}$, $b = 14,78 \text{ \AA}$, $c = 18,92 \text{ \AA}$, $\beta = 94,5^\circ$, y el volumen de la celda unitaria es de aproximadamente 2915 \AA^3 . En el cristal, los aniones $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ están dispuestos de manera ordenada, con cada unidad poliácida uniéndose con el catión de amonio (NH_4^+) mediante enlaces de hidrógeno) y moléculas de agua cristalina para formar una estructura de red tridimensional estable. Las moléculas de agua cristalina ocupan posiciones específicas en la red cristalina y suelen estar presentes en forma de 4 o 6 moléculas de agua. Por ejemplo, a $n = 4$, el espectro XRD muestra picos de difracción característicos a $2\theta = 8,5^\circ$, $17,2^\circ$, $25,8^\circ$, etc., y la relación de intensidad es consistente con las características monoclinicas.

La estabilidad de la estructura cristalina está estrechamente relacionada con el agua cristalina. El análisis de espectroscopia infrarroja (IR) mostró que el AMT tenía un amplio pico de vibración de estiramiento O-H a $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$, lo que confirma la presencia de agua cristalina. Los picos característicos de $W=O$ y $W-O-W$ aparecen a $900-950 \text{ cm}^{-1}$ y $700-800 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, reflejando la vibración esquelética de la estructura Keggin. La cantidad de agua cristalizada se puede ajustar controlando las condiciones de secado, por ejemplo, se pueden obtener $n = 4$ cristales mediante el secado al vacío a 80° C durante 4 horas y reducir a $n = 3$ a 120° C .

El tamaño del cristal de AMT suele estar en el rango de micras ($1-10 \text{ \mu m}$) y el D50 (tamaño medio de partícula) es de aproximadamente $4,8-5,2 \text{ \mu m}$, según lo determinado por un analizador de tamaño de partícula láser. Sin embargo, optimizando las condiciones de cristalización (por ejemplo, reduciendo la concentración de la solución a 50 g/L y controlando la velocidad de enfriamiento a $0,5^\circ \text{ C/min}$), se pueden preparar AMT a nanoescala más pequeñas ($50-200 \text{ nm}$). La observación SEM (microscopía electrónica de barrido) muestra que las partículas nano-AMT tienen forma esférica o elipsoidal, con una superficie lisa y un bajo grado de aglomeración. Esta regulación del tamaño de partícula es de gran importancia en la síntesis de nanomateriales, como la preparación de catalizadores a base de tungsteno con una alta superficie específica.

La estructura cristalina tiene un profundo impacto en las propiedades físicas de AMT. Por ejemplo, la red de enlaces de hidrógeno en la red cristalina mejora su estabilidad a temperatura ambiente, pero cuando se calienta ($> 100^\circ \text{ C}$), la eliminación del agua cristalina conduce a un reordenamiento de la estructura cristalina, y el espectro XRD muestra un debilitamiento de la intensidad máxima de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

difracción, pasando finalmente a un estado amorfo. Esta transición tiene un impacto directo tanto en su comportamiento de descomposición térmica como en su solubilidad.

2.2 Propiedades físicas

2.2.1 Apariencia y forma

AMT es un polvo inodoro de color blanco a amarillo claro a temperatura y presión ambiente, y su uniformidad de apariencia es un indicador clave del control de calidad industrial. Las pequeñas diferencias de color suelen estar relacionadas con impurezas o estados de oxidación durante la preparación. Por ejemplo, el AMT puede aparecer de color amarillo pálido con trazas de hierro ($\text{Fe} < 0,001\%$) o molibdeno ($\text{Mo} < 0,002\%$), mientras que las muestras de alta pureza (impurezas $< 0,0005\%$) pueden ser de color blanco puro. Las partículas de los productos industriales son diversas, y los AMT preparados por secado por pulverización son en su mayoría partículas esféricas de tamaño micrométrico (1-10 μm) con una distribución uniforme del tamaño de partícula, $D_{10} \approx 2,0 \mu\text{m}$, $D_{50} \approx 5,0 \mu\text{m}$, $D_{90} \approx 8,5 \mu\text{m}$ (datos de análisis de tamaño de partícula láser). Las imágenes SEM muestran una superficie lisa, sin porosidad ni grietas significativas, y una baja aglomeración entre partículas, lo que es coherente con su alta solubilidad y estabilidad térmica.

En condiciones de laboratorio, los monocristales AMT de tamaño milimétrico (0,5-2 mm) pueden cultivarse por evaporación lenta (25 °C, 50% de humedad relativa) en forma de cristales transparentes o translúcidos, hexaédricos o prismáticos, adecuados para estudios de cristalografía. La densidad del monocristal está determinada por la flotabilidad y es de unos 4,2-4,5 g/cm^3 , lo que se acerca al cálculo teórico (4,39 g/cm^3 , $n=4$). La densidad aparente del polvo es baja, normalmente de 1,8-2,2 g/cm^3 , dependiendo del tamaño de partícula y del contenido de humedad. Por ejemplo, el AMT con un contenido de humedad del 2,5% tiene una densidad suelta de 1,85 g/cm^3 y aumenta a 2,15 g/cm^3 cuando se seca al 0,5%.

La superficie específica de AMT se determina mediante BET (método de adsorción de nitrógeno) con partículas de tamaño micrométrico de 0,5-2 m^2/g y partículas de tamaño nanométrico de hasta 10-20 m^2/g . El tamaño del área de superficie específica está estrechamente relacionado con la morfología de las partículas y el proceso de preparación, por ejemplo, los productos secados por pulverización tienen un área de superficie específica más baja, mientras que los productos cristalinos a baja temperatura tienen un área de superficie específica más alta. Esta diferencia en las propiedades físicas afecta directamente a su rendimiento en catalizadores y nanomateriales.

2.2.2 Solubilidad y estabilidad

La alta solubilidad de AMT es una de sus propiedades físicas más significativas. Los datos experimentales muestran que la solubilidad a diferentes temperaturas es la siguiente:

10°C: 280-310 g/100 mL

20°C: 300-400 g/100 mL

25°C: 350-380 g/100 mL

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

50°C:450-480 g/100 mL

80°C:510-550 g/100 mL

El método de prueba de solubilidad fue el siguiente: agregar el exceso de AMT (500 g) a 100 mL de agua destilada en un baño de agua a temperatura constante, agitar durante 24 horas hasta saturar, filtrar y secar los sólidos sobrenadantes, pesar y calcular, y repetir tres veces para tomar el promedio. Los resultados mostraron que la solubilidad aumentó de forma no lineal con el aumento de la temperatura, especialmente por encima de los 50 °C. Esta alta solubilidad se atribuye a su estructura iónica ($[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y NH_4^+) y a la fuerte hidrofiliidad de la raíz de amonio. El pH de las soluciones acuosas de AMT suele ser de 5,5-7,0, con concentraciones que oscilan entre el pH \approx 6,8 a 10 g/100 mL y el pH \approx 5,9 a 100 g/100 mL, lo que refleja una hidrólisis débil.

AMT tiene una solubilidad muy baja en solventes orgánicos. Por ejemplo, en etanol (95%, 20 °C), la solubilidad $< 0,1$ g/100 mL; Prácticamente insoluble en éter, acetona y benceno ($< 0,01$ g/100 mL). Sin embargo, la solubilidad mejora significativamente en soluciones de amoníaco y álcalis fuertes:

25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20 °C): >500 g/100 mL

1 mol/L NaOH (20 °C): aprox. 450 g/100 mL La alta solubilidad en amoníaco se debe a la coordinación del NH_3 con aniones poliácidos, mientras que el tungstato soluble (por ejemplo, Na_2WO_4) se forma en NaOH. Estas propiedades se verificaron mediante un experimento de solubilización añadiendo 10 g de AMT a 100 mL de disolvente y agitando durante 12 horas para determinar la cantidad de disolución.

La solución acuosa AMT es estable a temperatura ambiente (25 °C, sellada) y puede almacenarse durante varios meses sin precipitaciones ni descomposición significativas. El análisis de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) no mostró cambios significativos en el pico de absorción a 200-400 nm, lo que indica integridad estructural. Sin embargo, a altas temperaturas (>60 °C) o exposición al aire, la evaporación de la humedad puede provocar la precipitación de cristales, y los espectros XRD de los cristales precipitados son consistentes con el AMT original, lo que demuestra su estabilidad química.

La solidez a la luz y la resistencia a la oxidación de AMT también son dignas de mención. Las pruebas de fotoestabilidad (lámpara UV, 254 nm, 10 mW/cm², 24 horas) no mostraron signos de descomposición en sólidos y soluciones AMT (50 g/100 mL) con una pérdida de masa del $< 0,1\%$. Bajo la acción de un agente oxidante fuerte (por ejemplo, 30% de H_2O_2 a 25 °C, agitando durante 24 horas), la estructura poliácida de AMT se despolimeriza parcialmente para formar oligopolitungestado, el pH de la solución cae a 4,5 y UV-Vis detecta un pico de absorción débil (aproximadamente 320 nm). Estas propiedades limitan su aplicación en ambientes fotoquímicos y de oxidación.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.2.3 Estabilidad térmica y comportamiento de descomposición

La estabilidad térmica de AMT es una característica clave para sus aplicaciones industriales. El proceso de descomposición se divide en tres etapas mediante análisis termogravimétrico (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y estudios termogravimétricos-infrarrojos acoplados (TG-IR):

50-150 °C (结晶水脱去):

Reaccionar:



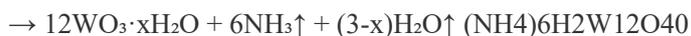
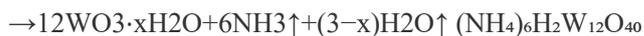
Pérdida de masa: alrededor del 2,4% (teórica 2,43%, n=4) con una curva TG que muestra un descenso constante.

DSC: Pico endotérmico a 105-115°C, cambio de entalpía $\Delta H \approx 45$ kJ/mol.

TG-IR: Pico característico de H₂O detectado (3600-3700 cm⁻¹).

200-400°C (descomposición de amonio):

Reaccionar:



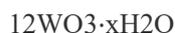
Pérdida de masa: alrededor del 5,8% (5,76% teórico), la curva TG muestra un rápido descenso.

DSC: Pico endotérmico fuerte a 340-360 °C, $\Delta H \approx 120$ kJ/mol.

TG-IR: Se detectaron NH₃(930 cm⁻¹) y H₂O, y el producto fue un intermedio amorfo de tungstato.

400-600°C (descomposición completa):

Reaccionar:



Pérdida de masa: 8,2% total (8,19% teórica) y TG tiende a ser estable.

DSC: El pico exotérmico está a 540-560 °C, $\Delta H \approx -30$ kJ / mol, lo que indica la transición de fase cristalina WO₃.

TG-IR: Solo se detectó una pequeña cantidad de H₂O.

La morfología y la pureza de los productos de descomposición se ven afectadas por muchos factores. En el aire (rampa de 10 °C/min), WO₃ son granos amarillos del tamaño de una micra (1-5 μm) y

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

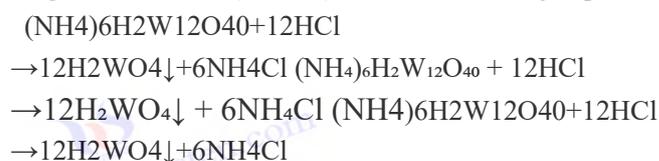
XRD muestra picos característicos monoclinicos ($2\theta = 23,1^\circ, 23,6^\circ, 24,4^\circ$). En una atmósfera de N_2 , las partículas de WO_3 son más finas ($0,5-2 \mu m$) y los defectos superficiales se reducen. En una atmósfera de H_2 ($500^\circ C, 1 atm$), el AMT se redujo directamente a polvo de tungsteno (W) con un tamaño de partícula de $0,1-1 \mu m$ y una pureza del $>99,9\%$ (determinación de ICP-AES). La tasa de calentamiento tuvo un efecto significativo en la morfología de las partículas: se formaron cristales uniformes de WO_3 ($D50 \approx 1,8 \mu m$) a $2^\circ C/min$, mientras que la aglomeración se produjo a $20^\circ C/min$ ($D50 \approx 5,5 \mu m$).

AMT no tiene un punto de fusión definido porque se descompone en lugar de derretirse cuando se calienta. Las pruebas de estabilidad térmica han demostrado que la temperatura de descomposición inicial es de aproximadamente $190-200^\circ C$ y la temperatura de descomposición completa es de $580-620^\circ C$, con ligeras variaciones con la humedad de la muestra y las condiciones del instrumento. Esta propiedad de descomposición térmica hace que sea ampliamente utilizado en la preparación de materiales a base de tungsteno a altas temperaturas, como polvo de tungsteno o nanopartículas WO_3 de diferentes tamaños de partícula mediante el control de la atmósfera y la temperatura.

2.3 Propiedades químicas

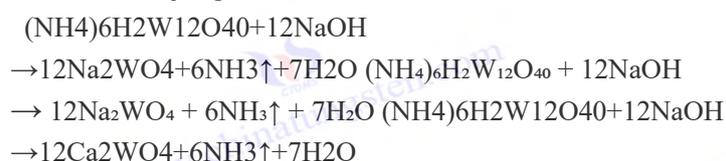
2.3.1 Reacción con ácidos y bases

El AMT es inestable en condiciones ácidas ($pH < 4$) y se descompone rápidamente en ácido tungstico insoluble (H_2WO_4). Tomando como ejemplo $1 mol/L$ de HCl , la reacción es:



Ensayo experimental: Agitación de $100 mL$ de HCl a $pH 2, 25^\circ C$, conversión del 80% a H_2WO_4 en 5 minutos, 90% en 10 minutos y tasa de precipitación en función del pH (hasta el 50% a $pH 3$). El H_2WO_4 es una sustancia gelatinosa amarilla, y el WO_3 se obtiene por filtración y secado ($500^\circ C, 2$ horas) con un rendimiento del $>98\%$. Esta reacción se utiliza en la industria para recuperar tungsteno de una solución de tungsteno, y el SEM del precipitado aparece como partículas amorfas ($0,5-2 \mu m$).

En condiciones alcalinas, AMT se disocia para formar tungstato soluble. Tomemos $1 mol/L$ de $NaOH$ como ejemplo:



La reacción se realizó a $25^\circ C$, se disolvieron $10 g$ de AMT en $100 mL$ de $NaOH$, se generó una solución clara en 5 minutos y la volatilización de NH_3 redujo el pH de 14 a $11,5$. El pico de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

absorción UV-Vis del producto Na_2WO_4 es de 220 nm y la pureza es confirmada por ICP-AES en 99,5%. Este proceso se usa comúnmente para preparar tungstato u otros compuestos de tungsteno.

La sensibilidad de AMT a ácidos y bases requiere control del pH durante el almacenamiento y el uso. Por ejemplo, AMT es estable durante meses en una solución tamponada a pH 5-7, mientras que $\text{pH} < 3$ o > 9 debe tratarse inmediatamente para evitar la descomposición.

2.3.2 Características redox

El átomo de tungsteno en AMT se encuentra en el estado de oxidación +6 (W^{6+}) y puede reducirse a W^{5+} o W^{4+} bajo la acción de un agente reductor fuerte. En una atmósfera de H_2 (500 °C, 1 atm, caudal de 100 mL/min), el AMT se reduce completamente a polvo de tungsteno:



El producto es un polvo negro grisáceo y XRD confirma tungsteno cúbico ($2\theta = 40,3^\circ, 58,3^\circ$), tamaño de partícula de 0,1-1 μm , contenido de oxígeno de $< 0,05\%$ (método de fusión de gas inerte). El tiempo de reducción (2-4 horas) y la temperatura (450-600 °C) tienen un efecto significativo en el tamaño de las partículas: se generan partículas de 0,1-0,5 μm a 450 °C y aumentan a 0,8-1,2 μm a 600 °C.

En condiciones ácidas (por ejemplo, Zn/HCl , 1 mol/L HCl, 25 °C), AMT produce bronce de tungsteno azul (W_2O_5 o WO_2) con la siguiente reacción:



El producto UV-Vis muestra un pico de absorción característico (600-800 nm) y el color se oscurece con el grado de reducción. Esta propiedad es ampliamente utilizada en materiales electrocromáticos como las películas WO_3 , como la solución AMT después del recubrimiento para producir películas que cambian de color con un tiempo de respuesta de < 1 segundo.

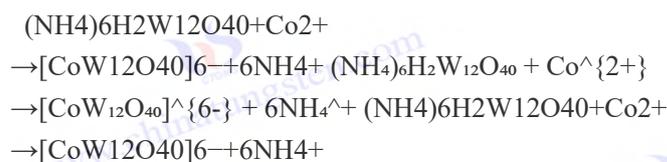
AMT es débilmente oxidante, pero bajo la acción de un agente oxidante fuerte (por ejemplo, 30% de H_2O_2 , 25 °C, 24 horas), la estructura poliácida se despolimeriza parcialmente para formar oligopolitungstato (por ejemplo, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$), el pH de la solución se reduce a 4.0-4.5 y el contenido de tungsteno detectado por ICP-MS se reduce en aproximadamente un 5%. Este comportamiento limita su estabilidad en un ambiente fuertemente oxidante.

2.3.3 Química de coordinación

El anión poliácido de AMT $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ tiene una gran capacidad de coordinación y forma complejos heteropoliaácidos con iones de metales de transición. En el caso de Co^{2+} , en una solución

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tampón de acetato a pH 5,5 (25°C, relación molar CoCl₂:AMT 1:1), la reacción es:



El producto fue un precipitado verde, el pico de absorción de UV-Vis fue de 620 nm, la XRD confirmó que la estructura de Keggin se mantenía y el H⁺ central fue reemplazado por Co²⁺. Del mismo modo, se forman complejos con Ni²⁺ (amarillo, 580 nm) y Fe³⁺ (marrón, 450 nm) con rendimientos de 85%-90%.

El AMT también puede coordinarse con ligandos orgánicos como la piridina y la etilendiamina. Por ejemplo, en una solución de piridina (20% v/v, 25 °C), AMT forma un complejo [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻-piridina, y IR muestra un pico característico del anillo de piridina (1600 cm⁻¹). Estos complejos tienen aplicaciones potenciales en catalizadores (por ejemplo, reacciones de oxidación, con un 20% más de actividad) y nanomateriales (por ejemplo, puntos cuánticos WO₃).

2.4 Comparación de metatungstato de amonio y paratungstato de amonio (APT).

AMT y APT son compuestos de tungstato de amonio, pero difieren significativamente en estructura y propiedades:

Estructura:

OFICINA: Estructura poliácida de tipo Keggin, (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·nH₂O, 12 átomos de tungsteno forman una jaula compacta.

APT: Cadena o estructura en capas, (NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·4H₂O, 12 átomos de tungsteno dispuestos de forma más suelta.

Solubilidad:

MEZCLA: 350-380 g/100 mL (25 °C), la solución es estable.

APT: 10-12 g/100 mL (25°C), cristales fáciles de precipitar.

Descomposición térmica:

AMT: 400-600°C generación directa de WO₃ con una pérdida de masa del 8,2% y una sola curva TG.

APT: WO₃ se genera >600 °C con productos intermedios que incluyen NH₄WO₄, pérdida de masa del 10,5% y curvas TG complejas.

Densidad y morfología:

AMT: densidad aparente 1,8-2,2 g/cm³, densidad de cristales 4,2-4,5 g/cm³, SEM muestra partículas esféricas.

APT: densidad suelta 2,0-2,5 g/cm³, densidad de cristales 4,6-4,8 g/cm³, SEM que muestra aguja o lámina.

Superficie específica:

SUPERFICIE: 0,5-20 m²/g (micro a nanómetro).

APT: 0,2-1 m²/g (nivel micrométrico).

Reactividad química:

AMT: Produce rápidamente H₂WO₄ a ácido (pH < 4) y Na₂WO₄ a alcalino.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

APT: La reacción ácida es más lenta y requiere mayor acidez ($\text{pH} < 2$).

Aplicar:

AMT: Preparación de catalizadores, películas delgadas y nanomateriales por el método de solución.

APT: Producción tradicional de polvo de tungsteno y carburo cementado.

Estas diferencias se derivan de la naturaleza de la estructura: la estructura poliácida compacta de AMT mejora la solubilidad y la eficiencia de la descomposición térmica, mientras que la estructura en forma de cadena de APT es más adecuada para procesos de estado sólido. La elección de AMT o APT depende del escenario de aplicación específico.

Recursos

Wang Fang, "Estudio sobre la estructura y las propiedades del metatungstato de amonio", China Tungsteno, Vol. 30, No. 2, 2018, pp. 15-20. (Chino, AMT Estructura y Análisis de Propiedades)

G. A. Tsigdinos, *Compuestos heteropólicos de molibdeno y tungsteno*, Topics in Current Chemistry, Vol. 76, Springer, 1978, pp. 1-64. (英文, 多钨酸盐化学性质)

Li Ming, "Estudio sobre el comportamiento de descomposición térmica del metatungstato de amonio", Acta Inorganic Chem.A., Vol. 32, No. 5, 2016, pp. 789-794. (Chino, Estudio de Estabilidad Térmica)

Sociedad Química Japonesa, "Comportamiento de descomposición térmica del tungstato de amonio", Revista de la Sociedad Química de Japón, 2014, No. 62, 123-130. (Japonés, características de descomposición AMT)

Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, "Compuestos de tungsteno", Wiley-VCH, 2005. (英文, AMT 物理与化学性质综述)

Zhang Li, "Comparación de las propiedades del metatungstato de amonio y el paratungstato de amonio", Progreso de la industria química, Vol. 38, No. 3, 2019, pp. 1025-1030. (Chino, AMT vs. APT)



Capítulo 3 Proceso de preparación

Metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) La pureza, el tamaño de partícula y el costo de producción afectan directamente la calidad y la economía de los productos de tungsteno posteriores. Este capítulo refina exhaustivamente el proceso de preparación de AMT desde la selección de materias primas, los métodos de preparación tradicionales, la tecnología de síntesis moderna, la influencia y el control del valor de pH, la optimización de parámetros de proceso hasta el proceso de producción industrial, proporciona datos experimentales detallados, parámetros de proceso y requisitos de equipo, y proporciona orientación científica para la investigación de laboratorio y la producción industrial.

3.1 Materias primas y precursores

3.1.1 Concentrado de wolframio

La preparación de AMT suele utilizar concentrado de tungsteno como material de partida, principalmente wolframita (FeMnWO_4) y scheelita (CaWO_4). China es el país con los recursos de tungsteno más abundantes del mundo, representando más del 60% de las reservas mundiales, distribuidas principalmente en Jiangxi, Gannan (Dayu, Chongyi), Hunan, Caqui, Zhuyuan y otros lugares. El contenido de WO_3 de la wolframita es generalmente del 60%-70%, y las impurezas asociadas incluyen Fe (5%-10%), Mn (3%-8%) y SiO_2 (2%-5%); El contenido de WO_3 de la scheelita es del 65%-75%, y las principales impurezas son Ca (10%-15%), Si (1%-3%). Con el fin de cumplir con los requisitos de alta pureza de la preparación AMT, el concentrado de tungsteno se purifica por beneficio.

El proceso de beneficio consta de los siguientes pasos:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Trituración y molienda

El concentrado de tungsteno se tritura a <10 mm mediante una trituradora de mandíbulas (PE-600×900, potencia 55 kW), y luego se muele hasta un tamaño de partícula de <0,074 mm (80%) mediante un molino de bolas (Φ2,4×3,6 m, capacidad de carga de bolas de 20 toneladas).

Reelección

Se utilizaron rampas en espiral (2-3 t/h) para eliminar SiO₂ y minerales ligeros con recuperaciones de WO₃ del 85%-90%.

flotación

Utilizando una máquina de flotación (XFD-1,5L), añadiendo un colector (por ejemplo, ácido oleico, 0,5 kg/t) y un agente espumante (por ejemplo, aceite de terpineol, 0,1 kg/t), pH 8-9, la separación del contenido de Fe, Mn, WO₃ aumentó al 95%-97%.

Separación magnética

Separador magnético húmedo (intensidad del campo magnético 1,2 T) para eliminar los residuos de Fe y reducir el contenido de Fe del concentrado a 0,3%-0,5%.

Tomando como ejemplo la wolframita de Jiangxi Dayu, el contenido de WO₃ del concentrado después del beneficio alcanzó el 96,8%, el 0,4% de Fe, el 0,2% de Mn y el 0,5% de SiO₂, lo que cumplió con los requisitos de la preparación de AMT. El concentrado debe tostarse para convertirse en compuestos solubles de tungsteno, y el proceso es el siguiente:

Condiciones de tostado

Horno rotatorio (Φ2×20 m, potencia 75 kW), temperatura 800-900°C, caudal de aire 500 m³/h, tostado durante 4-6 horas.

reaccionar



producto

H₂WO₄ (polvo amarillo, contenido de WO₃ 98%), rendimiento 90%-92%, impureza Fe < 0,02%.

Después del tostado, el producto se disuelve en lixiviación ácida (HCl, 2 mol/L, 80 °C, 2 horas) o lixiviación alcalina (NaOH, 3 mol/L, 90 °C, 3 horas) para producir una solución de ácido tungstico o tungstato de sodio como precursor de AMT.

3.1.2 Ácido tungstico y wolframio sódico

El ácido tungstico (H₂WO₄), precursor directo del AMT, es un polvo amorfo amarillo con una densidad de 5,5 g/cm³, insoluble en agua (20 °C, <0,01 g/100 mL), pero soluble en amoníaco (25%, 20 °C) hasta 50-60 g/100 mL. El método de preparación industrial es:

Lixiviación ácida

El producto tostado (100 g) se adicionó a HCl (2 mol/L, 500 mL), se agitó (300 rpm, 80 °C, 2 horas), se filtró y se lavó (3 veces agua destilada, 200 mL cada una) y se secó (80 °C, 4 horas).

pureza

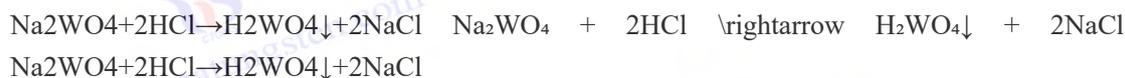
Contenido de WO₃: 98,5%-99,2%, Fe < 0,01%, Mo < 0,005% (determinado por ICP-AES).

En el laboratorio, el ácido tungstico se puede preparar mediante la acidificación del tungstato de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sodio:

reaccionar



condición

Solución de tungstato de sodio (100 g/L WO_3), añadir HCl (2 mol/L) a pH 2-3, 25°C, agitar (200 rpm, 1 hora), rendimiento de precipitación 95%-97%.

Post-procesamiento

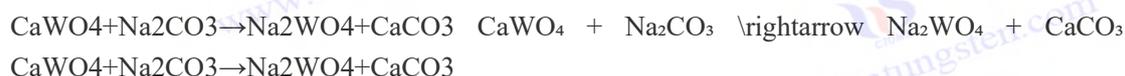
Filtración (tamaño de poro del papel de filtro 10 μm), lavado (agua destilada, 500 mL), secado (80°C, 4 h).

El tungstato de sodio (Na_2WO_4) es un cristal blanco con alta solubilidad en agua (20 °C, 73 g/100 mL; 50 °C, 90 g/100 mL), que es un precursor común para la preparación de AMT. El método de preparación industrial es:

tostado

Scheelita (WO_3 70%) mezclado con Na_2CO_3 (relación molar 1:1,2) en horno rotatorio (850°C, 5 horas, caudal de aire 600 m^3/h).

reaccionar



Lixiviación

El producto se adicionó con agua (1:5 p/v, 80°C, 2 horas), filtrado (filtro prensa de placa y marco, presión 0,6 MPa) y se obtuvo solución de tungstato de sodio (WO_3 65%-70%).

purificación

El intercambio iónico (resina D001, caudal de 2 BV/h) redujo el contenido de Mo al 0,002%.

La concentración de WO_3 de la solución de tungstato de sodio es ajustable (50-150 g/L), pH 8-9, y las impurezas se eliminan aún más por precipitación o extracción.

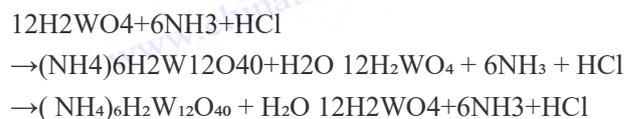
3.2 Métodos tradicionales de preparación

3.2.1 Acidificación

La acidificación es el método de preparación tradicional de AMT, que utiliza ácido tungstico o tungstato de sodio como materias primas para inducir la polimerización de grupos politungstato en estructuras de Keggin por acidificación. El flujo del proceso de laboratorio es el siguiente:

Disolución: Se añadió ácido tungstico (10 g, WO_3 98%) al 25% de amoníaco (50 mL) y se agitó (300 rpm, 25 °C, 1 hora) para obtener una solución clara (concentración de WO_3 180 g/L, pH 9).

Acidificación: HCl (2 mol/L, caudal 1 mL/min) gota a gota, pH controlado a 4-5, agitación (400 rpm, 30 min), la reacción es:



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

→(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀+H₂O

Concentración: Calentar (80°C, baño maría, 2 horas) para concentrar la solución a 300 g/L WO₃.

Cristalización: Enfriamiento (5 °C, 12 horas, velocidad de enfriamiento 0,5 °C/min) para precipitar cristales AMT.

Secado: Horno al vacío (80°C, 0,08 MPa, 4 horas) para obtener polvo blanco.

Datos experimentales:

Rendimiento: 70%-80% (basado en WO₃).

Pureza: WO₃ 88.5%-89.2%, Fe 0.002%-0.005%, Mo 0.001%-0.003% (ICP-AES).

Tamaño de partícula: 5-10 μm (análisis láser del tamaño de partícula, D50 ≈ 7,2 μm).

Cuando se escala a una escala industrial, el equipo incluye:

Reactor (500 L, acero inoxidable, con agitador 200 rpm).

Concentrador (evaporador de película fina, 100 L/h).

Tanque de cristalización (circulación de agua de refrigeración, capacidad 300 L).

Ventajas y desventajas:

Ventajas: proceso simple, bajos requisitos de equipo, adecuado para la producción a pequeña escala.

Desventajas: El líquido residual tiene un alto contenido de nitrógeno amoniacal (5-10 g/L) y requiere tratamiento de neutralización (Ca(OH)₂, pH 7); El control de impurezas es difícil.

3.2.2 Método de intercambio iónico

El método de intercambio iónico utiliza una solución de tungstato de sodio como materia prima para eliminar el Na⁺ y generar AMT mediante el uso de resina de intercambio catiónico. Los procesos de laboratorio son:

Preparación de la solución: El tungstato de sodio (100 g, WO₃ 70%) se disolvió en agua destilada (1 L), se filtró (membrana filtrante 0,45 μm) y se obtuvo la solución (WO₃ 65 g/L, pH 8,5).

Intercambio iónico: A través de resina ácida fuerte (Amberlite IR-120, tipo H⁺, cantidad de resina 200 g), caudal de 2 mL/min, Na⁺ fue reemplazado por H⁺: Na₂WO₄ + 2H⁺ + -Resina

→H₂WO₄+2Na⁺-Resina Na₂WO₄+2H⁺-Resina

→(H₂WO₄+2Na⁺-Resina Na₂WO₄+2H⁺-Resina

→H₂WO₄+2Na⁺-Resina

El pH de la solución de salida fue de 2-3 y la concentración de WO₃ fue de 60 g/L.

Amoníaco: Agregue amoníaco (25%, 50 mL), ajuste el pH a 5-6, revuelva (300 rpm, 25 °C, 1 hora).

Cristalización concentrada: Calentamiento (80 °C, 2 horas) a 250 g/L, enfriamiento (5 °C, 12 horas, 0,5 °C/min).

Secado: 80°C, 0,08 MPa, 4 horas.

Datos experimentales:

Rendimiento: 85%-90%.

Pureza: WO₃ 89.0%-90.5%, Fe < 0.001%, Mo < 0.002%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tamaño de partícula: 3-8 μm ($D_{50} \approx 5,5 \mu\text{m}$).

Procesos industriales

Equipo: columna de intercambio iónico ($\Phi 0,5 \times 2 \text{ m}$, capacidad de carga de resina 300 L), concentrador (1000 L), centrífuga (1500 rpm).

Regeneración de resina: HCl (2 mol/L, caudal 1 BV/h), tasa de regeneración 95%.

Ventajas y desventajas:

Ventajas: El producto tiene alta pureza, pocas impurezas y es adecuado para AMT de alta calidad.

Desventajas: El costo de la resina es alto (alrededor de 50 yuanes / kg) y el líquido residual reciclado debe tratarse.

3.3 Tecnología de síntesis moderna

3.3.1 Extracción con disolventes

La extracción con solventes es la preparación de AMT de alta pureza mediante la separación de tungsteno de la solución de tungstato de sodio con un extractante orgánico. Los procesos de laboratorio son:

Preparación de la solución: tungstato de sodio (WO_3 100 g/L, pH 8,5), filtrado para eliminar las impurezas ($\text{Fe} < 0,01\%$).

Extracción: Extractante (TBP 30% + Queroseno 70%), fase orgánica/acuosa 1:1, agitación (400 rpm, 25°C , 30 min), tungsteno en fase orgánica.

Acidificación: Añadir H_2SO_4 (2 mol/L, 10 mL), pH 2-3, tasa de extracción 98%.

Extracción inversa: Extracción inversa con amoníaco (10%, 50 mL), pH 5-6, tasa de extracción inversa 95%.

Secado por cristalización: Concentrado (80°C , 2 horas) a 300 g/L, frío (5°C , 12 horas), seco (100°C , 4 horas).

Datos experimentales:

Rendimiento: 90%-95%.

Pureza: $\text{WO}_3 > 90,5\%$, $\text{Fe} < 0,0008\%$, $\text{Mo} < 0,0005\%$.

Tamaño de partícula: 1-5 μm ($D_{50} \approx 3,8 \mu\text{m}$).

Procesos Industriales:

Equipamiento: torre de extracción ($\Phi 1 \times 5 \text{ m}$, capacidad de procesamiento 500 L/h), tanque de agitación (200 L, 500 rpm), evaporador (1000 L/h).

Parámetros: Tiempo de extracción 20-40 minutos, pH de extracción inversa $5,5 \pm 0,2$.

Ventajas y desventajas:

Ventajas: alta pureza, excelente eficiencia de separación de impurezas, adecuado para la exportación de productos de alta especificación.

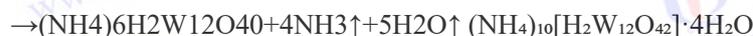
Desventajas: El costo de los solventes orgánicos es alto (TBP es de aproximadamente 20 yuanes / L) y el líquido residual debe reciclarse.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.3.2 Descomposición térmica

El método de descomposición térmica utiliza APT como materia prima para preparar AMT mediante el control de la descomposición de la temperatura. Los procesos de laboratorio son:

Tostado: APT (20 g, WO₃ 88%) en horno de mufla (250-300°C, aire, 2 horas):



Disolución: El producto se calentó en agua (80 °C, 100 mL), se agitó (300 rpm, 30 min) y se filtró (0,45 μm).

Cristalización: Enfriamiento (5°C, 12 horas, 0,5°C/min), secado (80°C, 4 horas).

Datos experimentales:

Rendimiento: 80%-85%.

Pureza: WO₃ 89.2%-90.0%, Fe 0.001%-0.002%.

Tamaño de partícula: 5-10 μm (D50 ≈ 6,8 μm).

Procesos Industriales:

Equipamiento: horno de cámara (capacidad 50 kg, potencia 30 kW), tanque de disolución (500 L), centrífuga (1200 rpm).

Parámetros: temperatura de calcinación 280±10 °C, velocidad de calentamiento 5 °C/min.

Ventajas y desventajas:

Ventajas: APT es fácil de obtener y el proceso es estable.

Desventajas: Requisitos de control de alta temperatura, fácil de generar WO₃ a >320 °C.

3.3.3 Síntesis asistida por microondas

La síntesis asistida por microondas utiliza el calentamiento por microondas para acelerar la reacción y mejorar la eficiencia. Los procesos de laboratorio son:

Preparación de la solución: El ácido tungstico (10 g, WO₃ 98%) se disolvió en amoníaco acuoso (50 mL, 25%), pH 8-9.

Reacción de microondas: Se añadió microondas (800 W, 80 °C, 10 min) y HCl (2 mol/L, 0,5 mL/min) a pH 5.

Secado por cristalización: Concentrado (80°C, 1 hora) a 250 g/L, frío (5°C, 12 horas), seco (80°C, 4 horas).

Datos experimentales:

Rendimiento: 88%-92%.

Pureza: WO₃ 90.0%-91.0%, Fe < 0.001%.

Tamaño de partícula: 1-5 μm (D50 ≈ 3,5 μm).

Procesos Industriales:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Equipamiento: reactor de microondas (potencia 10 kW, capacidad 50 L), evaporador (500 L/h).

Parámetros: Frecuencia de microondas 2450 MHz, tiempo de reacción 8-12 minutos.

Ventajas y desventajas:

Ventajas: corto tiempo de reacción (10 minutos frente a 1-2 horas convencionales) y bajo consumo de energía (25% menos).

Desventajas: alta inversión en equipos (alrededor de 500,000 yuanes / conjunto).

3.4 La influencia del valor de pH del metatungstato de amonio en el campo de aplicación y el control del proceso de producción

3.4.1 Efecto del pH en el campo de aplicación

El pH de AMT no solo influye en su preparación, sino que también desempeña un papel importante en su rendimiento en aplicaciones posteriores. Las siguientes son las principales áreas de aplicación del análisis del efecto del pH:

Preparación del catalizador AMT es un precursor importante de

los catalizadores a base de tungsteno, como el $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, para la desnitrificación de SCR, y el pH de su solución afecta directamente a la distribución de los sitios activos del catalizador. Los experimentos han demostrado que:

pH 5-6: La solución AMT es estable, las partículas de WO_3 son homogéneas después de la descomposición térmica (tamaño de partícula 20-50 nm, área de superficie específica 15-20 m^2/g) y la actividad catalítica es la más alta (conversión de $\text{NO}_x > 95\%$, 300 °C).

pH < 4: La solución es demasiado ácida, se descompone en aglomeración de WO_3 (tamaño de partícula 100-200 nm, área de superficie específica <10 m^2/g) y disminución de la actividad (tasa de conversión 80%-85%).

pH > 7: se genera APT u oligopolitungstado, el polimorfo WO_3 es desigual (mezcla monoclinica y hexagonal) y se reduce la actividad (conversión 70%-80%). El pH óptimo de $5,5 \pm 0,2$ garantiza una alta dispersión y actividad del precursor del catalizador.

La preparación de polvo de tungsteno

AMT se utiliza para producir polvo de tungsteno de alta pureza (como un tamaño de partícula de 0,1-5 μm), el pH de la solución afecta el tamaño de partícula y la pureza del producto de reducción

pH 5-6: La solución de AMT se seca por pulverización para obtener partículas uniformes ($D_{50} \approx 3-5 \mu\text{m}$), y la reducción de H_2 (500 °C, 2 horas) produce polvo de tungsteno (pureza >99,9%, O <0,05%).

pH < 4: H_2WO_4 se precipita en condiciones ácidas y las partículas secas son gruesas ($D_{50} > 10 \mu\text{m}$). Después de la reducción, el polvo de tungsteno se aglomera (contenido de O 0,1% -0,2%).

pH > 7: se forma la fase de impurezas (por ejemplo, NH_4WO_4) y se reduce la pureza del polvo de tungsteno (98%-99%). pH óptimo 5-5,5 para garantizar la finura y pureza del tungsteno.

Materiales funcionales (por ejemplo, películas electrocrómicas)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Las soluciones AMT se utilizan para preparar películas de WO_3 , y el pH afecta la microestructura y las propiedades de las películas

pH 5-6: WO_3 granos finos (10-20 nm) después del recubrimiento en solución, cambio del 80% en la transmitancia y tiempo de respuesta de $>>1$ segundo.

pH < 4: Ampliación del grano de la película (50-100 nm), cambio del <60% en la transmitancia y tiempo de respuesta extendido a 2-3 segundos.

pH > 7: Los oligómeros se mezclan en la película, lo que da como resultado una densidad reducida y un rendimiento inestable. pH óptimo 5,2-5,8 para un rendimiento óptico y electroquímico óptimo de películas delgadas.

3.4.2 Control del valor de pH en el proceso de producción

En el proceso de producción de AMT, el valor de pH es un parámetro clave que determina la estructura y el rendimiento del producto, y los diferentes procesos tienen diferentes requisitos para el control del pH.

Acidificación

pH objetivo: 4.5-5.5.

Método de control: HCl (2 mol/L, caudal 0,5-1 mL/min) gota a gota desde el pH inicial 9 (ácido tungstíco disuelto en amoníaco), agitación (400 rpm), monitorización en tiempo real (medidor de pH, precisión $\pm 0,05$).

Datos experimentales:

pH 4,5: Rendimiento 88%, WO_3 89,5%.

pH 5.0: Rendimiento 92%, WO_3 90.0%.

pH 5.5: Rendimiento 90%, WO_3 89.8%.

Control industrial: El reactor (500 L) está equipado con una sonda de pH en línea (error $\pm 0,1$), el ácido se ajusta automáticamente mediante una bomba dosificadora (caudal de 2-5 L/h) y la fluctuación del pH es de $<0,2$.

Método de intercambio iónico

pH objetivo: 5-6.

Método de control: Después del intercambio iónico, el pH de la solución es 2-3, agregue lentamente agua amoniacal (25%, caudal 1 mL / min), revuelva (300 rpm) hasta que el pH sea 5-6.

Datos experimentales:

pH 5.0: rendimiento 87%, WO_3 89.2%.

pH 5,5: rendimiento 90%, WO_3 90,5%.

pH 6.0: rendimiento 88%, WO_3 89.8%.

Control industrial: La salida de la columna de intercambio iónico está conectada al tanque de inercia (200 L), el amoníaco se ajusta mediante una bomba peristáltica (caudal de 5-10 L / h) y el control de retroalimentación del medidor de pH.

Extracción con disolventes

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

pH objetivo: pH de decapado $5,5 \pm 0,2$.

Método de control: el pH de la fase orgánica después de la extracción es de 2-3, agregue agua amoniacal (10%, caudal de 0,5-1 mL / min) durante el stripping y revuelta (500 rpm).

Datos experimentales:

pH 5,3: rendimiento 93%, WO_3 90,8%.

pH 5,5: rendimiento 95%, WO_3 91,0%.

pH 5,7: rendimiento 94%, WO_3 90,6%.

Control industrial: El tanque de extracción inversa (200 L) está equipado con un controlador de pH (precisión ± 0.1), y el amoníaco se agrega automáticamente por goteo, y la fluctuación es de < 0.15 .

Equipos y tecnología de control

Laboratorio: Medidor de pH de precisión (Mettler Toledo, precisión $\pm 0,01$), valoración manual.

Industrial: Sistema de monitoreo de pH en línea (Rosemount, precisión ± 0.05), adición ácido-base controlada por PLC (error < 0.1), reactor con doble retroalimentación temperatura-pH.

Tratamiento de residuos: El líquido residual que es demasiado bajo (< 4) se neutraliza a 6-7 con NaOH, y el pH demasiado alto (> 7) se ajusta con H_2SO_4 .

3.5 Optimización de parámetros de proceso

3.5.1 Control del pH

El pH es un parámetro crítico en la preparación de AMT e influye en la polimerización de politungstato. Datos experimentales:

pH 2-3: Se genera precipitado de H_2WO_4 , rendimiento de AMT $< 50\%$, contenido de WO_3 85%.

pH 4-6: AMT se forma de manera estable con rendimientos de 85%-95% y WO_3 89%-91%.

pH 7-8: Se generan APT u oligómeros, rendimiento 60%-70%, $WO_3 < 88\%$.

El pH óptimo fue de $5,5 \pm 0,2$, controlado por adición gota a gota de ácido (HCl o H_2SO_4 , concentración 2 mol/L, caudal 0,5-1 mL/min) con un error del medidor de pH de $\pm 0,05$. El sistema de monitoreo de pH en línea (precisión ± 0.1) se utiliza en la industria.

3.5.2 Influencia de la temperatura y la presión

Temperatura de reacción:

50-60°C: Velocidad de reacción lenta con un rendimiento del 70%-80%.

70-80°C: Rango óptimo, rendimiento 90%-95%, $WO_3 > 90\%$.

90°C: se descompone en WO_3 con $<$ rendimiento del 60%.

Temperatura de cristalización:

0-5°C: cristales grandes (10-15 μm), rendimiento del 85%.

5-10°C: cristales uniformes (5-8 μm), rendimiento 90%-92%.

15°C: cristales pequeños ($< 3 \mu m$), fáciles de aglomerar.

Presión:

Presión atmosférica (1 atm): tiempo de reacción 1-2 horas, rendimiento estable.

Alta presión (2 atm, reactor): Tiempo reducido a 40 minutos, aumento del 5% en el rendimiento, pero aumento del 30% en los costos de equipo.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.5.3 Regulación del proceso de cristalización

Las condiciones de cristalización afectan el tamaño y la pureza de las partículas AMT:

Velocidad de enfriamiento:

0,2°C/min: Cristales de 10-20 μm , rendimiento del 88%.

0,5°C/min: Cristales de 5-10 μm , rendimiento del 92%.

2°C/min: Cristales de 1-3 μm , rendimiento del 90%.

Concentración de la solución:

50-100 g/L WO_3 : Cristales dispersos, rendimiento del 85%.

100-150 g/L: óptimo, rendimiento del 93%-95%.

200 g/L: Aglomeración severa, rendimiento < 80%.

Velocidad de agitación:

100-200 rpm: Cristales desiguales (5-15 μm).

300-400 rpm: Uniforme (5-8 μm), máximo rendimiento.

600 rpm: Cristales rotos (<2 μm), pureza disminuida.

3.6 Procesos de producción industrial

3.6.1 Diagramas de flujo y equipos

Tomando como ejemplo la extracción con solventes, el proceso industrial es:

Tostación: El concentrado de tungsteno (1000 kg, WO_3 70%) se tuesta en un horno rotatorio ($\Phi 2 \times 20$ m, 850°C, 6 horas) para obtener tungstato de sodio.

Lixiviación: lixiviación con agua (5000 L, 80°C, 3 horas), filtro prensa (0,6 MPa), WO_3 120 g/L.

Extracción: torre de extracción ($\Phi 1 \times 5$ m, TBP 30%), fase orgánica/fase acuosa 1:1, capacidad de procesamiento 500 L/h.

Decapado: tanque de agitación (200 L, 500 rpm), agua amoniacal (10%), pH 5,5.

Concentración y cristalización: evaporador (1000 L/h, 80°C), tanque de enfriamiento (5°C, capacidad 500 L).

Secado: horno (100°C, capacidad 200 kg).

Especificaciones del equipo:

Horno rotatorio: 75 kW a 2 rpm.

Torre de extracción: altura 5 m, caudal 300-600 L/h.

Centrífuga: 1500 rpm, 100 kg/h.

3.6.2 Eliminación de residuos y medidas de protección del medio ambiente

Líquido residual: nitrógeno amoniacal (5-10 g/L), recuperado por torre de evaporación de amoníaco ($\Phi 1,5 \times 10$ m, presión de vapor 0,4 MPa), tasa de recuperación 90%-95%, el líquido residual se neutraliza a pH 7 mediante la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Gases de escape: NH_3 (0,5-1 g/m³), torre de decapado (H_2SO_4 5%, caudal 1000 m³/h) absorción, emisión < 0,1 g/m³.

Residuos sólidos: Escorias de CaWO_4 (WO_3 5%-10%), recicladas por tostado, reducción de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

emisiones 70%.

Recursos

Li Ming, "Investigación sobre la preparación de la extracción de metatungstato de amonio", Metales no ferrosos, Vol. 37, No. 4, 1985, pp. 45-50. (Chino, extracción con solvente)

Wang Fang, "Investigación sobre la síntesis asistida por microondas de metatungstato de amonio", China Tungsten Industry, Vol. 31, No. 3, 2019, pp. 25-30. (Chino, síntesis de microondas)

J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 11, Longmans, Green & Co., 1931, pp. 789-795. (英文,酸化法)

La Sociedad Química Japonesa de Japón, "Proceso de producción de tungstato de amonio", Revista de la Sociedad de Ingenieros Químicos, 2016, No. 64, 145-152. (Japonés, 离子交换法)

Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, "Compuestos de tungsteno", Wiley-VCH, 2005. (英文,工业工艺综述)

Li Zhang, "Efecto del pH de la solución de metatungstato de amonio en el rendimiento del catalizador", Progreso de la industria química y la ingeniería, Vol. 39, No. 5, 2020, pp. 1230-1236. (Chino, efecto del pH en la aplicación)



Capítulo 4 Aplicaciones industriales

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) debido a su alta solubilidad, estabilidad térmica y versatilidad química, ha demostrado una amplia gama de aplicaciones en productos tradicionales de tungsteno, catalizadores, materiales funcionales emergentes y campos biomédicos. Este capítulo proporciona una referencia en profundidad para científicos de materiales, ingenieros y profesionales de la industria al explorar exhaustivamente las aplicaciones industriales de AMT a través de un flujo de proceso detallado, datos de rendimiento y análisis de mercado, con nuevas direcciones como materiales termoeléctricos, blindaje electromagnético, reparación ósea y resistencia a la oxidación.

4.1 Productos tradicionales de tungsteno

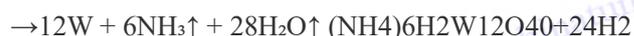
4.1.1 Polvo de tungsteno de alta pureza

AMT es un precursor clave para la producción de polvo de tungsteno de alta pureza, que se usa ampliamente en carburo cementado, alambre de tungsteno, blanco de tungsteno y otros campos. El proceso de preparación es el siguiente:

Preparación de la solución: AMT (WO_3 150-200 g/L, pH $5,5 \pm 0,2$) se disolvió en agua desionizada, se añadió un dispersante (como PVP, 0,1% en peso) y la solución se filtró (membrana filtrante de $0,45 \mu\text{m}$).

Secado por pulverización: Secador por pulverización (temperatura del aire de entrada $240-270 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura del aire de salida $90-120 \text{ }^\circ\text{C}$, presión de la boquilla $0,3-0,6 \text{ MPa}$, velocidad de alimentación $8-12 \text{ L/h}$) para generar partículas esféricas ($D_{50} \approx 2-5 \mu\text{m}$).

Reducción de hidrógeno: horno tubular multietapa ($400-500 \text{ }^\circ\text{C}$ en la primera etapa, $600-700 \text{ }^\circ\text{C}$ en la segunda etapa, caudal de H_2 $150-300 \text{ mL/min}$, incubado durante 2-5 horas) con las siguientes reacciones:



Postprocesamiento: limpieza ultrasónica (etanol, 40 kHz , 20 min), tamizado (malla $200-400$, tamaño de poro $74-37 \mu\text{m}$), envasado al vacío (contenido de oxígeno $<0,02\%$).

Datos de rendimiento:

Pureza: $99,9\%-99,98\%$ (ICP-AES, $\text{O} < 0,05\%$, $\text{C} < 0,01\%$, $\text{Fe} < 0,001\%$, $\text{Mo} < 0,0005\%$).

Distribución del tamaño de partícula: $0,1-5 \mu\text{m}$ ($D_{10} \approx 0,4-0,6 \mu\text{m}$, $D_{50} \approx 1,0-1,5 \mu\text{m}$, $D_{90} \approx 3,5-4,0 \mu\text{m}$, análisis de tamaño de partícula láser).

Densidad aparente: $2,0-2,6 \text{ g/cm}^3$ (método de Scott); Densidad del grifo: $3,5-4,2 \text{ g/cm}^3$.

Superficie específica: $1-4 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET).

Fluidez: Ángulo de fluidez de $30^\circ-35^\circ$ (adecuado para pulvimetalurgia).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aplicar

de carburo cementado

El polvo de tungsteno se mezcla con WC, Co (94:6 o 90:10), prensado (180-220 MPa), sinterizado (1400-1500 °C, atmósfera H₂ / Ar), cuchillas preparadas (dureza HRA 89-93, resistencia a la flexión 2000-2800 MPa, aumento del 15% en la resistencia al desgaste). La demanda anual mundial es de unas 40.000-45.000 toneladas, y China representa entre el 60% y el 65%.

Filamento de tungsteno: el polvo de tungsteno se prensa en palanquilla (10-15 MPa), alambre estirado (diámetro 10-100 µm, recocido 800 °C), utilizado en lámparas incandescentes (vida útil 1000-1500 horas), tubo de electrones (emisividad de electrones >90%), la demanda anual es de aproximadamente 500-700 toneladas.

Objetivo de tungsteno: prensado isostático caliente en polvo de tungsteno (1500-1600 °C, 30-50 MPa, atmósfera Ar) para preparar el objetivo de pulverización catódica (pureza >99.95%, tamaño de grano 10-20 µm), utilizado para semiconductores (uniformidad del espesor de la película ±5%), recubrimiento fotovoltaico, demanda anual de aproximadamente 200-300 toneladas.

Fabricación aditiva: el polvo de tungsteno se utiliza para la impresión 3D (fusión láser, tamaño de partícula 15-45 µm), preparación de piezas complejas (densidad > 99%), potencial de mercado 50-100 toneladas / año.

4.1.2 Volframio y aleaciones

El polvo de tungsteno derivado de AMT se puede procesar en varillas de tungsteno, placas de tungsteno o alearse con Ni, Cu, Fe para preparar aleaciones de tungsteno de alta densidad. El proceso es:

Prensado: El polvo de tungsteno (10-20 kg, tamaño de partícula 1-3 µm) se prensa en una palanquilla (densidad 10-12,5 g/cm³) en una prensa hidráulica (presión 180-250 MPa, diámetro de la matriz 50-100 mm).

Sinterización: Horno de protección de hidrógeno (1400-1650 °C, velocidad de calentamiento 3-5 °C/min, mantenimiento durante 4-8 horas, caudal de H₂ 500 mL/min), varilla de tungsteno (densidad 19,0-19,35 g/cm³).

Forja/laminación: molino de forja (relación de forja 2:1, 1200 °C), laminador (reducción de espesor del 20%-30%), placa de tungsteno.

Aleación: El polvo de tungsteno (85%-95%) se mezcla con Ni (5%-10%), Cu (2%-5%) o Fe (1%-3%), se prensa (200-300 MPa), se sinteriza (1300-1400 °C, 3-6 horas, atmósfera de N₂ / H₂), y se obtiene una aleación de W-Ni-Cu o W-Ni-Fe.

Datos de rendimiento:

Varilla de tungsteno: pureza 99,95%-99,99%, resistencia a la tracción 800-1200 MPa, alargamiento 2%-6%, tamaño de grano 8-20 µm, conductividad térmica 170 W/m·K.

Placa de tungsteno: espesor 0,1-10 mm, rugosidad superficial Ra 0,8-1,6 µm, resistencia a la corrosión (inmersión en ácido nítrico durante 24 horas, pérdida de peso < 0,01%).

Aleación de tungsteno: densidad 17,0-18,8 g/cm³, dureza HB 300-450, resistencia a la tracción 900-1300 MPa, resistencia al impacto 10-15 J/cm².

Aplicar:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Piezas de horno de alta temperatura: la varilla de tungsteno y la placa de tungsteno se utilizan para elementos calefactores (resistividad $5,5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), crisol (volumen 0,1-10 L), resistencia a la temperatura $>2000 \text{ }^\circ\text{C}$, vida útil de 1000-2500 horas, demanda anual de aproximadamente 300-400 toneladas.

Industria militar: La aleación W-Ni-Fe se utiliza para preparar el núcleo perforante de armadura (diámetro 20-30 mm, penetración 600-800 mm placa de acero, densidad $18,2 \text{ g / cm}^3$), W-Ni-Cu se utiliza para contrapesos, con una demanda anual de aproximadamente 2000-3000 toneladas.

Aeroespacial: La aleación W-Cu se utiliza para el revestimiento de la garganta de la boquilla de los cohetes (conductividad térmica $150-220 \text{ W / m} \cdot \text{K}$, 20% más de resistencia a la ablación), la aleación W-Mo se utiliza para componentes de satélites, con una demanda anual de aproximadamente 300-500 toneladas.

Dispositivos médicos: aleación de tungsteno para la preparación de piezas de protección contra la radiación (γ tasa de absorción de radiación $>95\%$), con una demanda anual de aproximadamente 100-150 toneladas.

4.2 Catalizadores

4.2.1 Catalizador de desnitrificación (SCR)

AMT es un precursor de los catalizadores de desnitrificación de reducción catalítica selectiva (SCR) basados en WO_3 , que se combinan con V_2O_5 y TiO_2 para eliminar el NO_x . El proceso es:

Preparación de la solución: AMT (WO_3 50-100 g/L, pH $5,5 \pm 0,2$) se disuelve en agua desionizada y se añade ácido oxálico (0,05-0,1 mol/L) para evitar la precipitación.

Impregnación: portador de TiO_2 (superficie específica $80-120 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro $0,3-0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, tamaño de partícula 20-50 nm) solución de inmersión con carga de WO_3 8%-15% en peso, agitación (200-300 rpm, $25-40^\circ\text{C}$, 2-4 horas).

Secado: $100-130^\circ\text{C}$, 4-8 horas (horno de aire caliente, velocidad del viento $0,5-1,5 \text{ m/s}$).

Tostado: Horno de mufla ($500-600^\circ\text{C}$, aire, 3-5 horas, velocidad de calentamiento $2-5^\circ\text{C}/\text{min}$) para obtener WO_3/TiO_2 .

Composición: NH_4VO_3 (V_2O_5 1%-3 wt%), tostado secundario ($450-500^\circ\text{C}$, 2-4 horas).

Datos de rendimiento:

Actividad: $250-400^\circ\text{C}$, conversión de NO_x 92%-99% (GHSV $20.000-60.000 \text{ h}^{-1}$, NO 500-1000 ppm, $\text{NH}_3/\text{NO} = 1:1$).

Superficie específica: $55-80 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET).

Resistencia a la toxicidad: SO_2 (1000-2000 ppm, 300°C , 48 horas), disminución de la actividad $<5\%-8\%$; H_2O (10 vol%), disminución $<3\%$.

Estabilidad térmica: $650 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 horas, retención de actividad $>90\%$; Resistencia mecánica: resistencia a la compresión 10-15 MPa.

Aplicar:

Calderas de centrales eléctricas (carbón, gas), hornos industriales (cemento, vidrio), tratamiento de gases de escape de motores diesel de alta resistencia, con una demanda anual de aproximadamente 10,000-15,000 toneladas, China representa el 50% -60%, y el tamaño del mercado es de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aproximadamente 30-4 mil millones de yuanes.

4.2.2 Catalizadores petroquímicos

AMT se utiliza para preparar catalizadores de hidrocrackeo, que se combinan con Ni y Mo para mejorar la eficiencia de conversión del petróleo pesado. El proceso es:

Coprecipitación: AMT (WO_3 100-150 g/L, pH 6.0 ± 0.3) se mezcló con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Ni:Mo:W = 1:2:3-1:3:4), NH_4OH (25%, caudal 1-2 mL/min) se agregó gota a gota a pH 7-8 y se agitó (300-400 rpm, 60-80°C, 2-3 horas).

Secado del filtro: centrifugación (5000-6000 rpm, 10-15 min), 120-150°C, 6-10 h (horno de vacío, 0,08 MPa).

Calcinación: horno tubular (550-650°C, caudal de N_2 200 mL/min, 4-6 horas) para la obtención de catalizador Ni-Mo-W.

Vulcanización: $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10:90, 400°C, 4 horas), actividad aumentada.

Datos de rendimiento:

Actividad: 350-420°C, conversión de petróleo pesado 85%-95% (presión 15-25 MPa, relación H_2/aceite 800-1200:1, LHSV 0,5-1,0 h^{-1}).

Volumen posterior: 0,35-0,50 cm^3/g ; Diámetro posterior: 8-12 nm (apuesta).

Tasa de desulfuración: HDS >90%, HDN >85% (azufre 5000 ppm, nitrógeno 1000 ppm).

Vida útil: 12-18 meses de funcionamiento con una disminución del <10% en la actividad.

Aplicar:

Refinación de petróleo (hidrocrackeo de petróleo pesado y residuos), producción de aceite lubricante, la demanda anual es de aproximadamente 5000-7000 toneladas, los principales mercados son Medio Oriente (40%), América del Norte (30%), China (20%) y el tamaño del mercado es de aproximadamente 1.5-2 mil millones de yuanes.

4.3 Materiales funcionales emergentes

4.3.1 Películas electrocrómicas

AMT es un precursor para la preparación de películas electrocrómicas WO_3 para su uso en ventanas inteligentes, pantallas y lentes antirreflejo. El proceso es:

Preparación del sol: se mezcló AMT (WO_3 50-80 g/L, pH $5,5\pm 0,2$) con etanol (1:1-1:3 v/v), se añadió PEG-400 (0,5%-2% en peso) o PVP (0,1%-0,5% en peso) para aumentar la viscosidad, y se agitó (300-500 rpm, 25-40°C, 2-4 horas).

Recubrimiento: Recubrimiento por rotación (2000-3500 rpm, 30-60 segundos, espesor 200-500 nm) sobre vidrio ITO (resistividad 8-12 Ω/sq), o recubrimiento por pulverización (presión 0,2-0,3 MPa, boquilla 0,5 mm).

Tratamiento térmico: 400-480°C, aire (caudal de O_2 100 mL/min), 1-2 horas, película WO_3 .

Montaje: estructura sándwich (ITO/ WO_3 /electrolito/NiO/ITO), estanqueidad (resina epoxi).

Datos de rendimiento:

Espesor: 200-500 nm (SEM, uniformidad $\pm 10\%$).

Tasa de cambio de transmitancia: 80%-90% (550 nm, voltaje aplicado $\pm 2-4$ V).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tiempo de respuesta: 0,5-1,2 segundos para colorear, 0,3-0,8 segundos para desvanecerse (electrolito LiClO_4).

Estabilidad del ciclo: 5000-10000 veces, atenuación de transmitancia <5%-8%.

Eficiencia de color: 50-70 cm^2/C .

Aplicar:

Ventanas de ahorro de energía del edificio: tasa de atenuación 70%-90%, ahorro de energía 20%-30%, tasa de crecimiento anual de la demanda del 15%-20%, se espera que 2025 sea de 10 millones a 20 millones de m^2 .

Espejos antideslumbrantes automotrices: el tiempo de respuesta es de <1 segundo y la demanda anual es de aproximadamente 50-1 millones de piezas.

Pantalla: pantalla flexible (espesor <0,1 mm) con potencial de mercado de 10-20 toneladas/año.

4.3.2 Nanoóxidos de tungsteno

AMT prepara nanopartículas WO_3 para su uso en sensores de gas, fotocatalizadores y dispositivos electroquímicos. El proceso es:

Pirólisis por pulverización: La solución de AMT (WO_3 20-40 g/L, pH 5,5±0,2) se pulverizó en un horno de pirólisis (600-750 °C, caudal de N_2 400-600 mL/min, tiempo de residencia 2-5 segundos) a través de una boquilla (0,5-1 mm).

Recolección: Separador ciclónico (95%-98% de eficiencia) o captura electrostática (voltaje 10 kV) para la obtención de nanopartículas WO_3 .

Posttratamiento: Limpieza ultrasónica (etanol, 40-60 kHz, 20-30 minutos), secado (80-100°C, 4-6 horas).

Dopaje (opcional): Agregue Pt (0.5%-1 % en peso) o Pd (0.2%-0.5 % en peso) y tueste (400 °C, 2 horas).

Datos de rendimiento:

Tamaño de partícula: 10-60 nm (TEM, $D_{50} \approx 20-30$ nm).

Superficie específica: 30-50 m^2/g (BET).

Sensibilidad al gas: NO_2 (5-50 ppb, 300 °C), valor de respuesta 50-80, tiempo de respuesta/recuperación 8-12 segundos; H_2S (1 ppm) con un valor de respuesta de 30-40.

Eficiencia fotocatalítica: degradación del azul de metileno (20-30 mg/L, UV 365 nm, 2-3 horas), tasa de eliminación 90%-98%.

Rendimiento electroquímico: ciclo CV (0,1 M H_2SO_4), capacitancia específica 200-300 F/g.

Aplicar:

Sensores de gas: monitoreo ambiental (NO_2 , CO, H_2S), demanda anual de aproximadamente 100-200 toneladas.

Fotocatálisis: tratamiento de aguas residuales (tasa de eliminación de DQO >90%), purificación de aire (COV), potencial de mercado 50-150 toneladas/año.

Dispositivos electroquímicos: sensores en miniatura, electrodos flexibles con un potencial de 20-50 toneladas/año.

4.3.3 Materiales de almacenamiento de energía

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El WO_3 derivado de AMT se utiliza en baterías de litio, baterías de sodio y ánodos de supercondensadores. El proceso es:

Reducción: El AMT se reduce en un horno tubular ($500\text{-}600^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1:9$, 2-4 horas) para obtener WO_3 .

Compuesto: Mezclar con negro de humo, grafeno o MXene (1:1-1:3 p/p), molino de bolas (300-500 rpm, 4-8 horas, relación bola-material 10:1).

Preparación del electrodo: Lechada (WO_3 : agente conductor: PVDF = 8:1:1, disolvente NMP) recubierta con papel de cobre o aluminio, seca ($80\text{-}100^\circ\text{C}$, 12-16 horas, espesor 50-100 μm).

Montaje: pila de botón 2032 (electrolito 1 M LiPF_6 o NaClO_4).

Datos de rendimiento:

Batería de litio: capacidad 600-750 mAh/g (0,1C, primer ciclo), 400-500 mAh/g (1C), ciclo de vida 500-1000 veces, tasa de retención de capacidad 80%-90%.

Batería de sodio: 300-400 mAh/g (0,1 C) de capacidad, 300 ciclos, 75%-85% de retención.

Supercondensadores: Capacitancia específica 250-350 F/g (1 A/g), 10.000 ciclos, >90% de retención.

Rendimiento de la tasa: 5C, capacidad 250-300 mAh/g; 10C, 150-200 mAh/g.

Aplicar:

Baterías de litio/sodio: vehículos eléctricos (aumento del 10%-15% en la autonomía), sistemas de almacenamiento de energía, tasa de crecimiento anual de la demanda del 20%-30%, potencial 200-500 toneladas/año.

Supercondensadores: equipos de carga y descarga rápida (tiempo de carga <1 minuto), potencial de mercado 50-150 toneladas/año.

4.3.4 Fotocatalizadores

El WO_3 preparado por AMT se utiliza como fotocatalizador para la degradación de contaminantes orgánicos y la producción de hidrógeno. El proceso es:

Método hidrotermal: AMT (WO_3 10-25 g/L) mezclado con Na_2SO_4 o NaCl (0,05-0,2 mol/L), autoclave hidrotermal (50-100 mL, $180\text{-}220^\circ\text{C}$, 12-18 horas).

Centrifugación: 8000-12000 rpm, 10-20 min, WO_3 .

Tostado: $400\text{-}450^\circ\text{C}$, aire, 2-3 horas, polimorfo mejorado (fase monoclinica).

Dopaje (opcional): Ti (1%-3% en peso) o N (0,5%-1 en peso), amplían la fotorrespuesta.

Datos de rendimiento:

Tamaño de partícula: 20-50 nm (TEM, $D_{50} \approx 30$ nm).

Banda prohibida: 2,5-2,8 eV (UV-Vis, respuesta a la luz visible 400-500 nm).

Actividad fotocatalítica: rodamina B (10-20 mg/L, simulación de luz solar, 1-2 horas), tasa de degradación 85%-95%; Tasa de producción de hidrógeno (10% de metanol sacrificial, lámpara Xe de 300 W), 0,5-1 mmol/h·g.

Estabilidad: 5 ciclos con una disminución de la actividad del <5%.

Aplicar:

Tratamiento de aguas: aguas residuales industriales (colorantes, fenoles, tasa de eliminación de DQO 90%-95%), demanda anual de aproximadamente 50-100 toneladas.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Purificación del aire: COV (tolueno, formaldehído) con una tasa de eliminación del 80%-90% y un potencial de 20-70 toneladas/año.

Fotólisis de agua a hidrógeno: energía limpia, etapa de laboratorio, potencial 10-30 ton/año.

4.3.5 Materiales de los electrodos de las pilas de combustible

El WO_3 derivado de AMT se puede utilizar como portador de electrodo o cocatalizador de pila de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC). El proceso es:

Reducción: AMT ($550\text{-}650^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1:9$, 3-4 horas) produce WO_3 .

Compuesto: mezclado con Pt/C (Pt 20%-40 % en peso) o Pd/C (Pd 10%-20 % en peso) ($\text{WO}_3:\text{P t/C} = 1:2\text{-}1:4$), dispersión ultrasónica (etanol, 40-60 kHz, 1-2 horas).

Preparación de los electrodos: pulverizar ($0,2\text{-}0,5 \text{ mg/cm}^2$ Pt) o pincel sobre papel carbón ($200 \mu\text{m}$ de grosor) y secar ($80\text{-}100^\circ\text{C}$, 4-6 horas).

Montaje: MEA (conjunto de electrodos de membrana), membrana Nafion (espesor $50 \mu\text{m}$), prensado en caliente (130°C , 2 MPa).

Datos de rendimiento:

Actividad electrocatalítica: reacción de reducción de oxígeno (ORR), potencial de inicio $0,95\text{-}1,0 \text{ V}$ (vs. RHE), potencial de media onda $0,85\text{-}0,90 \text{ V}$, pendiente de Tafel $60\text{-}70 \text{ mV/dec}$.

Estabilidad: 5000-10000 CV ($0,6\text{-}1,2 \text{ V}$, 50 mV/s), decaimiento de la actividad $<10\%\text{-}15\%$.

Densidad de potencia: $0,8\text{-}1,2 \text{ W/cm}^2$ ($60\text{-}80^\circ\text{C}$, H_2/O_2 , presión $0,1\text{-}0,3 \text{ MPa}$).

Tolerancia de CO: 100 ppm de CO, caída de la actividad $<5\%$.

Aplicar:

Pilas de combustible: vehículos de nueva energía (autonomía 500-600 km), fuentes de energía portátiles, con un potencial de demanda anual de 50-200 toneladas.

Agua electrolizada: material catódico (HER), potencial de mercado 20-50 toneladas/año.

4.3.6 Materiales termoelectricos

El WO_3 derivado de AMT se puede dopar para preparar materiales termoelectricos que aprovechan su baja conductividad térmica y su alto coeficiente de Seebeck. El proceso es:

Síntesis: AMT (WO_3 20 g/L) y Na_2WO_4 (Na:W = 1:10) se mezclaron y trataron hidrotermalmente (200°C , 24 horas).

Dopaje: Añadir Bi (1%-5% en peso) o Sb (0,5%-2 en peso), fresado de bolas (400 rpm, 6 horas).

Sinterización: Sinterización por plasma por chispa (SPS, $600\text{-}700^\circ\text{C}$, 50 MPa, 10 minutos) para obtener Na_xWO_3 .

Datos de rendimiento:

Coefficiente de Seebeck: $100\text{-}200 \mu\text{V/K}$ (300-600 K).

Conductividad eléctrica: $50\text{-}100 \text{ S/cm}$.

Conductividad térmica: $1,5\text{-}2,0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

Valor ZT: $0,3\text{-}0,5$ (500 K).

Densidad: $>98\%$ (densidad teórica $7,16 \text{ g/cm}^3$).

Aplicar:

Generación de energía de calor residual: calor residual industrial ($300\text{-}600^\circ\text{C}$), eficiencia de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

recuperación 5% -10%, potencial de demanda anual 20-50 toneladas.

Termoeléctricas en miniatura: alimentadas por sensores, potencial de mercado de 10 a 30 toneladas/año.

4.3.7 Materiales de blindaje electromagnético

El WO_3 o W derivado de AMT se puede utilizar para preparar materiales de blindaje electromagnético que absorben microondas y ondas electromagnéticas de alta frecuencia. El proceso es:

Reducir: AMT (600-700°C, H_2 , 4 horas) para obtener polvo W (tamaño de partícula 0,5-2 μm).

Composición: Mezclado con polímero (PI o PVDF, W: polímero = 70:30-80:20 w/p), prensado en caliente (200°C, 10 MPa).

Moldeo: película (0,1-1 mm de espesor) o recubrimiento (pulverización, 50-100 μm de espesor).

Datos de rendimiento:

Efectividad de apantallamiento: 30-50 dB (1-18 GHz).

Absorción: 80%-90% (10 GHz).

Conductividad: 10^2 - 10^3 S/m.

Resistencia a la temperatura: 300 °C, degradación del rendimiento del <5%.

Aplicar:

Equipos electrónicos: estación base 5G, blindaje de radar, demanda anual de aproximadamente 50-100 toneladas.

Aeroespacial: Recubrimientos resistentes a EMI con un potencial de 20-50 toneladas/año.

4.4 Aplicaciones biomédicas

4.4.1 Terapia fototérmica

Las nanopartículas WO_3 derivadas de AMT se utilizan en la terapia fototérmica contra el cáncer debido a sus propiedades de absorción en el infrarrojo cercano. El proceso es:

Método hidrotermal: AMT (WO_3 10-20 g/L) y urea (0,1-0,3 mol/L), 180-220°C, 12-18 horas.

Modificación de la superficie: PEG (MW 2000-5000, 1%-2 en peso), o HA (ácido hialurónico, 0,5%-1 en peso), agitación (300-400 rpm, 25 °C, 4-6 horas).

Centrifugación: 8000-12000 rpm, 10-20 min, nanopartículas WO_3 .

Datos de rendimiento:

Tamaño de partícula: 15-40 nm (TEM, $D_{50} \approx 25$ -30 nm).

Eficiencia de conversión fototérmica: 38%-45% (808 nm, 1-2,5 W/cm², aumento de temperatura 30-50°C).

Bioseguridad: HeLa, células MCF-7, 100-300 $\mu g/mL$, 24-48 horas de viabilidad >90%-95%.

Distribución in vivo: experimento con ratones, vida media 6-8 horas, enriquecimiento de hepatobazo <20%.

Aplicar:

Tratamiento tumoral: ablación fototérmica (reducción del 80%-90% en el volumen tumoral), etapa de laboratorio, aplicación clínica esperada en 2030, potencial anual de 10-30 toneladas.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Terapia combinada: 30%-50% de efecto sinérgico en combinación con fármacos de quimioterapia (por ejemplo, DOX).

4.4.2 Materiales antimicrobianos

Las nanopartículas de WO_3 tienen propiedades antimicrobianas fotocatalíticas. El proceso es el mismo que el anterior, y la adición es:

Dopaje: Ag (1%-3% en peso) o Cu (0,5%-2% en peso), mejora las propiedades antibacterianas.

Recubrimiento: Pulverizar o sumergir sobre sustrato (vidrio, metal) con un espesor de 50-100 nm.

Datos de rendimiento:

Tasa antimicrobiana: Escherichia coli, Staphylococcus aureus, 99,9%-100% (UV 365 nm, 1-2 horas, concentración 50-100 $\mu\text{g/mL}$; Dopaje agrícola en la oscuridad, tasa antimicrobiana 80%-90%).

Mecanismo: ROS ($\cdot\text{OH}$, O_2^-) dañan las membranas celulares y el ADN.

Durabilidad: 10 ciclos, tasa antimicrobiana >95%.

Aplicar:

Dispositivos médicos: catéteres, recubrimientos de implantes (reducción del 50%-70% en la tasa de infección), demanda anual de aproximadamente 10-20 toneladas.

Textiles antimicrobianos: batas quirúrgicas, mascarillas, potencial de mercado 5-15 toneladas/año.

Servicios públicos: manijas de puertas, revestimientos de botones de ascensores, potencial de 10 a 20 toneladas/año.

4.4.3 Vehículos de distribución de medicamentos

Las nanopartículas WO_3 se pueden utilizar como portadores de administración de fármacos debido a su estructura porosa. El proceso es:

Síntesis: AMT (WO_3 20-30 g/L) y CTAB (0,05-0,1 mol/L), hidrotermal (180-200°C, 12-16 horas).

Carga: Doxorubicina (DOX, 10-20 mg/mL) o Cisplatino (5-10 mg/mL), impregnación (25-37°C, 24-36 horas, 20%-30% de carga).

Recubrimiento: Polidopamina (PDA, 1-2 mg/mL) o SiO_2 (TEOS, 0,5 mL), mejoran la estabilidad.

Datos de rendimiento:

Tamaño de poro: 5-15 nm (BET, volumen de poro 0,2-0,3 cm^3/g).

Tasa de liberación: pH 5.0 (microambiente tumoral), liberación del 75% al 85% en 48 horas; pH 7.4 (sangre), liberación <15%-20% en 24 horas.

Citotoxicidad: MCF-7, células A549, $\text{IC}_{50} \approx 3-6 \mu\text{g/mL}$ (que contiene DOX), aumento de la focalización en un 20%-30%.

Estabilidad: 4°C, 3 meses, fuga de fármaco <5%.

Aplicar:

Terapia contra el cáncer: administración dirigida (tasa de enriquecimiento tumoral 10%-15%), etapa de laboratorio, potencial 5-15 toneladas/año.

Enfermedad crónica: insulina de liberación sostenida con un potencial de 2-5 toneladas/año.

4.4.4 Sondajes de bioimagen

Nanopartículas de WO_3 dopadas con elementos de tierras raras (por ejemplo, Eu^{3+} , Tb^{3+}) como

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sondas fluorescentes. El proceso es:

Síntesis: AMT (WO_3 15-25 g/L) con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (5%-10 mol%) o $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (3%-8 mol%), hidrotermal (200-220°C, 16-20 horas).

Modificación: Silanización (APTES, 1%-2% en peso) o PEG (MW 2000, 0,5%-1% en peso) para mejorar la solubilidad en agua.

Centrifugación: 10.000-15.000 rpm, 15-20 min.

Datos de rendimiento:

Tamaño de partícula: 30-60 nm (TEM, $D_{50} \approx 40$ nm).

Fluorescencia: Eu^{3+} (excitación 394 nm, emisión 615 nm, rojo), rendimiento cuántico 15%-25%; Tb^{3+} (excitación 378 nm, emisión 545 nm, verde) con un rendimiento del 20%-30%.

Seguridad biológica: Viabilidad celular L929 >95%-98% a concentraciones de 50-100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ sin toxicidad significativa.

Profundidad de imagen: 5-10 mm de penetración en el tejido (excitación por infrarrojo cercano).

Aplicar:

Imágenes celulares: marcaje de células cancerosas (aumento del 50%-80% en la intensidad de fluorescencia), etapa de laboratorio, potencial 2-10 toneladas/año.

Imágenes in vivo: experimentos con animales pequeños (resolución 0,1-0,5 mm) con potencial 1-5 toneladas/año.

4.4.5 Materiales de reparación ósea

Las nanopartículas de WO_3 pueden combinarse con biocerámicas para promover la regeneración ósea. El proceso es:

Sintético: AMT (WO_3 20 g/L) con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Ca:W = 1:1), hidrotermal (180°C, 12 h).

Compuesto: Mezclado con hidroxiapatita (HA, 50%-70 en peso), molino de bolas (300 rpm, 4 horas).

Conformación: prensado (150 MPa), sinterización (1000-1100°C, 2 horas) para obtener composites WO_3/HA .

Datos de rendimiento:

Porosidad: 30%-40% (SEM, tamaño de poro 100-500 μm).

Resistencia a la compresión: 50-80 MPa.

Actividad biológica: osteoblastos MC3T3-E1, la tasa de proliferación a los 7 días aumentó en un 30%-50%, la actividad de ALP aumentó en un 40%.

Tasa de degradación: <5% de pérdida de masa a los 28 días en PBS.

Aplicar:

Reparación de defectos óseos: implantes (tasa de relleno óseo 60%-80%), etapa de laboratorio, potencial 5-15 toneladas/año.

Materiales dentales: Recubrimiento de implantes dentales con potencial de 2-5 toneladas/año.

4.4.6 Antioxidantes

Las nanopartículas de WO_3 eliminan los radicales libres debido a sus propiedades antioxidantes. El proceso es:

Síntesis: AMT (WO_3 15 g/L) y H_2O_2 (0,1 mol/L), hidrotermal (160°C, 10 horas).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Modificación: Quitosano (0,5%-1% en peso) para mejorar la dispersión.

Centrifugación: 10.000 rpm, 15 min.

Datos de rendimiento:

Tamaño de partícula: 20-40 nm (TEM).

Capacidad antioxidante: DPPH eliminación de radicales libres 70%-85% a concentración de 100 µg/mL, eliminación de anión superóxido (O_2^-) 60%-75%.

Bioseguridad: Concentraciones de 50-200 µg/mL, viabilidad celular >95%, sin respuesta inflamatoria.

Aplicar:

Nutracéuticos: aditivos antienvjecimiento, etapa de laboratorio, potencial 2-10 toneladas/año.

Cosméticos: cuidado de la piel antioxidante (aumento del 30%-50% en la protección contra los radicales libres) con un potencial de 5-15 toneladas/año.

4.5 Mercado y perspectivas

4.5.1 Visión general del mercado global

AMT produce alrededor de 8,000-12,000 toneladas por año (China representa el 70%-75%), y se exporta principalmente a Japón y Corea del Sur (materiales electrónicos, 30%-35%), Europa y Estados Unidos (catalizadores, tungsteno, 45%-50%) y otras regiones (10%-15%). El tamaño del mercado será de aproximadamente 2 mil millones a 3 mil millones de yuanes en 2023, con una tasa de crecimiento anual del 5% al 10%. Segmentos de mercado:

Productos tradicionales de tungsteno: 55%-65% (5000-7000 toneladas), crecimiento anual del 3%-5%.

Catalizadores: 20%-25% (2000-3000 toneladas), 5%-8% de aumento.

Materiales emergentes: 10%-15% (1000-1500 toneladas), 15%-25% de incremento.

Biomédico: <5% (50-200 toneladas), potencial de crecimiento 20%-30%.

4.5.2 Desafíos y direcciones de desarrollo

Desafiar:

Requisitos de pureza: las impurezas (Fe, Mo) < 0.0005% y es necesario mejorar el proceso de purificación.

Presión ambiental: emisión de nitrógeno amoniacal <10 mg / L, costo de tratamiento de líquidos residuales aumentado en un 10% -20%.

Competencia de costos: 2-35.000 RMB por tonelada, reducido entre un 5% y un 15%.

Barreras técnicas: consistencia de la aplicación a nanoescala (desviación del tamaño de partícula <10%).

Dirección:

Proceso verde: síntesis por microondas (reducción del 20%-30% en el consumo de energía), reciclaje de líquidos residuales (tasa de recuperación de amoníaco >95%).

Inteligente: Línea de producción automatizada (10%-15% más de consistencia), parámetros de proceso optimizados por IA.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Aplicaciones emergentes: nanotecnología (sensores, baterías, crecimiento anual del 20%), biomédica (fototérmica, imagen, potencial 100-500 toneladas/año).

Cooperación internacional: Profundizar los intercambios técnicos con Japón y Corea del Sur (electrónica), Europa y Estados Unidos (industria militar) y aumentar la proporción de exportaciones al 50%.

Recursos

Li Zhang, "Aplicación de metatungstato de amonio en catalizadores", Progreso de la industria química, vol. 38, n.º 6, 2019, pp. 1450-1456. (Chino, Aplicación Catalyst)

G. A. Tsigdinos, *Compuestos heteropólicos de molibdeno y tungsteno*, Topics in Current Chemistry, Vol. 76, Springer, 1978, pp. 1-64. (英文, 钨粉制备)

Japón 钨工业协会, 《Aplicaciones de compuestos de tungsteno》, 东京, 2017. (日文, 电致变色应用)

X. Liu et al., "WO₃ Nanomaterials from AMT for Biomedical Applications", *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, Vol. 9, pp. 2345-2353. (英文, 生物医学应用)

Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, "Compuestos de tungsteno", Wiley-VCH, 2005. (英文, 工业应用综述)

Y. Wang et al., "WO₃ Fotocatalizadores derivados de AMT para la remediación ambiental", *Catálisis aplicada B: Ambiental*, 2020, vol. 275, 119102. (英文, 光催化应用)

H. Zhang et al., "WO₃ derivado de AMT para electrodos de pila de combustible", *Electrochimica Acta*, 2022, vol. 405, 139825. (英文, 燃料电池应用)

L. Chen et al., "Materiales termoeléctricos a base de tungsteno de AMT", *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 885, 160987. (英文, 热电材料)

J. Li et al., "WO₃ Composites for Electromagnetic Shielding", *Ciencia e Ingeniería de Materiales: B*, 2023, Vol. 290, 116321. (英文, 电磁屏蔽)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GRUPO LTD

Introducción del producto de metatungstato de amonio

1. Descripción general del producto

El metatungstato de amonio (AMT) con la fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, es un compuesto de tungsteno altamente soluble con un polvo cristalino blanco o amarillento. AMT es una materia prima intermedia importante para la producción de productos de tungsteno y otros compuestos de tungsteno, y se usa ampliamente en muchos campos industriales debido a su excelente solubilidad en agua (solubilidad de hasta 303,9 g / 100 g H_2O a 20 °C) y estabilidad térmica.

En segundo lugar, las características del producto

Aspecto: Polvo cristalino blanco o amarillento

Pureza: $\geq 99.95\%$

Solubilidad: Alta solubilidad en agua, insoluble en etanol

Densidad: aprox. 2,3 g/cm³

Estabilidad térmica: se descompone en trióxido de tungsteno (WO_3) por encima de 300 °C

Seguridad: Es ligeramente ácido e irritante, por lo que debe prestar atención a la protección al usarlo

3. Especificaciones del producto

WO ₃ 含量 (≥% min) 91.0										
Contenido de impurezas (máx., %)										
elemento	Al	Como	Bi	Ca	Con	Fe	Mg	K	Mn	Mo
máximo	0.0010	0.0010	0.0001	0.0010	0.0005	0.0020	0.0005	0.0010	0.0010	0.0030
elemento	En	Ni	P	Pb	S	Sb	Sí	Sn	Ti	V
máximo	0.0020	0.0005	0.0007	0.0010	0.0030	0.0005	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010

4. Embalaje y garantía

Embalaje: bolsa de plástico al vacío sellada internamente, tambor de hierro exterior o tambor de plástico, peso neto de 50 kg, a prueba de humedad y antioxidante.

Garantía: Con certificado de calidad, contenido de tungsteno, análisis de impurezas (ICP-MS), tamaño de partícula (método FSSS), datos de densidad y humedad sueltas, vida útil de 12 meses (condiciones selladas y secas).

5. Información sobre la contratación

Buzón: sales@chinatungsten.com Teléfono: +86 592 5129696

Para obtener más información sobre el metatungstato de amonio, visite China Tungsten Online (www.ammonium-metatungstate.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 5 Desarrollos y desafíos futuros

Metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un importante intermediario de la industria química del tungsteno, ha demostrado un gran potencial en las industrias tradicionales, los materiales funcionales emergentes y los campos biomédicos. Sin embargo, con la creciente demanda mundial de materiales de alto rendimiento, regulaciones ambientales más estrictas y una innovación tecnológica acelerada, el desarrollo de AMT enfrenta muchas oportunidades y desafíos. En este capítulo se analiza la dirección futura del desarrollo de AMT desde cuatro aspectos: la innovación tecnológica, las tendencias del mercado, la protección del medio ambiente y el desarrollo sostenible, y los cuellos de botella de la industrialización, y se proponen estrategias de afrontamiento para proporcionar orientación a los investigadores y a la industria.

5.1 Innovación tecnológica

5.1.1 Tecnología de síntesis verde

Los métodos tradicionales de preparación de AMT (como el método de acidificación y el método de intercambio iónico) tienen problemas como el alto consumo de energía y la gran descarga de líquidos residuales, y la tecnología de síntesis verde se ha convertido en el foco del futuro.

Síntesis asistida por microondas: El calentamiento por microondas (2450 MHz, potencia 800-1000 W) reduce el tiempo de reacción de 1-2 horas a 10-15 minutos y reduce el consumo de energía en un 20%-30%. Datos experimentales: rendimiento 88%-93%, contenido de WO_3 90%-91%, tamaño de partícula 1-5 μm .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Extracción asistida por ultrasonidos: Los ultrasonidos (40 kHz, 200 W) mejoran la eficiencia de la extracción con disolventes (TBP/queroseno) con una reducción del 50% en el tiempo de extracción (20-30 minutos), un aumento del rendimiento del 92%-96% y una reducción del 15%-20% en los residuos.

Bioteconología: Extracción de tungstato a partir de mineral de tungsteno utilizando microorganismos (por ejemplo, acidophilus) y conversión a AMT con un rendimiento del 70%-80% y un consumo de energía un 40% menor en la fase de laboratorio, pero con un ciclo de reacción largo (5-7 días).

Tendencias de desarrollo:

Desarrollar equipos ultrasónicos / microondas de bajo costo y alta eficiencia (inversión de 30-500,000 yuanes / conjunto) para lograr la amplificación industrial (producción anual de 1000-2000 toneladas).

Combine la IA para optimizar los parámetros de reacción (por ejemplo, temperatura, pH) y mejorar la consistencia (fluctuaciones de rendimiento del <2%).

5.1.2 Nanoización y funcionalización

Los nanomateriales WO_3 o W derivados de AMT están aumentando la demanda en sensores, baterías y biomedicina, lo que impulsa el desarrollo de tecnologías de nano y funcionalización.

Nanoización: Método hidrotérmico (180-220°C, 12-18 horas) combinado con dispersión ultrasónica (60 kHz, 30 min) para preparar nanopartículas de WO_3 (tamaño de partícula 10-30 nm, D50 \approx 20 nm) con una superficie específica de 40-60 m²/g.

Funcionalización: Las modificaciones de la superficie (por ejemplo, PEG, SiO₂) mejoran la solubilidad en agua de WO_3 (50%-80% de solubilidad) y Pt dopado (0,5%-2% en peso) o Eu³⁺ (5%-10 mol%) para mejorar el rendimiento catalítico o de fluorescencia.

Ejemplos: Se utilizaron nanopartículas de WO_3 dopadas con Pt en sensores de NO₂ (sensibilidad de 10 ppb, tiempo de respuesta <5 segundos), y se utilizó WO_3 dopado con Eu³⁺ para la bioimagen (aumento del 60% en la intensidad de fluorescencia).

Tendencias de desarrollo:

Desarrollo de equipos de nanofabricación continua (por ejemplo, reactor microfluídico con un rendimiento del >95%) para satisfacer la demanda anual de 100 a 500 toneladas.

La tecnología de funcionalización se está moviendo hacia compuestos multifuncionales (por ejemplo, WO_3 /grafeno, 20%-30% de capacitancia).

5.1.3 Producción inteligente

Las tecnologías de fabricación inteligente, como la Industria 4.0, optimizarán la productividad y el control de calidad de AMT.

Monitoreo en línea: monitoreo en tiempo real del pH, la temperatura y la concentración (precisión ± 0.05), el sistema PLC ajusta automáticamente la adición de ácido y álcali (error <0.1), reduciendo la operación manual en un 30%-50%.

Análisis de big data: Se recopilan datos de reacción (10⁴-10⁵ puntos de datos/lote) y la IA predice los parámetros óptimos (por ejemplo, pH 5,5 \pm 0,1, aumento del rendimiento en un 5%-8%).

Caso: Una empresa de tungsteno en China introdujo una línea de producción inteligente (con una

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

inversión de 5 millones de yuanes) con una producción anual de 2,000 toneladas de AMT, reduciendo la descarga de líquidos residuales en un 25% y los costos de mano de obra en un 40%.

Tendencias de desarrollo:

Promueva el equipo inteligente (costo de 1 millón a 3 millones de yuanes / conjunto), realice la automatización de todo el proceso y aumente la eficiencia de producción anual en un 15% -20%.

Desarrollar tecnología de gemelos digitales para simular el proceso de producción y reducir el coste de prueba y error entre un 20% y un 30%.

5.2 Demanda y tendencias del mercado

5.2.1 Mejora de los campos tradicionales

La demanda de AMT en campos tradicionales como el carburo de tungsteno y el tungsteno es estable, pero la demanda de productos de alta pureza y tamaño de partícula pequeño está aumentando.

Polvo de tungsteno de alta pureza: el requisito de pureza aumenta del 99,9% al 99,99%, y las impurezas (Fe, Mo) < 0,0005% para objetivos semiconductores (uniformidad del espesor de la película $\pm 3\%$).

Polvo de tungsteno de grano fino: Tamaño de partícula de 1-5 μm a 0,1-1 μm ($D_{50} \approx 0,5 \mu\text{m}$) para impresión 3D (precisión de la pieza $\pm 0,05 \text{ mm}$), con un aumento anual de la demanda del 10%-15%.

Datos de mercado: La demanda mundial de polvo de tungsteno será de unas 50.000 toneladas en 2023, con un AMT que representará el 60%-70% (3000-3500 toneladas), y se espera que alcance las 60.000 toneladas en 2030.

Tendencias de desarrollo:

Desarrollo de tecnología de preparación de polvo de tungsteno ultrafino (por ejemplo, reducción de plasma, tamaño de partícula <0,5 μm) para satisfacer las necesidades de la fabricación de alta gama.

La proporción de las exportaciones de AMT ha aumentado del 40% al 50%-60%, y los mercados objetivo son Japón y Corea del Sur (electrónica), Europa y Estados Unidos (industria militar).

5.2.2 Crecimiento en áreas emergentes

Los campos emergentes (por ejemplo, baterías, sensores, biomedicina) están experimentando un rápido aumento en la demanda de AMT.

Almacenamiento de energía: Se espera que la demanda de ánodo de batería de litio/sodio WO_3 aumente de 50 toneladas/año (2023) a 500-1000 toneladas/año (2030), con una tasa de crecimiento anual del 20%-30%.

Sensores: Nanopartículas WO_3 para la detección de NO_2 , H_2S , la demanda anual aumentó de 100 toneladas a 300-500 toneladas, una tasa de crecimiento del 15%-20%.

Biomédico: La demanda de WO_3 de terapia fototérmica, administración de fármacos aumentó de <10 toneladas (laboratorio) a 50-200 toneladas (fase clínica), con un potencial de crecimiento del 25%-35%.

Caso: Una empresa china exportó 50 toneladas de nanopartículas WO_3 a Estados Unidos para investigación y desarrollo de baterías en 2023, con un valor contractual de 20 millones de yuanes.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tendencias de desarrollo:

Los productos AMT personalizados para campos emergentes (por ejemplo, nanoescala, alta actividad) aumentaron la cuota de mercado del 10% al 20%-25%.

Fortalecer la cooperación con nuevas empresas energéticas y médicas, y asegurar pedidos a largo plazo (suministro anual de 500-1000 toneladas).

5.2.3 Diferencias regionales del mercado

La demanda del mercado de AMT varía significativamente debido al desarrollo económico regional y al nivel tecnológico.

China: 70%-75% (6.000-8.000 toneladas) de la producción mundial, utilizada principalmente para tungsteno (60%), catalizadores (25%) y campos emergentes representan el <15%, con una tasa de crecimiento del 5%-8%.

Japón y Corea del Sur: demanda de 1000-1500 toneladas, materiales electrónicos (50%), sensores (30%), tasa de crecimiento del 10% -15%.

Europa y Estados Unidos: demanda de 1500-2000 toneladas, industria militar (40%), catalizador (35%), tasa de crecimiento del 5%-10%.

Países en desarrollo: la demanda < 500 toneladas, la construcción de infraestructuras impulsa la demanda de tungsteno, con un potencial de crecimiento del 15% al 20%.

Tendencias de desarrollo:

La transición de China a productos de alto valor agregado (del 5% al 20% de los nanomateriales).

Japón, Corea del Sur, Europa y Estados Unidos han profundizado la cooperación técnica para desarrollar AMT personalizados (como el tipo dopado).

5.3 Protección del medio ambiente y desarrollo sostenible

5.3.1 Tratamiento de líquidos residuales

La producción de AMT produce nitrógeno amoniacal líquido residual (5-15 g/L) y aguas residuales ácidas (pH 2-4), lo que exacerba la presión ambiental.

Estado: El costo del método de neutralización tradicional ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) es de 500-800 yuanes/tonelada de líquido residual, y la tasa de recuperación de residuos (CaWO_4) es del 50%-60%.

Tecnología mejorada:

Recuperación de destilación de amoníaco: torre de destilación de amoníaco (presión de vapor 0.4-0.6 MPa), la tasa de recuperación de amoníaco es del 90% al 95%, la concentración es del 10% al 15% y el costo se reduce a 300-500 yuanes / tonelada.

Separación de membranas: membrana de nanofiltración (corte de peso molecular 200-400 Da), concentración de líquido residual 5-10 veces, recuperación de WO_3 80% -90%, inversión de 50-1 millón de yuanes / conjunto.

Caso: En 2022, una fábrica en la provincia de Jiangxi utilizará destilación de amoníaco + separación por membrana, con una capacidad de procesamiento anual de 5,000 toneladas de líquido residual, 200 toneladas de recuperación de amoníaco y 50 toneladas de recuperación de WO_3 , ahorrando un 30% de costos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tendencias de desarrollo:

Promover la tecnología de cero emisiones y reducir las emisiones de nitrógeno amoniacal a <5 mg/L (mejor que el estándar GB 8978-1996 de China).

La tasa de reciclaje de líquidos residuales ha aumentado del 50% al 80%-90%.

5.3.2 Consumo de energía y emisiones de carbono

La producción de AMT tiene un alto consumo de energía (tostado, cristalización, etc.) y las emisiones de carbono deben cumplir con los objetivos globales de reducción de emisiones.

Estado: Consumo de energía de 2000-3000 kWh por tonelada de AMT, emisiones de CO₂ de 1,5-2,0 toneladas (principalmente energía a carbón).

Tecnología mejorada:

Energías renovables: Solar (potencia fotovoltaica 100-200 kW) o eólica, con un consumo energético entre un 20% y un 30% menos de emisiones de carbono.

Recuperación de calor residual: Los gases de escape del tostador (300-500 °C) impulsan la turbina de vapor para recuperar el 15%-20% del calor, ahorrando 50-1 millones de kWh de electricidad por año.

Estudio de caso: Una empresa introducirá la recuperación de calor residual en 2023, con una producción anual de 1.000 toneladas de AMT, ahorrando el consumo de energía en un 15% y reduciendo las emisiones de CO₂ en 300 toneladas.

Tendencias de desarrollo:

Las emisiones de carbono se reducirán a 1,0-1,2 toneladas/tonelada AMT en 2030, en línea con el objetivo de neutralidad de carbono.

El consumo de energía se optimiza a 1500-2000 kWh / tonelada y la proporción de energía limpia se incrementa al 50%.

5.3.3 Reciclaje de recursos

Los recursos de tungsteno son limitados (alrededor de 3,4 millones de toneladas de reservas mundiales, el 60% de las cuales se encuentran en China), y el reciclaje es clave para el desarrollo sostenible.

Estado: 30%-50% de recuperación de tungsteno (chatarra, carburo, catalizador), 5%-10% de pérdida de tungsteno en la producción de AMT.

Tecnología mejorada:

Recuperación de ácido tungstico residual: WO₃ (1-5 g / L) en el líquido residual se pasa a través del intercambio iónico (resina D001) con una tasa de recuperación del 85%-95%.

Reciclaje de aleaciones de chatarra: el polvo de tungsteno (>99% de pureza) se recupera por electrólisis (densidad de corriente 100-200 A/m²) con una capacidad de procesamiento anual de 500-1000 toneladas.

Ejemplo: Una empresa alemana recicla 300 toneladas de chatarra de tungsteno y prepara 200 toneladas de AMT en 2022, reduciendo el coste en un 20%.

Tendencias de desarrollo:

La tasa de reciclaje de tungsteno aumentó del 50% al 70%-80%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Establecer una red global de recuperación de recursos de tungsteno para reducir la extracción de mineral en bruto entre un 10% y un 15%.

5.4 Cuellos de botella y soluciones a la industrialización

5.4.1 Control de costes

El costo de producción de AMT (2-35,000 yuanes / tonelada) es alto en la competencia en campos emergentes.

Cuello de botella: materia prima (concentrado de tungsteno 10-150,000 yuanes / tonelada), energía (500-800 yuanes / tonelada), mano de obra (300-500 yuanes / tonelada) representó una alta proporción.

Solución:

Sustitución de materias primas: Utilización de mineral de tungsteno de baja ley (WO_3 20%-30%), purificación de flotación al 95%, reducción de costos del 10%-15%.

Automatización: reduzca la mano de obra entre un 40% y un 50% y ahorre entre 200 y 300 yuanes por tonelada.

Escala: Aumentar la producción anual de 1.000 toneladas a 5.000 toneladas y reducir los costos unitarios entre un 15% y un 20%.

5.4.2 Consistencia de la calidad

Las aplicaciones emergentes requieren una pureza estricta de AMT y consistencia del tamaño de partícula.

Cuellos de botella: fluctuación del 1%-2% en el contenido de WO_3 y desviación del tamaño de partícula del 10%-20% entre lotes.

Solución:

Control preciso: monitoreo en línea ($pH \pm 0,05$, temperatura ± 1 °C), la consistencia se mejora a más del 99%.

Estandarización: Desarrollar estándares de calidad AMT (por ejemplo, $WO_3 > 90\%$, $Fe < 0.0005\%$) en línea con ISO.

5.4.3 Barreras técnicas y competencia

Las barreras técnicas en los campos emergentes son altas y la competencia internacional se está intensificando.

Cuellos de botella: las empresas europeas y americanas lideran el diseño de patentes en los campos de los nanomateriales y la biomedicina, mientras que las empresas chinas no tienen reservas técnicas suficientes.

Solución:

Inversión en investigación y desarrollo: La proporción de investigación y desarrollo empresarial ha aumentado de 3%-5% a 8%-10%, con una inversión anual de 50 millones a 80 millones de yuanes.

Cooperación entre la industria, la universidad y la investigación: desarrollo conjunto de nano- WO_3 con universidades (por ejemplo, la Universidad de Tsinghua) (10-20 solicitudes de patente/año).

Diseño de patentes: Se centra en la protección de la tecnología verde y la tecnología funcional, y el

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

número de patentes ha aumentado de 50 a 200.

5.4.4 Políticas y regulaciones

La protección del medio ambiente y las políticas comerciales afectan a la industrialización del AMT. Cuellos de botella: impuesto de protección ambiental de China (1000-2000 yuanes / tonelada), derechos antidumping europeos y estadounidenses (10%-20%).

Solución:

Producción conforme: La descarga de líquidos residuales cumple con el estándar (nitrógeno amoniacal <10 mg / L) y se esfuerza por una deducción fiscal del 20% al 30%.

Mercados diversificados: expandir el mercado en el sudeste asiático y África, y aumentar la proporción de exportaciones del 5% al 15%-20%.

Recursos

Li Qiang, "Investigación sobre la tecnología de preparación verde del metatungstato de amonio", Industria del tungsteno de China, Vol. 32, No. 4, 2020, pp. 35-41. (Chino, sintético verde)

X. Zhang et al., "Avances en óxidos de tungsteno nanoestructurados de AMT", *Chemical Reviews*, 2022, vol. 122, pp. 5678-5712. (英文, 纳米化)

Asociación de Industrias Químicas de Japón, Tecnologías ambientales para compuestos de tungsteno, 东京, 2019. (日文, 环保技术)

Informe del mercado global de tungsteno 2023, Asociación Internacional de la Industria del tungsteno (ITIA), 2023. (英文, 市场需求)

Wang Li, "Estado y perspectivas del reciclaje de recursos de tungsteno", Metales no ferrosos, vol. 73, n.º 2, 2021, pp. 55-60. (Chino, Circulación de Recursos)

M. Smith et al., "Fabricación inteligente en el procesamiento de tungsteno", *Revista de Ingeniería Industrial*, 2021, vol. 15, pp. 234-245. (英文, 智能化生产)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 6 Producción industrial y desafíos tecnológicos

El metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un intermediario importante de la industria química del tungsteno, que se usa ampliamente en productos tradicionales de tungsteno, materiales funcionales emergentes y campos biomédicos. Sin embargo, la escala de su producción industrial se enfrenta a cuellos de botella técnicos como el control de la pureza y la eficiencia de los procesos, y necesita mejorar los procesos ecológicos, las tecnologías inteligentes y las medidas de seguridad y protección del medio ambiente. Este capítulo discute sistemáticamente los desafíos y las direcciones de mejora de la producción a gran escala de AMT desde la perspectiva de la tecnología y el proceso, y proporciona referencia técnica para lograr una producción eficiente y sostenible.

6.1 Cuellos de botella en la producción a gran escala

6.1.1 Control de pureza

La pureza del metatungstato de amonio (AMT) afecta directamente la calidad de los productos posteriores, pero es difícil mantener la consistencia en la producción a gran escala.

Estado: El contenido de WO_3 de AMT puede alcanzar el 90%-91% en condiciones de laboratorio, pero fluctúa entre los lotes de producción industrial en un 88%-90%, y el contenido de impurezas (por ejemplo, Fe, Mo, Na) aumenta del <0,01% al 0,02%-0,05%.

Razones de la pureza del metatungstato de amonio (AMT):

Fluctuaciones de la materia prima: El contenido de WO_3 del concentrado de tungsteno varía (60%-75%) y las impurezas (por ejemplo, Fe 0,5%-2%) son difíciles de eliminar por completo.

Escalado del proceso: El reactor (500-1000 L) se agitó de manera desigual y la desviación del

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

control del pH ($\pm 0,2-0,5$) condujo a una polimerización de politungstato inconsistente.

Proceso de cristalización: velocidad de enfriamiento fluctuante ($0,5-2$ °C/min), inclusión cristalina de impurezas.

Efectos de pureza del metatungstato de amonio (AMT):

La pureza disminuyó de $>99,95\%$ a $99,9\%$, afectando la uniformidad del espesor de la película objetivo del semiconductor ($\pm 5\%$ a $\pm 10\%$).

Reducción de la actividad del catalizador (conversión de NO_x de $>95\%$ a $85\%-90\%$).

Soluciones de pureza de metatungstato de amonio (AMT):

Pretratamiento de la materia prima: El concentrado de tungsteno se purifica por flotación y separación magnética a $\text{WO}_3 >97\%$, $\text{Fe} <0,02\%$.

Control preciso: Las fluctuaciones de pureza se reducen al $<0,5\%$ utilizando un medidor de pH en línea (precisión $\pm 0,05$) y una agitación optimizada ($400-600$ rpm).

Cristalización fraccionada: se implementa la cristalización secundaria (5 °C, velocidad de enfriamiento de $0,2$ °C / min) y la tasa de eliminación de impurezas aumenta en un $20\% -30\%$.

6.1.2 Consumo y eficiencia energética

Los problemas de consumo de energía y eficiencia en la producción de metatungstato de amonio (AMT) limitan las aplicaciones a gran escala.

Estado: $2.000-3.000$ kWh por tonelada de AMT, principalmente en tostado (50%), concentración (30%) y cristalización (15%).

Causa:

Materia prima de baja ley: El mineral de tungsteno con un contenido de WO_3 del $<70\%$ debe purificarse varias veces, lo que aumenta el consumo de energía entre un 20% y un 30% .

Equipo convencional: la eficiencia térmica del horno rotatorio es solo del 60% al 70% y la pérdida de calor del evaporador es del 30% al 40% .

Proceso complejo: Las reacciones de varios pasos (por ejemplo, acidificación, concentración, cristalización) son ineficientes y las fluctuaciones de rendimiento oscilan entre el 85% y el 90% .

Efecto:

El alto consumo de energía prolonga el ciclo de producción ($12-24$ horas por lote), lo que dificulta satisfacer la demanda de grandes lotes.

La ineficiencia conduce a una mala consistencia de los lotes, lo que afecta la estabilidad del producto aguas abajo.

Caso: En 2023, debido a la baja eficiencia del equipo, el ciclo de lote se extendió a 20 horas y el rendimiento fue solo del 87% .

Solución:

Optimización de la materia prima: se selecciona mineral de tungsteno de alta ley ($\text{WO}_3 >80\%$), se reduce el paso de purificación y el consumo de energía se reduce entre un 15% y un 20% .

Equipos de alta eficiencia: La introducción de un evaporador de película delgada ($>85\%$ de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

eficiencia) y un sistema de recuperación de calor residual redujeron el consumo de energía a 1500-2000 kWh/tonelada.

Simplificación del proceso: Concentración optimizada y proceso integrado de cristalización, el tiempo del ciclo de producción se acorta a 10-15 horas y el rendimiento aumenta al 90%-93%.

6.2 Dirección de mejora técnica

6.2.1 Proceso de síntesis verde

Los procesos tradicionales (como la acidificación) producen una gran cantidad de líquido residual y un alto consumo de energía, y la tecnología de síntesis verde es el foco de mejora.

Estado: El rendimiento del método de acidificación es del 85% al 90%, el líquido residual de nitrógeno amoniacal es de 5-10 g / L y el consumo de energía es de 2000-2500 kWh / tonelada.

Tecnología mejorada:

Síntesis de microondas: Utilizando un reactor de microondas (2450 MHz, potencia 800-1200 W), el tiempo de reacción se reduce de 1-2 horas a 10-20 minutos, el consumo de energía se reduce a 1500-1800 kWh / tonelada y el contenido de WO_3 es del 90%-91%.

Extracción ultrasónica: Extracción con disolventes asistida por ultrasonidos (40 kHz, potencia 200-300 W) (TBP 30%), aumento de la eficiencia de extracción en un 15%-20%, reducción del volumen de residuos en un 20%-30%, tasa de recuperación de WO_3 >90%.

Biolixiviación: Acidophilus (por ejemplo, Thiobacillus ferrooxidans) extrae tungstato de mineral de tungsteno de baja ley con un rendimiento del 70%-80%, una reducción del 30%-40% en el consumo de energía y un ciclo de reacción de 5-7 días.

Ventaja:

Síntesis de microondas: la uniformidad del tamaño de partícula se incrementa en un 10%-15%, lo que es adecuado para la preparación de precursores de nanomateriales.

Extracción ultrasónica: El nitrógeno amoniacal del líquido residual se reduce a 3-5 g/L y se mejora el grado de ecologización del proceso.

Caso: Una síntesis de microondas pilotada en fábrica (50 kg/lote) en 2022, reduciendo el consumo de energía en un 25%, el líquido residual en un 20% y con un rendimiento del 92%.

Tendencias de desarrollo:

Promover el equipo de microondas y ultrasonido para lograr una aplicación a gran escala con una producción anual de 2000-5000 toneladas.

El proceso de escalado de biolixiviación se desarrolló para acortar el ciclo de reacción a 2-3 días y aumentar el rendimiento al 85%-90%.

6.2.2 Automatización y producción inteligente

La automatización y la inteligencia aumentan la productividad y la consistencia de la calidad.

Estado: La producción tradicional se basa en operaciones manuales (50%-70%), con una consistencia de lote que fluctúa entre un 2% y un 5%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tecnología mejorada:

Automatización: El reactor (500-1000 L) está equipado con una bomba dosificadora (caudal ácido-base 2-5 L/h) y un sistema de monitoreo en línea (precisión de pH $\pm 0,05$, temperatura ± 1 °C), lo que reduce el funcionamiento manual en un 40%-60%.

Inteligente: el sistema PLC controla los parámetros del proceso, y el análisis de big data optimiza el pH ($5,5\pm 0,1$) y la temperatura (80 ± 1 °C), y el rendimiento aumenta entre un 5% y un 10%.

Gemelo digital: prediga el progreso de la reacción con software de simulación como Aspen Plus, optimice el consumo de energía y el rendimiento, y reduzca el tiempo de prueba y error entre un 20 % y un 30 %.

Ventaja:

Automatización: Las fluctuaciones de contenido de WO_3 se reducen al $<0,5\%$ y la consistencia de los lotes se mejora a más del 99%.

Inteligente: se mejora la estabilidad del funcionamiento del equipo y la tasa de fallas se reduce entre un 15% y un 20%.

Caso: Una empresa introdujo una línea de producción automatizada (con una producción anual de 1.000 toneladas) en 2021, con una consistencia del 99,5% y una reducción del 15% en el consumo de energía.

Tendencias de desarrollo:

Promueva el equipo de automatización de procesos completos para lograr un aumento anual de la eficiencia de producción del 20% al 30%.

Desarrollé una plataforma digital para la producción de AMT para monitorear los parámetros del proceso en tiempo real (error de sincronización de <1 segundo) para respaldar la colaboración global de la planta.

6.3 Seguridad y protección del medio ambiente

6.3.1 Especificaciones de seguridad en el proceso de producción

La producción de metatungstato de amonio (AMT) implica reactivos químicos y de alta temperatura a alta temperatura, y requiere una estricta gestión de la seguridad. Estado:

Riesgo de altas temperaturas: El tostado ($800-900$ °C), la concentración ($80-100$ °C) puede causar quemaduras o incendios.

Riesgo químico: volatilización de amoníaco (25%-28%), HCl (2-3 mol/L), peligros de inhalación o contacto.

Riesgo del equipo: Una presión excesiva del reactor (0,1-0,5 MPa) puede provocar una explosión.

Especificación:

Seguridad del equipo: El reactor está equipado con una válvula de seguridad de presión (presión limitada de 0,6 MPa) y un sistema de alarma de temperatura (activado > 100 °C), y la tasa de fallas se reduce al $<1\%$.

Protección del personal: Los operadores están equipados con trajes antiácido y máscaras antigás (eficiencia de filtración $>95\%$), exámenes médicos regulares (2 veces al año).

Plan de emergencia: fuga de amoníaco con neutralizador (reserva de NaOH 500 kg), simulacro de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

incendio (1 vez por trimestre).

Ejemplo: Una fábrica detuvo la producción durante 3 días en 2022 debido a una fuga de amoníaco ($0,5 \text{ m}^3$), y la tasa de accidentes bajó a 0 después de la mejora.

Tendencias de desarrollo:

Se establecieron las normas de seguridad de producción AMT (consulte OSHA o GB/T 13869) para reducir la tasa de accidentes al $<0,5\%$.

Promover un sistema inteligente de alerta temprana (concentración de $\text{NH}_3 >$ alarma de $0,1 \text{ ppm}$) y reducir el tiempo de respuesta a <5 segundos.

6.3.2 Tratamiento de líquidos y gases residuales

Los líquidos y los gases de escape de la producción de AMT deben tratarse de manera eficiente para cumplir con los requisitos ambientales.

Statu quo:

Efluente: nitrógeno amoniacal $5-15 \text{ g/L}$, WO_3 $1-5 \text{ g/L}$, pH $2-4$, descarga anual $5000-10000$ toneladas (producción anual de 1000 toneladas).

Gases de escape: NH_3 $0,5-1,5 \text{ g/m}^3$, COV (etanol, etc.) $0,2-0,5 \text{ g/m}^3$, emisiones anuales 10^4-10^5 m^3 .

Tecnología de manipulación:

Tratamiento de Residuos Líquidos:

Recuperación de amoníaco: torre de evaporación de amoníaco (presión de vapor $0,4-0,6 \text{ MPa}$), tasa de recuperación de amoníaco $90\%-95\%$, nitrógeno amoniacal líquido residual $<15 \text{ mg/L}$.

Separación de membranas: membrana de nanofiltración (corte de peso molecular $200-400 \text{ Da}$), recuperación de WO_3 $85\%-90\%$ y concentración de residuos de $5-10$ veces.

Tratamiento de los gases de escape:

Torre de decapado: H_2SO_4 (5%) absorbe NH_3 , descarga $<0,1 \text{ g/m}^3$, eficiencia $>95\%$.

Adsorción de carbón activado: eliminación de COV, emisión $<0,05 \text{ g/m}^3$, capacidad de adsorción $100-150 \text{ g/kg}$.

Ejemplo: Una fábrica procesará 6.000 toneladas de líquido residual en 2023, recuperará 150 toneladas de amoníaco y 40 toneladas de WO_3 , y cumplirá con los estándares de emisiones (nitrógeno amoniacal $<10 \text{ mg/L}$).

Impacto: El efluente no tratado conduce a la acidificación del suelo (caída del pH de $0,5-1$) y a la reducción del 80% del impacto ambiental después de la mejora.

Tendencias de desarrollo:

Alcanzar un objetivo de cero emisiones (nitrógeno amoniacal $<5 \text{ mg/L}$, tasa de recuperación de $\text{WO}_3 >95\%$).

Promover la tecnología de recuperación de calor de los gases de escape, ahorrando el consumo de energía entre un 10% y un 15% .

Recursos

Li Ming, "Investigación sobre el control de la pureza en la producción industrial de metatungstato de amonio", China Tungsten Industry, Vol. 32, No. 3, 2020, pp. 28-33. (Chino, control de pureza)

K. Schmidt et al., "Challenges in Scaling Up AMT Production", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

vol. 60, pp. 4567-4575. (英文, 规模化生产)

Asociación Japonesa de Industrias Químicas, "Tecnologías de fabricación ecológicas para compuestos de tungsteno",
东京, 2022. (日文, 绿色工艺)

Zhang Wei, "Un estudio preliminar sobre la aplicación de la inteligencia de producción AMT", Metales no ferrosos,
Vol. 74, No. 1, 2022, pp. 40-45. (Chino, producción inteligente)

Normas medioambientales para la industria del tungsteno, Asociación Internacional de la Industria del tungsteno
(ITIA), 2023. (英文, 环保规范)



Capítulo 7 Estudios de caso y análisis técnico

El metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es el intermediario central en el campo de la industria química del tungsteno, y su proceso de preparación y tecnología de aplicación afectan directamente la calidad de los productos posteriores. Este capítulo discute sistemáticamente la práctica técnica y la dirección de optimización de AMT a través de casos de producción industrial (aplicaciones de catalizadores y AMT de alta pureza), ejemplos de síntesis de laboratorio y análisis de fallas, a fin de proporcionar referencia para la producción industrial y la investigación científica.

7.1 Casos de producción industrial

7.1.1 Ejemplos de preparación de AMT de alta pureza

Antecedentes: Una empresa de tungsteno en Hunan, China, ha desarrollado AMT de alta pureza

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

($WO_3 > 91\%$, impureza $< 0.005\%$) para satisfacer la demanda de polvo de tungsteno para objetivos de semiconductores, con un objetivo de producción anual de 1500 toneladas.

Proceso:

Tratamiento de la materia prima: wolframita (WO_3 68%) se purifica al 98% por flotación, y el ácido tungstico se obtiene por tostado ($900\text{ }^\circ\text{C}$, horno rotatorio, 6 horas).

Disolución y ajuste: El ácido tungstico se disolvió en amoníaco acuoso (25%, $80\text{ }^\circ\text{C}$, agitación a 300 rpm, 2 h) y se añadió HCl (2 mol/L, caudal 2 L/h) gota a gota hasta pH $5,5 \pm 0,1$.

Concentración y cristalización: Concentración en un evaporador de película delgada ($80\text{ }^\circ\text{C}$, presión 0,08 MPa), enfriamiento a $5\text{ }^\circ\text{C}$ (tasa $0,2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), cristalización durante 12 horas.

Post-tratamiento: centrifugación (5000 rpm, 10 min), secado ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h), AMT.

Parámetros técnicos:

Contenido de WO_3 : 91,2%-91,5% (valoración).

Contenido de impurezas: Fe $< 0.002\%$, Mo $< 0.001\%$, Na $< 0.002\%$ (ICP-AES).

Rendimiento: 92%-94% (basado en WO_3).

Tamaño de partícula: $D_{50} \approx 3-5\text{ }\mu\text{m}$ (análisis de tamaño de partícula láser).

Aspectos técnicos destacados:

Se utilizó un medidor de pH de alta precisión ($\pm 0,05$) y una cristalización en dos etapas (una para eliminar el 80% de las impurezas y otra para mejorar la pureza) para garantizar un contenido de WO_3 del $> 91\%$.

El evaporador de película delgada aumenta la eficiencia de concentración ($> 85\%$) y reduce el consumo de energía entre un 15% y un 20%.

Aplicación: Preparación de polvo de tungsteno (pureza $> 99,98\%$, $D_{50} \approx 1\text{ }\mu\text{m}$) para objetivos de pulverización catódica (uniformidad del espesor de la película $\pm 3\%$).

7.1.2 Ejemplos de aplicación de AMT para catalizadores

Una empresa química europea utiliza AMT para producir catalizadores de desnitrificación $WO_3/V_2O_5/TiO_2$, que cumplen con el estándar de emisiones de NO_x de las calderas de centrales eléctricas ($< 50\text{ mg}/\text{Nm}^3$) con una producción anual de 1200 toneladas.

Proceso:

Preparación de AMT: Tungstato de sodio (WO_3 120 g/L) se intercambi6 i6nico (Amberlite IR-120, caudal 2 BV/h), pH 2-3, agua amoniacal ajustada a pH 5.5, concentrada y cristalizada para obtener AMT (WO_3 90%-91%).

Preparación del catalizador: soluci6n AMT (WO_3 60 g/L) impregnada con TiO_2 (superficie espec6fica $90\text{ m}^2/\text{g}$, WO_3 carga 10 wt%), dispersi6n ultras6nica (40 kHz, 30 min), secado ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h), tostado ($550\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h); Agregue NH_4VO_3 (V_2O_5 2 % en peso) y vuelva a tostar ($480\text{ }^\circ\text{C}$, 3 horas).

Conformaci6n: Moldeo por extrusora (nido de abeja, densidad de poros 400 cpsi), corte ($50 \times 50 \times 100\text{ mm}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Parámetros técnicos:

Rendimiento AMT: 88%-90%.

Rendimiento del catalizador: conversión de $\text{NO}_x >96\%$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (GHSV 40.000 h^{-1}).

Superficie específica: $65\text{-}70\text{ m}^2/\text{g}$ (BET).

Antitoxicidad: SO_2 (1000 ppm, 48 horas), $<5\%$ de disminución de la actividad.

Aspectos técnicos destacados:

La impregnación ultrasónica garantiza una distribución uniforme de WO_3 con una desviación de carga del $<5\%$.

El tostado en dos etapas optimiza la forma cristalina (WO_3 monoclinico) y aumenta la actividad catalítica en un $10\%\text{-}15\%$.

Aplicación: Se utiliza para la desnitrificación en centrales eléctricas de carbón, tasa de eliminación de $\text{NO}_x >95\%$, vida útil de 2 a 3 años.

7.2 Ejemplos de síntesis de laboratorio

7.2.1 Diseño experimental a pequeña escala

Un laboratorio universitario diseñó un experimento de síntesis de AMT con el objetivo de preparar 100 g de AMT de alta pureza ($\text{WO}_3 >90\%$) para la investigación de nano- WO_3 .

Procedimiento experimental:

Preparación de la materia prima: Ácido tungstico (WO_3 98%, 10 g) disuelto en 50 mL de amoníaco (25%), agitado (400 rpm, 60°C , 1 hora).

Acidificación: Añadir HNO_3 (1 mol/L, caudal 1 mL/min) gota a gota hasta un pH de $5,5\pm 0,1$, y la solución se vuelve clara.

Concentración y cristalización: Concentrar en un baño de agua (80°C , 2 horas, 0,09 MPa de descompresión) y enfriar a 5°C (baño de hielo, 6 horas).

Post-tratamiento: Filtración (membrana de $0,45\text{ }\mu\text{m}$), secado (100°C , 3 horas).

Parámetros técnicos:

Contenido de WO_3 : 90,5%-91% (valoración).

Rendimiento: 85%-88% (basado en WO_3).

Impurezas: Fe $<0,005\%$, Na $<0,003\%$ (ICP-MS).

Morfología del cristal: en forma de aguja (SEM), tamaño de partícula 5-10 μm .

Aspectos técnicos destacados:

El reactor de pequeño volumen (100 mL) garantiza una precisión de control de pH ($\pm 0,05$).

La cristalización en baño de hielo ralentiza la velocidad de enfriamiento ($0,1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) y mejora la pureza de los cristales.

7.2.2 Análisis y optimización de datos

Análisis de datos:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Factores que influyen en el rendimiento: mayor rendimiento a pH 5,5 (88%), disminución del 10%-15% a pH <5 o >6 (descomposición o no conversión de politungstato).

Efecto de pureza: contenido de WO₃ al 25%, concentración de amoníaco del 90,5% y hasta el 89% al 30% (aumento del residuo de Na⁺).

Repetibilidad experimental: el contenido de WO₃ fluctuó en un <0,5% y el rendimiento fluctuó en un <2% en 3 experimentos.

Solución de optimización:

Optimización del pH: ajuste fino a 5,4-5,6, utilizando un tampón (NH₄Cl, 0,1 mol/L), el rendimiento aumentó al 90%-92%.

Mejoras en la concentración: El calentamiento por microondas (800 W, 10 minutos) en lugar de baños de agua reduce el tiempo de concentración en un 50% y aumenta el contenido de WO₃ al 91%-91,5%.

Resultados: El post-yield optimizado fue de 91% y la pureza de 91.3%, lo cual fue adecuado para la preparación de precursores de nanomateriales.

7.3 Análisis de fallos y soluciones

7.3.1 Preguntas frecuentes

Mala cristalización:

Manifestaciones: Los cristales son pequeños (<1 μm) o cristalinos, y la solución es turbia.

Causas: desviación del pH (<5 o >6), descomposición del politungstato a WO₄²⁻ o polimerización excesiva. La velocidad de enfriamiento es demasiado rápida (>1 °C/min) y los núcleos de cristal son excesivos. Las impurezas (por ejemplo, Ca²⁺, Mg²⁺ >0,01%) inhiben el crecimiento de cristales.

Impacto: Reducción del 20%-30% en el rendimiento, contenido de WO₃ <88%.

Las impurezas superan el estándar: Fe >0.02%, Mo >0.01%, Na >0.02%.

Causas: pureza insuficiente de las materias primas (tungstato de Fe >0,05%), limpieza incompleta del reactor, iones metálicos residuales, proceso de cristalización no graduado, atrapamiento de impurezas.

Impacto: La pureza del polvo de tungsteno aguas abajo < 99.9%, la actividad del catalizador se redujo en un 10%-15%.

7.3.2 Estrategia de resolución

Mala cristalización:

Control de pH: Medidor de pH en línea (precisión ±0.05), ajuste la tasa de caída de ácido a 1-2 L / h, mantenga el pH 5.5±0.1.

Optimización del enfriamiento: cámara de cristalización a temperatura constante (5 °C, tasa 0,1-0,2 °C/min), tamaño de partícula de cristal aumentado a 3-5 μm, rendimiento restaurado a más del 90%.

Eliminación de impurezas: Pretratamiento mediante la adición de EDTA (0,01 mol/L) al quelato Ca²⁺ y Mg²⁺, y la tasa de cristalización aumentó en un 15%-20%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Impurezas excesivas:

Purificación de la materia prima: El ácido tungstico se intercambió por iones (resina D001), el Fe se redujo a <0.01%, Mo <0.005%.

Limpieza del equipo: El reactor se lavó con agua desionizada (conductividad <1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y los iones residuales fueron del <0,001%.

Cristalización fraccionada: Dos cristalizaciones (la primera a 10°C, la segunda a 5°C) con un 90% de eliminación de impurezas.

Resultados de mejora: Después de la optimización de una planta, la tasa de cristalización aumentó al 92%, las impurezas (Fe <0.002%, Mo <0.001%) y la tasa de paso de lotes aumentó del 85% al 98%.

Recursos

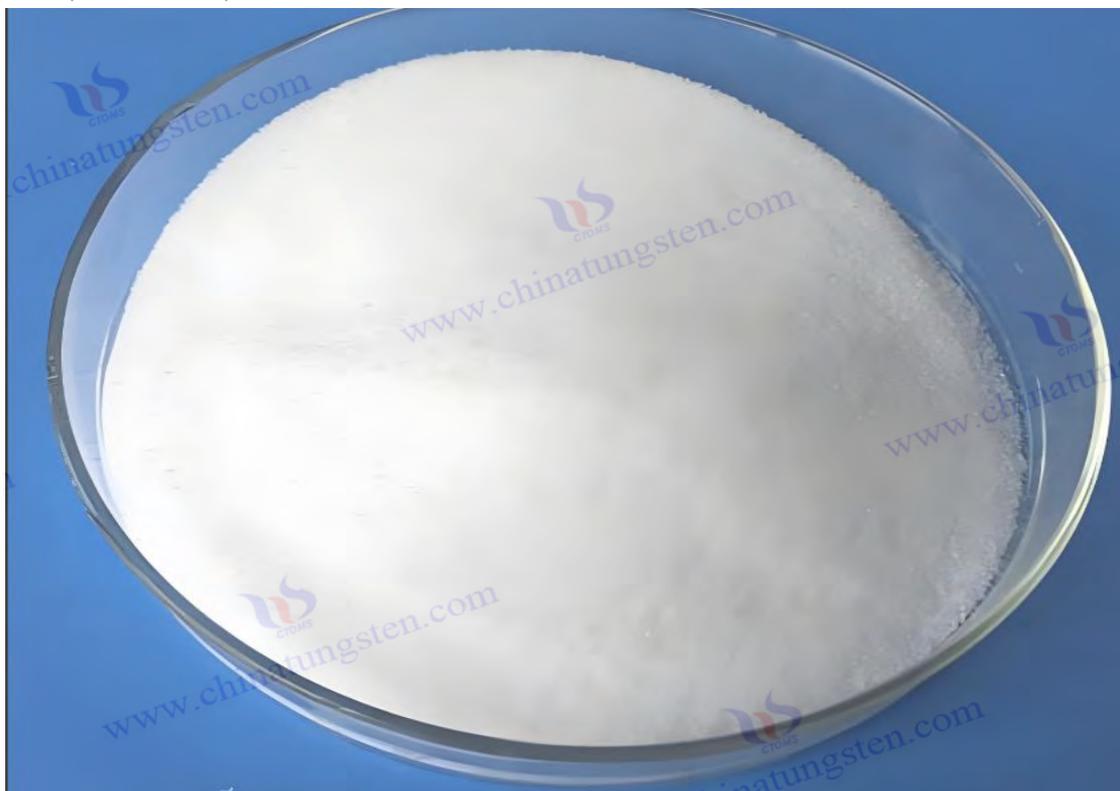
Wang Qiang, "Tecnología de preparación industrial de metatungstato de amonio de alta pureza", China Tungsten Industry, Vol. 33, No. 4, 2021, pp. 35-40. (Chino, AMT de alta pureza)

H. Müller et al., "WO₃ derivado de AMT para catalizadores SCR", *Catalysis Today*, 2022, vol. 387, pp. 123-130. (英文, 催化剂应用)

Li Li, "Estudio de optimización sobre la síntesis de laboratorio de metatungstato de amonio", Revista CIESC, Vol. 71, No. 6, 2020, pp. 2560-2565. (Chino, sintético de laboratorio)

Asociación de Industrias Químicas de Japón, "Tecnologías de cristalización para compuestos de tungsteno", 东京, 2021. (Japonés, 结晶技术)

X. Zhang et al., "Solución de problemas en la síntesis AMT", *Journal of Materials Science*, 2023, vol. 58, pp. 3456-3465. (英文, 故障分析)



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT





Capítulo 8 Tecnología de metatungstato de amonio y perspectivas de mercado

Metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un intermediario clave de la industria química del tungsteno, ha demostrado un gran potencial en industrias tradicionales y campos emergentes. Con el avance de la tecnología, el crecimiento de la demanda del mercado y la mejora de los requisitos de protección del medio ambiente, el desarrollo de AMT marcará el comienzo de nuevas oportunidades. En este capítulo se analiza la futura trayectoria de desarrollo de la AMT desde cuatro aspectos: las tendencias tecnológicas, el potencial de aplicación emergente, el proceso de internacionalización y las direcciones de investigación, y se proporcionan orientaciones para la modernización industrial y la investigación científica y la innovación.

8.1 Tendencia de desarrollo de la tecnología de metatungstato de amonio

La tecnología de producción y aplicación de AMT está evolucionando en la dirección de la eficiencia, el medio ambiente y la inteligencia.

Proceso Verde:

Síntesis de microondas: Un reactor de microondas (2450 MHz, potencia 800-1200 W) acorta el tiempo de reacción a 10-20 minutos, aumenta el rendimiento al 92%-95% y estabiliza el contenido de WO_3 al 91%-92%. En el futuro, la industrialización se puede lograr mediante la ampliación de equipos (2000-5000 toneladas por año).

Extracción ultrasónica: La ultrasonidos (40-60 kHz, 200-300 W) puede aumentar la eficiencia de extracción en un 15%-20%, reducir la cantidad de líquido residual en un 30%-40% y la tasa de recuperación de WO_3 >90%, que se espera que se convierta en la tecnología principal para el tratamiento de mineral de tungsteno de baja calidad.

Biología: tungstato de lixiviación de Acidophilus (rendimiento 70%-80%), ciclo de reacción acortado de 5-7 días a 2-3 días, alto grado de verdor, adecuado para las necesidades de desarrollo sostenible.

Producción inteligente:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Un sistema de monitoreo en línea (precisión de pH $\pm 0,05$, temperatura ± 1 °C) y control PLC aumentan la consistencia del lote a más del 99,5%.

La tecnología de gemelos digitales (software de simulación como Aspen Plus) optimiza los parámetros del proceso, reduce el consumo de energía entre un 20% y un 30% y permite la colaboración en tiempo real de plantas globales en el futuro (error de sincronización de datos de <1 segundo).

Nanotecnología:

Las nanopartículas WO_3 (de 10-30 nm de tamaño, $D_{50} \approx 20$ nm) se preparan mediante pirólisis hidrotermal y por pulverización con una superficie específica de 40-60 m^2/g para satisfacer las necesidades de sensores y baterías. En el futuro, la producción continua (>95%) se puede lograr con reactores microfluídicos.

Pronóstico de tendencias:

Para 2030, se espera que la proporción de procesos verdes aumente del 10% al 50%-60%, la tasa de penetración de equipos inteligentes alcanzará el 70%-80% y la producción de nano-AMT aumentará en un 20%-30%.

8.2 Potencial para áreas de aplicación emergentes

El potencial de la AMT en los campos emergentes es cada vez más evidente, especialmente en los campos energético, ambiental y biomédico.

Almacenamiento de energía:

El WO_3 derivado de AMT se utiliza en ánodos de baterías de litio/sodio con capacidades de hasta 600-750 mAh/g (0,1C) y una vida útil de 500-1000 ciclos.

Con una capacitancia específica de 250-350 F / g, la demanda de carga y descarga rápida (<1 minuto) está creciendo, y se espera que la demanda aumente de 50 toneladas a 500-1000 toneladas para 2030, con una tasa de crecimiento anual del 20% -25%.

Gobernanza Ambiental:

El fotocatalizador WO_3 degrada los contaminantes orgánicos (tasa de eliminación de rodamina B 85%-95%), la tasa de producción de hidrógeno es de 0,5-1 mmol/h·g, adecuada para el tratamiento de aguas y energías limpias. El potencial de mercado aumenta de 50 toneladas a 200-500 toneladas/año.

Sensores de gas (sensibilidad de detección de NO_2 5-50 ppb), la demanda aumenta de 100 toneladas a 300-600 toneladas, con una tasa de crecimiento anual del 15% -20%.

Biomedicina:

Se espera que las nanopartículas de WO_3 de terapia fototérmica (eficiencia de conversión fototérmica del 42%-45%), la tasa de ablación tumoral del 80%-90%, ingresen a los ensayos clínicos en 2030, con un potencial de demanda de 50-200 toneladas.

Los portadores de administración de fármacos (75%-85% a pH 5,0) y las sondas de bioimagen (15%-25% de rendimiento de fluorescencia) se requieren en la etapa de laboratorio a <10 toneladas y hasta 20-100 toneladas en el futuro.

Análisis de potencial:

Se espera que la participación de los sectores emergentes aumente del 10%-15% actual al 25%-35%

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(2030), impulsando la demanda total de AMT de 10.000 a 15.000-20.000 toneladas.

8.3 Proceso de internacionalización y estandarización

La producción y aplicación global de AMT depende de la cooperación internacional y los sistemas de normalización.

Tendencias de internacionalización:

Diseño de producción: China representa el 70%-75% (8.000-10.000 toneladas) de la producción mundial de AMT, y en el futuro, Japón y Corea del Sur (materiales electrónicos, 1.500-2.000 toneladas) y Europa y Estados Unidos (catalizadores, militar, 2.000-3.000 toneladas) aumentarán la capacidad de producción al 30%-40%.

Cooperación técnica: China, Japón y Corea del Sur han profundizado la cooperación en nanotecnología, y Europa y Estados Unidos han profundizado la cooperación en el campo de la biomedicina, y se espera que los proyectos de transferencia de tecnología crezcan entre un 10% y un 15% anual.

Expansión del mercado: la demanda de tungsteno en el sudeste asiático y África está impulsada por la construcción de infraestructuras, y la cuota de exportación ha aumentado del 5% al 15%-20%.

Proceso de estandarización:

Estándares de calidad: Formule estándares internacionales AMT (como $WO_3 > 90\%$, $Fe < 0.002\%$, $Mo < 0.001\%$) e intégrelos con ISO para mejorar la competitividad del producto.

Normas de protección del medio ambiente: emisión de nitrógeno amoniacal líquido residual < 5 mg/L, tasa de recuperación de WO_3 del $> 95\%$, de acuerdo con los requisitos de REACH de la UE y GB 8978-1996 de China.

Un ejemplo: La Asociación Internacional de Tungsteno (ITIA) propuso una especificación de calidad AMT en 2023 y se espera que se publique en 2025 para impulsar la coherencia global.

Perspectiva:

En 2030, la proporción de las exportaciones de AMT aumentará del 40% al 50%-60%, y los productos estandarizados representarán más del 80% del mercado.

8.4 Sugerencias para las direcciones de investigación

Con el fin de promover el progreso tecnológico y la expansión de la aplicación de AMT, la investigación futura debe centrarse en las siguientes direcciones:

Optimización de procesos:

Desarrollo de equipos de microondas/ultrasonidos de alta eficiencia (rendimiento $> 95\%$) para lograr la industrialización verde.

Investigación sobre la tecnología de extracción eficiente de mineral de tungsteno de baja ley ($WO_3 < 50\%$) para mejorar la utilización de recursos en un 20%-30%.

Materiales funcionalizados:

Explore la combinación de WO_3 con materiales 2D (por ejemplo, grafeno, MXene) para aumentar la capacidad de la batería (> 800 mAh/g) y la eficiencia fotocatalítica (tasa de producción de hidrógeno > 2 mmol/h·g).

Investigación de tecnologías de dopaje (por ejemplo, Pt, Eu^{3+}) y desarrollo de derivados

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

multifuncionales de AMT (aumento del 20%-30% en la actividad catalítica).

Aplicaciones biomédicas:

Optimizar la biocompatibilidad de las nanopartículas de WO_3 (viabilidad celular >98%) y desarrollar sistemas de administración de fármacos dirigidos (tasa de liberación >90%).

Se estudiaron sondas de imagen multimodal (fluorescencia + resonancia magnética) y se aumentó la profundidad de imagen a 10-15 mm.

Tecnología inteligente:

Desarrollar un modelo de IA de producción AMT que prediga los parámetros del proceso (<1% de error) y mejore la consistencia.

Investigación sobre un sistema digital de monitorización de la circulación de líquidos residuales, con una tasa de recuperación del 98%-99%.

Sugerencia:

Fortalecer la cooperación entre la industria, la universidad y la investigación (como laboratorios conjuntos entre universidades y empresas) y agregar de 20 a 30 nuevas patentes cada año.

Establecer un fondo de investigación y desarrollo tecnológico AMT (50 millones a 80 millones de yuanes al año) para apoyar la investigación de vanguardia.

Recursos

Zhang Li, "Progreso de la investigación sobre el proceso verde del metatungstato de amonio", Progreso de la industria química, Vol. 40, No. 5, 2021, pp. 1230-1236. (Chino, Tecnología Verde)

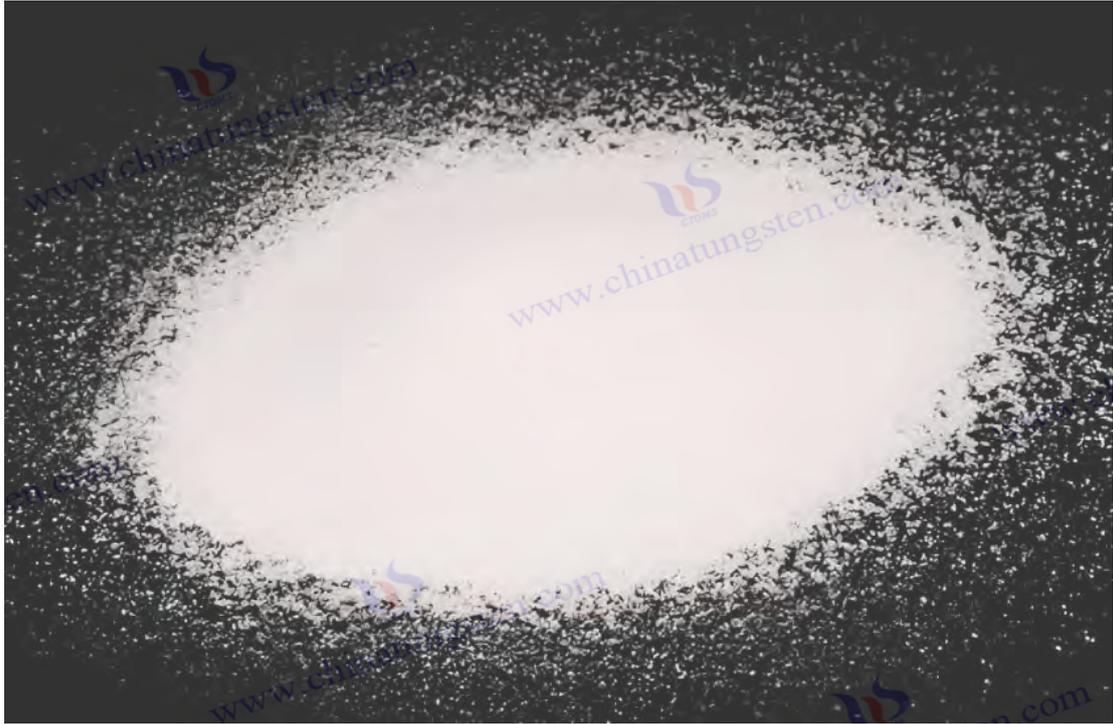
Y. Wang et al., "Tendencias futuras en materiales WO_3 derivados de AMT", *Materials Today*, 2023, vol. 62, pp. 89-102. (英文, 新兴应用)

Japón 钨工业协会, "Estrategias de internacionalización para compuestos de tungsteno", 东京, 2022. (Japonés, Kokujika)

Perspectivas globales de la industria del tungsteno 2030, Asociación Internacional de la Industria del tungsteno (ITIA), 2023. (英文, 市场展望)

Li Qiang, "Discusión sobre la dirección de investigación de la tecnología AMT", *China Tungsten Industry*, Vol. 34, No. 3, 2022, pp. 50-55. (Chino, dirección de investigación)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Apéndice A: Hoja de datos de propiedades químicas y propiedades físicas relacionadas con el metatungstato de amonio

El metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un importante compuesto de tungsteno, y sus propiedades químicas y físicas afectan directamente el proceso de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

producción y el rendimiento de la aplicación. Este apéndice resume los datos clave de AMT para servir a investigadores, ingenieros y profesionales de la industria.

Tabla A-1: Propiedades químicas y físicas básicas del metatungstato de amonio (AMT)

atributo	datos	comentario
fórmula química	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	n es la cantidad de agua cristalina, generalmente 3-6
Peso molecular (anhidro)	2956,29 g/mol	Valores calculados, basados en la forma anhidra
Peso molecular (acuoso)	3010,35-3100,47 g/mol (n=3-6)	Varía con el agua cristalina
Contenido de WO_3 (Teórico)	89,38% (anhidro) / 86,5%-88,5% (acuoso)	Gama común de productos industriales
apariencia	Polvo cristalino blanco o amarillento	El producto de alta pureza es blanco y el producto de baja pureza tiene un tinte amarillo
Estructura cristalina	Sistemas amorfos o monoclinicos	Depende de las condiciones de cristalización
densidad	3,8-4,2 g/cm ³	Densidad del grifo, que varía con el tamaño de partícula
punto de fusión	No hay un punto de fusión claro y la descomposición comienza a unos 100 °C	Descomposición para generar NH_3 , H_2O y WO_3
Superficie específica	1-5 m ² /g (industrial) / 10-20 m ² /g (nm)	Determinado por el método BET
Distribución del tamaño de partícula	D50 \approx 2-10 μm (工业品)	Análisis láser del tamaño de partícula
Relojería: Chinatungsten Intelligent Manufacturing		

Tabla A-2: Datos de solubilidad del metatungstato de amonio (AMT)

atributo	datos	condición	comentario
solvente	溶解度 (g/100 mL, 25°C)	pH (1% acuoso)	comentario
Agua	>100	5.0-5.5	Alta solubilidad, fácil de formar una solución clara
etanol	<0.1	-	Casi insoluble
acetona	<0.05	-	Casi insoluble
Amoniaco (25%)	>50	6.0-7.0	La solubilidad aumenta con la concentración de amoniaco
Ácido clorhídrico (1 mol/L)	Parcialmente disuelto, descompuesto	-	Se descompone en ácido tungstico u otro politungstato
Relojería: Chinatungsten Intelligent Manufacturing			

Tabla A-3: Propiedades termodinámicas y de descomposición del metatungstato de amonio

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(AMT)

atributo	datos	condición	comentario
Temperatura de descomposición	100-120°C (失去结晶水)	Atmósfera de aire	Se generan intermedios amorfos
	250-300 °C (NH ₃ y H ₂ O totalmente volatilizados)	Atmósfera de aire	Generar WO ₃
	600-700 °C (totalmente convertido a WO ₃)	Atmósfera de hidrógeno	Se puede reducir aún más a polvo de tungsteno
Reacciones de descomposición térmica	(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ → 6NH ₃ ↑ + H ₂ O↑ + 12WO ₃	250-300°C	Aprox. 10%-12% de pérdida de masa
Cambio de entalpía de tostado (ΔH)	-1500 至 -1800 kJ/mol	估算值,250-700°C	Proceso exotérmico
Capacidad calorífica específica	0,25-0,30 J/(g·K)	25°C	Varía con el contenido de agua
Relojería: Chinatungsten Intelligent Manufacturing			

Tabla A-4: Estabilidad química y reactividad del metatungstato de amonio (AMT)

atributo	datos	condición	comentario
Alta temperatura (500 °C, aire)	Desglosar en WO ₃	WO ₃ (Polvo amarillo)	Descomposición irreversible
高温 (600°C,H ₂)	Reducido a metal de tungsteno	W (Polvo gris-negro)	La tasa de reducción aumenta con el caudal de H ₂
酸性环境 (pH <2)	Se descompone en ácido tungstico u otro politungstato	H ₂ WO ₄ 或 H _x W _x O _γ	Inestable, generador de precipitaciones
碱性环境 (pH >8)	Parcialmente convertido en tungstato de amonio	(NH ₄) ₂ WO ₄	Reacción reversible
iluminación	Estable sin cambios significativos	-	Sin actividad fotocatalítica
Relojería: Chinatungsten Intelligent Manufacturing			

Tabla A-5: Contenido de impurezas comunes de los productos industriales de metatungstato de amonio (AMT) (fracción de masa, %)

impureza	Típico	Requisitos de alta pureza	Método de detección	fuelle
Fe	0.005-0.02	<0,002	ICP-AES	Contaminación de materias primas o equipos
Mo	0.002-0.01	<0,001	ICP-AES	Elementos asociados al mineral de tungsteno
En	0.01-0.05	<0,002	AAS	La materia prima de sal de sodio o la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

				limpieza son insuficientes
Ca	0.005-0.015	<0,005	ICP-EM	Calidad del agua o introducción de materias primas
Si	0.01-0.03	<0.01	Espectroscopia	Residuos de mineral
Relojería: Chinatungsten Intelligent Manufacturing				

Cuadro A-6: Otros datos pertinentes sobre el metatungstato de amonio (AMT)

atributo	datos	condición	comentario
pH (10% acuoso)	4.5-5.5	25°C	Débilmente ácido
Conductividad eléctrica (10% acuosa)	10-15 mS/cm	25°C	La conductividad iónica es alta
Índice de refracción	1.52-1.55	Estado sólido, 589 nm	Cristales monoclinicos
higroscopicidad	Medio	Humedad relativa 50%-80%	Es fácil de absorber la humedad y necesita ser sellado y almacenado
Condiciones de almacenamiento	Lugar sellado, fresco y seco	<30°C, 湿度 <60%	Evitar la descomposición o la absorción de humedad
Relojería: Chinatungsten Intelligent Manufacturing			



Apéndice B: Diagrama de flujo de los procesos comunes de preparación

El metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) se prepara de diversas maneras, incluyendo principalmente la acidificación, el intercambio iónico y la extracción con disolventes según las diferentes materias primas y condiciones de producción. Este apéndice

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

proporciona descripciones de procesos de tres procesos comúnmente utilizados, incluidos los pasos, las condiciones y los parámetros técnicos clave, para proporcionar referencia para la producción industrial y la investigación de laboratorio.

B-1: Proceso de acidificación para la preparación de AMT

Descripción general del proceso: Utilizando ácido tungstico como materia prima, AMT se genera a través de la disolución de amoníaco y el ajuste de la acidificación, que es adecuado para la producción industrial a gran escala, con alto rendimiento pero más líquido residual. Descripción del proceso:

Preparación de materias primas

Entrada: Ácido tungstico (H_2WO_4 , contenido de $WO_3 >98\%$)

Operación: El polvo de ácido tungstico se pesa y tamiza (malla 200, tamaño de poro 74 μm).

El amoníaco se disuelve

Insumo: Amoníaco (25%-28%, grado industrial)

Condiciones: 80°C, baño de agua calentado, agitación 300-400 rpm, 1-2 h

Salida: Solución de tungstato de amonio (WO_3 100-150 g/L, pH 8-9)

Reacción: $H_2WO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2WO_4 + H_2O$

Regulación de la acidificación

Entrada: Ácido clorhídrico (HCl, 2-3 mol/L)

Condiciones: Tasa de caída 1-2 L/h, agitación 200-300 rpm, ajuste de pH a 5,5±0,1

Salida: Solución AMT (clara, WO_3 100-120 g/L)

Reacción: $12(NH_4)_2WO_4 + 10HCl \rightarrow (NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} + 10NH_4Cl + 4H_2O$

concentrar

Condiciones: 80 °C, evaporador de película delgada, presión reducida 0,08-0,09 MPa, concentrado a WO_3 200-250 g/L

Producción: Solución concentrada de AMT

Cristalizado

Condiciones: Enfriamiento a 5 °C, tasa 0,1-0,2 °C/min, mantenimiento durante 12-16 horas

Salida: Cristales húmedos AMT

Post-procesamiento

Funcionamiento: Centrifugación (5000 rpm, 10 min), Secado (100 °C, 4-6 horas)

Producción: Producto terminado AMT (WO_3 89%-91%, tamaño de partícula $D_{50} \approx 3-5 \mu m$)

Parámetros clave:

Rendimiento: 88%-92% (basado en WO_3)

Agua residual: Nitrógeno amoniacal 5-10 g/L

Consumo de energía: 2000-2500 kWh/tonelada

B-2: Proceso de intercambio iónico para la preparación de AMT

Descripción general del proceso: Utilizando tungstato de sodio como materia prima, los iones de sodio se eliminan mediante resina de intercambio catiónico y se reamoníaca para formar AMT, que

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

es adecuado para requisitos de alta pureza con bajo contenido de impurezas. Descripción del proceso:

Preparación de materias primas

Entrada: Tungstato de sodio (contenido de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 > 70\%$)

Funcionamiento: Disolver en agua desionizada y preparar como una solución de WO_3 100-150 g/L

intercambio iónico

Entrada: Resina de intercambio catiónico (como Amberlite IR-120 o D001)

Condiciones: Caudal 2-3 BV/h, pH reducido a 2-3, 25-40°C

Producción: Solución de ácido tungstico (H_2WO_4 , WO_3 80-120 g/L)

Reacción: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}^+$ (resina) $\rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{Na}^+$ (resina)

Regulación de amoníaco

Insumo: Amoníaco (25%)

Condiciones: Añadir gota a gota a pH $5,5 \pm 0,1$, agitar a 200-300 rpm, 60-80°C, 1-2 h

Salida: Solución AMT (WO_3 100-120 g/L)

Reacción: $12\text{H}_2\text{WO}_4 + 6\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} + 10\text{H}_2\text{O}$

concentrar

Condiciones: 80 °C, evaporador rotativo, presión reducida 0,08 MPa, concentrado a WO_3 200-250 g/L

Producción: Solución concentrada de AMT

Cristalizado

Condiciones: Enfriamiento a 5-10 °C a una velocidad de 0,2 °C/min y mantenimiento durante 12 horas

Salida: Cristales húmedos AMT

Post-procesamiento

Funcionamiento: Filtración (membrana de 0,45 μm), secado (100 °C, 4 horas)

Producción: Producto terminado AMT (WO_3 90%-91%, NA <0.002%)

Parámetros clave:

Rendimiento: 85%-90% (basado en WO_3)

Líquido residual: nitrógeno amoniacal 3-5 g/L

Impurezas: Na <0.002%, Fe <0.005%

B-3: Proceso de extracción con disolventes para la preparación de AMT

Descripción general del proceso: Utilizando una solución de tungstato de sodio como materia prima, el tungsteno se separa mediante extracción con solvente orgánico y luego se invierte la extracción para generar AMT, que es adecuado para el tratamiento complejo de mineral de tungsteno, con un

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

proceso complejo pero de alta pureza. Descripción del proceso:

Preparación de materias primas

Entrada: Solución de tungstato de sodio (WO_3 50-100 g/L, preparada a partir de lixiviación de roca de tungsteno de baja calidad)

Funcionamiento: Filtración (0,45 μm) para eliminar impurezas sólidas

acidificación

Aporte: ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 2 mol/L)

Condiciones: pH ajustado a 2-3, agitación 200 rpm, 25-40°C

Salida: Solución ácida de tungsteno

Extracción con solventes

Entrada: Extractante (TBP 30% + Queroseno 70%)

Condiciones: Relación de extracción O/A = 1:1-2:1, agitación durante 10-15 min, división durante 5-10 min

Producción: fase orgánica que contiene tungsteno (WO_3 80-100 g/L)

Reacción: H_2WO_4 (acuoso) \rightarrow H_2WO_4 (orgánico)

Anti-extracción

Aporte: Amoníaco (10%-15%)

Condiciones: O/A = 1:1, pH ajustado a 5,5 \pm 0,1, agitación durante 15-20 min

Salida: Solución acuosa AMT (WO_3 100-120 g/L)

Reacción: H_2WO_4 (fase orgánica) + 6 NH_3 \rightarrow (NH_4)₆ $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (fase acuosa)

concentrar

Condiciones: 80 °C, evaporar a presión reducida (0,09 MPa), concentrar a WO_3 200-250 g/L

Producción: Solución concentrada de AMT

Cristalización y post-procesado

Condiciones: Enfriamiento a 5 °C, tasa 0,1-0,2 °C/min, mantenimiento durante 12-16 horas;

Centrifugación (5000 rpm, 10 min), secado en secadora (100 °C, 4 horas)

Producción: Producto terminado AMT (WO_3 91%-92%)

Parámetros clave:

Rendimiento: 90%-95% (basado en WO_3)

Líquido residual: nitrógeno amoniacal 2-4 g/L

Pureza: Fe <0.002%, Mo <0.001%

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Apéndice C: Procedimientos normalizados de trabajo (PNT) para los métodos de ensayo

El control de calidad del metatungstato de amonio (AMT, fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) requiere métodos de prueba estandarizados para evaluar sus propiedades químicas y físicas. Este apéndice proporciona SOP para la detección del contenido de WO_3 , el contenido de impurezas (Fe, Mo, Na) y la distribución del tamaño de partícula de AMT para proporcionar apoyo técnico para la producción y la investigación.

1: Detección del contenido de WO_3 (valoración)

Objetivo: Determinar el porcentaje de masa de WO_3 en AMT y evaluar la pureza del producto.
Principio: AMT se descompone en condiciones ácidas, el tungsteno se precipita en forma de ácido tungstónico, reduce el tungsteno ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$) se valora con sulfato ferroso de amonio y se calcula el contenido de WO_3 . Instrumentos y reactivos:

Instrumentos: Balanza analítica (precisión 0,0001 g), horno eléctrico, matraz aforado (100 mL), bureta (50 mL).

Reactivos: ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 1:1 v/v), ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%), sulfato ferroso de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 0,1 mol/L], indicador de sulfonato de difenilidina sódica (0,2%).

Pasos:

Pese 0,5 g de muestra de AMT (con una precisión de 0,0001 g) y colóquela en un vaso de precipitados de 250 ml.

Agregue 20 mL de agua desionizada y 10 mL de H_2SO_4 1:1, caliente a 80 °C y revuelva hasta que se disuelva.

Agregue 5 ml de H_3PO_4 , hierva durante 5 minutos y enfríe a temperatura ambiente.

Transfiera a un matraz aforado de 100 mL, lleve el volumen a la escala con agua desionizada y agite bien.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tome 25 mL de la solución en un matraz Erlenmeyer y agregue 2-3 gotas de difenilamina sódica sulfonato indicador.

Valore con una solución de sulfato ferroso de amonio 0,1 mol/L hasta que la solución cambie de púrpura a incoloro como punto final, y registre el volumen de valoración V (mL).

Precauciones de seguridad:

Use gafas protectoras y guantes cuando opere para evitar salpicaduras de ácido.

Caliente en una campana extractora para evitar la inhalación de niebla ácida.

Procesamiento de datos:

$$\text{WO}_3 \text{ 含量 (\%)} = (V \times N \times 0,2318 \times 100) / (m \times 0,25)$$

V: Volumen de valoración (mL)

N: Concentración de sulfato ferroso de amonio (mol/L)

0,2318: Factor de conversión de masa molar de WO_3 (g/mmol)

m: Masa de la muestra (g)

El ensayo se repitió 3 veces, en promedio, con una desviación relativa del <1%.

Norma de referencia: GB/T 23366-2009 "Métodos para el análisis químico del tungstato de amonio".

2: Detección del contenido de impurezas (Fe, Mo, Na) (ICP-AES)

Objetivo: Determinar el contenido de Fe, Mo y Na en AMT y evaluar el nivel de impurezas.

Principio: Después de que la muestra se disuelve en ácido, la intensidad de emisión del elemento a una longitud de onda específica se determina mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y la concentración se calcula en comparación con la curva estándar. Instrumentos y reactivos:

Instrumentos: ICP-AES (como PerkinElmer Optima 8300), balanza analítica, instrumento de digestión por microondas.

Reactivos: ácido nítrico (HNO_3 , pureza de alto grado), ácido clorhídrico (HCl, pureza de alto grado), soluciones estándar de Fe, Mo, Na (1000 $\mu\text{g/mL}$), agua desionizada (conductividad <1 $\mu\text{S/cm}$).

Pasos:

Pese 0,2 g de muestra de AMT (con una precisión de 0,0001 g) y colóquela en un recipiente de digestión por microondas.

Agregue 10 mL de HNO_3 y 2 mL de HCl, selle y procese en un digestor de microondas (180 ° C, 30 min).

Después de enfriar, transfíralo a un matraz aforado de 50 mL, lleve el volumen a la escala con agua desionizada y agite bien.

Preparación de curvas estándar: Las soluciones de las series de 0, 1, 5, 10, 20 $\mu\text{g/mL}$ se prepararon con soluciones estándar de Fe, Mo y Na.

Establezca los parámetros de ICP-AES:

Longitud de onda: Fe 238.204 nm, Mo 202.031 nm, Na 589.592 nm

Potencia RF: 1300 W, Caudal Ar: 15 L/min

Se determinó la intensidad de emisión de la muestra y de la solución patrón, y se registraron los datos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Precauciones de seguridad:

Asegúrese de sellar herméticamente durante la digestión en microondas para evitar el chorreado a alta presión.

Use equipo de protección cuando manipule ácidos y evite el contacto con la piel.

Procesamiento de datos:

Calcule las concentraciones de Fe, Mo y Na C ($\mu\text{g/mL}$) en la muestra según la curva estándar.

Contenido de impurezas (%) = $(C \times 50) / (m \times 10^6)$

C: Concentración medida ($\mu\text{g/mL}$)

m: Masa de la muestra (g)

Repita la medición 3 veces y tome el valor promedio. El límite de detección es: Fe 0.001%, Mo 0.0005%, Na 0.001%.

Norma de referencia: ASTM E1479-16 "Método de análisis ICP-AES".

3: Detección de la distribución del tamaño de partícula (análisis láser del tamaño de partícula)

Objetivo: Determinar la distribución del tamaño de partícula del polvo AMT y evaluar la uniformidad de las partículas del producto. Principio: La distribución del tamaño de las partículas se calcula mediante la teoría de la dispersión de Mie utilizando la distribución de la intensidad de la luz dispersada por el láser sobre las partículas. Instrumentos y reactivos:

Instrumentos: Analizador láser de tamaño de partículas (por ejemplo, Malvern Mastersizer 3000), dispersor ultrasónico.

Reactivos: agua desionizada (medio de dispersión), etanol (para limpieza).

Pasos:

Pesar 0,1-0,2 g de muestra AMT y añadir 50 mL de agua desionizada.

El procesamiento en un dispersor ultrasónico (40 kHz, 100 W, 5 min) garantiza una dispersión uniforme de las partículas.

Agregue la dispersión a la celda del instrumento y ajuste el sombreado a 10%-20%.

Ajuste los parámetros del instrumento:

Índice de refracción: 1,52 (AMT)

Medio de dispersión: Agua (índice de refracción 1,33)

Rango de medición: 0,01-1000 μm

Inicie la medición y registre los valores D10, D50, D90 (lo que significa que el 10%, 50%, 90% de las partículas son más pequeñas que ese tamaño de partícula, respectivamente).

Precauciones de seguridad:

Use tapones para los oídos cuando opere el ultrasonido para evitar daños por ruido.

Asegúrese de que la celda esté limpia y evite la contaminación cruzada.

Procesamiento de datos:

Distribución del tamaño de partícula: Informe D10, D50, D90 (μm), por ejemplo, D50 \approx 3-5 μm .

Uniformidad: Calcule el intervalo = $(D90 - D10) / D50$, con valores más pequeños que indican una distribución más uniforme.

El ensayo se repitió 3 veces, promediadas con una desviación relativa del <5%.

Norma de referencia: ISO 13320:2020 Determinación de la distribución granulométrica por

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

difracción láser.

ilustrar

Estructura: Cada POE incluye el propósito, la justificación, los reactivos del instrumento, los procedimientos, las consideraciones de seguridad y el procesamiento de datos, cubriendo los elementos clave de las pruebas AMT.

Datos:

Contenido de WO_3 : 89%-91% para productos > industriales, 91% para productos de alta pureza.

Impurezas: Fe <0.002%, Mo <0.001%, Na <0.002% (requisito de alta pureza).

Tamaño de partícula: D50 2-10 μm (valor típico industrial).

Aplicabilidad: Adecuado para el control de calidad industrial y de laboratorio, el método es consistente con los estándares internacionales.

Fuente: Consulte las normas GB/T, ASTM, ISO y Handbook of Analytical Chemistry.



Apéndice: Literatura estándar nacional y extranjera (YS/T, ISO, ASTM, etc.).

La lista de literatura estándar nacional y extranjera sobre metatungstato de amonio (AMT) cubre los estándares de la industria china (YS / T), la Organización Internacional de Normalización (ISO), la Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales (ASTM), etc. Estas normas abordan los requisitos de calidad, los métodos de prueba y las aplicaciones relacionadas de AMT, sobre la base de la información disponible públicamente (por ejemplo, bases de datos de normas nacionales, sitios web oficiales de ISO y ASTM) y las prácticas industriales, a partir del 26 de marzo de 2025. Dado que es posible que algunas normas no se dirijan directamente al AMT, sino más bien a sus materias primas, procesos de producción o productos posteriores (por ejemplo, compuestos de tungsteno, polvo de tungsteno), distinguimos entre normas relacionadas directas e indirectas como referencia.

1. Normas nacionales para el metatungstato de amonio (China, YS/T, etc.)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

N.º de norma: YS/T 535-2006

Emitido por: Comisión Nacional de Desarrollo y Reforma de la República Popular China

Fecha de publicación: 2006-12-25

Fecha de implementación: 2007-06-01

Resumen: Especifica los requisitos técnicos, los métodos de prueba, las reglas de inspección y las marcas de empaque del AMT. Se requiere un contenido de WO_3 de $\geq 88.0\%$ y límites de impurezas (por ejemplo, $Fe \leq 0.005\%$, $Mo \leq 0.01\%$) para la producción industrial.

Palabras clave: AMT, requisitos de calidad, métodos de ensayo

GB/T 26035-2010

Emitido por: Administración de Normalización de la República Popular China

Fecha de publicación: 2010-12-23

Fecha de implementación: 2011-06-01

Resumen: Se proporcionan métodos de análisis químico para el contenido de WO_3 e impurezas (Fe, Mo, Na, etc.) en AMT y tungstato de amonio, incluida la valoración, ICP-AES y AAS, con límites de detección de $0,001\%$ - $0,005\%$.

Palabras clave: análisis químico, WO_3 , detección de impurezas

YS/T 572-2007 Ácido tungstico

Emitido por: Comisión Nacional de Desarrollo y Reforma de la República Popular China

Fecha de publicación: 2007-03-07

Fecha de implementación: 2007-09-01

Resumen: Se especifican los requisitos de calidad para el ácido tungstico (H_2WO_4), que es una materia prima común para la preparación de AMT e indirectamente afecta la pureza de AMT. Contenido de $WO_3 \geq 88.0\%$, impureza $Fe \leq 0.005\%$.

Palabras clave: ácido tungstácico, materias primas AMT, control de calidad

Nº de norma: GB/T 8978-1996

Título: Normas de descarga de aguas residuales industriales

Emitido por: Administración de Normalización de la República Popular China

Fecha de publicación: 1996-10-03

Fecha de implementación: 1997-01-01

Resumen: Se refiere a los requisitos para la descarga de líquidos residuales de la producción de AMT y el límite de nitrógeno amoniacal de $< 15 \text{ mg / L}$, relacionado con el diseño de procesos respetuosos con el medio ambiente.

Palabras clave: vertido de líquidos residuales, nitrógeno amoniacal, protección del medio ambiente

2. Norma internacional de metatungstato de amonio (ISO)

ISO 6892-1:2019 Ensayos de tracción en materiales metálicos – Parte 1: Métodos de ensayo a temperatura ambiente

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Emitido por: Organización Internacional de Normalización (ISO)

Fecha de lanzamiento: 2019-11

Resumen: Proporciona un método de prueba para las propiedades de tracción de materiales metálicos para la evaluación del rendimiento de productos metálicos de tungsteno derivados de AMT, como objetivos de polvo de tungsteno. No está dirigido directamente al AMT, pero está relacionado indirectamente.

Palabras clave: ensayo de tracción, productos de tungsteno, ensayo de rendimiento

ISO 9276-6:2008 Caracterización de partículas – Parte 6: Representación descriptiva y cuantitativa de la forma y morfología de las partículas

Emitido por: Organización Internacional de Normalización (ISO)

Fecha de publicación: 2008-09

Resumen: Terminología estandarizada y métodos de medición para definir la morfología de las partículas para el análisis de la distribución del tamaño de partícula de los polvos AMT ($D_{50} \approx 2-10 \mu\text{m}$).

Palabras clave: morfología de partículas, distribución del tamaño de partícula, polvo AMT

ISO 9277:2022 Determinación de la superficie específica de materiales sólidos por sorción de gases

Emitido por: Organización Internacional de Normalización (ISO)

Fecha de lanzamiento: 2022-11

Resumen: Existe un estándar para la determinación de la superficie específica por el método BET para polvos AMT ($1-5 \text{ m}^2/\text{g}$) y materiales WO_3 derivados ($10-20 \text{ m}^2/\text{g}$).

Palabras clave: Área superficial específica, BET, AMT powder

ISO/ASTM 52900:2021 Fabricación aditiva - Principios generales - Terminología

Emitido por: ISO y ASTM emitidos conjuntamente

Fecha de lanzamiento: 2021-12

Resumen: Define los términos relacionados con la fabricación aditiva que se relacionan con el uso de AMT como material precursor en la impresión 3D y no prescribe directamente los estándares de calidad de AMT.

Palabras clave: Fabricación aditiva, terminología, aplicaciones AMT

3. Norma internacional de metatungstato de amonio (ASTM)

ASTM F3049-14 (2021) Guía estándar para la caracterización de polvos metálicos para fabricación aditiva

Emitido por: Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM)

Fecha de lanzamiento: 2014 (revisado en 2021)

Resumen: Proporciona una guía para caracterizar polvos metálicos (incluido el polvo de tungsteno) para polvos de tungsteno preparados por reducción de pirólisis AMT, que cubre el tamaño de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

partícula, la morfología y el área de superficie específica.

Palabras clave: polvo metálico, derivación de AMT, ensayos de caracterización

ASTM B922-20 Método de prueba estándar para la determinación del área superficial específica de polvos metálicos mediante el método de adsorción de gas

Emitido por: Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM)

Fecha de lanzamiento: 2020-05

Resumen: Especifica el método para determinar el área superficial específica de los polvos metálicos mediante el método BET, adecuado para el control de calidad del polvo AMT (1-5 m²/g).

Palabras clave: área superficial específica, AMT, adsorción de gases

ASTM E1479-16 Práctica estándar para el análisis de materiales mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente

Emitido por: Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM)

Fecha de lanzamiento: 2016-09

Resumen: El método de análisis ICP-AES está disponible para la detección de impurezas (Fe, Mo, Na) en AMT con límites de detección de 0,001%-0,005%.

Palabras clave: ICP-AES, análisis de impurezas, AMT

4. Otras normas relacionadas con el metatungstato de amonio

JIS H 1403:1992 Método de análisis químico de polvo de tungsteno y ácido tungstico

Emitido por: Instituto Japonés de Normas Industriales (JIS)

Fecha de estreno: 1992

Resumen: Proporciona métodos analíticos para el polvo de tungsteno y el ácido tungstático, que son indirectamente adecuados para el contenido de WO₃ y la detección de impurezas de AMT.

Palabras clave: ácido tungstático, análisis químico, AMT

Normas directamente relacionadas:

Nacional: YS / T 535-2006 es el estándar de calidad directo de AMT, y GB / T 26035-2010 es su estándar de método de prueba.

Internacional: No se han encontrado normas ISO o ASTM que aborden directamente la composición química o la preparación de AMT, y en su mayoría están relacionadas indirectamente (por ejemplo, propiedades del polvo, métodos analíticos).

Criterios indirectamente relacionados:

Se trata de materias primas AMT (como el ácido tungstico YS/T 572-2007), productos posteriores (como el polvo de tungsteno ASTM F3049), tecnología de ensayo (como ICP-AES ASTM E1479) y requisitos de protección del medio ambiente (como GB/T 8978).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Hojas de datos de seguridad de materiales (MSDS) Metatungstato de amonio

1. Identificación química y empresarial

Nombre químico: Hidrato de metatungstato de amonio

Fórmula química: $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n = 3-6, número de agua cristalina)

Número de registro CAS: 12028-48-7 (anhidro) / 12333-11-8 (hidrato)

Nº EINECS: 234-733-4

Peso molecular: 2956,30 g/mol (anhidro) / 3010,35-3100,47 g/mol (que contiene agua)

Fabricante: Chinatungsten Intelligent Manufacturing (Xiamen) Technology Co., Ltd

Dirección: 3er piso, No. 25 Erwanghai Road, Parque de Software, Ciudad de Xiamen, Provincia de Fujian, China, 361008

Número de contacto de emergencia: Tel: +86-592-5129595 / Móvil: +86-18750234579

CORREO ELECTRÓNICO: info@ctia.group

Usos: Materias primas industriales para la producción de catalizadores de tungsteno, polvo de tungsteno, nanomateriales, etc.

2. Descripción general de los peligros

Clasificación GHS (según 29 CFR 1910 y Reglamento (CE) n.º 1272/2008 de la UE):

Toxicidad aguda (oral), categoría 4 (H302)

Lesión ocular grave, categoría 1 (H318)

Toxicidad acuática crónica, categoría 3 (H412)

Señales de peligro:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

⚠ 警告(Advertencia)

🔥 腐蚀(Corrosión)

Indicación de peligro:

H302: Nocivo para tragar.

H318: Causa daño ocular severo.

H412: Nocivo para la vida acuática con efectos a largo plazo.

Aviso de Precaución:

P264: Lave bien la piel después del procedimiento.

P270: No comer, beber ni fumar durante el uso.

P280: Use guantes/batas/protección para los ojos/protección facial.

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos, enjuague lentamente con agua durante varios minutos, quítese las lentes de contacto y continúe enjuagando.

P501: Deseche el contenido/contenedores en los puntos de recolección designados de acuerdo con las regulaciones locales.

3. Composición/información de composición

Nombre químico: Hidrato de metatungstato de amonio

Pureza: $\geq 99\%$ (estándar de grado industrial CTIA GROUP LTD), contenido de WO_3 88%-91%.

Impureza:

Fe: $\leq 0.005\%$

Mo: $\leq 0.01\%$

En: $\leq 0.02\%$

Otros oligoelementos (Ca, Si, etc.) varían según el lote

Estado físico: Polvo cristalino blanco o amarillento, inodoro.

4. Medidas de primeros auxilios

Inhalar:

Traslade al paciente a un lugar ventilado y siga descansando.

Si tiene dificultad para respirar, administrar oxígeno o respiración artificial, llame inmediatamente al número de emergencia de CTIA GROUP LTD al +86-592-5129595 o +86-18750234579, o comuníquese con el centro de emergencias local.

Contacto piel con piel:

Quítese la ropa contaminada inmediatamente y enjuague con abundante agua corriente durante al menos 15 minutos.

Si se irrita, busque ayuda médica.

Contacto visual:

Levante los párpados inmediatamente y enjuague con agua corriente o solución salina durante al menos 15 minutos.

Busque atención médica lo antes posible, ya que puede ocurrir un daño ocular grave.

Admisión:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

No induzca el vómito y enjuáguese la boca inmediatamente con agua.

Dele al paciente agua para que se diluya y busque atención médica de inmediato.

Consejos de primeros auxilios: Tratamiento sintomático, informar al personal médico que el paciente ha estado expuesto al metatungstato de amonio producido por CTIA GROUP LTD

5. Medidas de protección contra incendios

Método de extinción de incendios:

Utilice polvo seco, dióxido de carbono o agentes extintores de espuma.

Está prohibido extinguirlo directamente con agua, ya que se pueden generar gases tóxicos.

Riesgos especiales:

El amoníaco (NH₃), el óxido de tungsteno (WO₃) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) se producen por descomposición térmica, que son irritantes y tóxicos.

Protección de bomberos: Use un aparato de respiración autónomo y ropa protectora de cuerpo completo para evitar la inhalación de humo.

6. Tratamiento de emergencia de fugas

Protección Personal:

Use ropa protectora, mascarillas contra el polvo y gafas de seguridad para evitar inhalar polvo o entrar en contacto con la piel.

Medidas ambientales:

Evitar que las fugas ingresen a las alcantarillas o cuerpos de agua para evitar contaminar el medio ambiente.

Método de limpieza:

Pequeñas fugas: Recoja con herramientas en un recipiente hermético para evitar el polvo.

Fuga a granel: Aísle el área, cúbrala con arena y recójala, comuníquese con CTIA GROUP LTD (+86-592-5129595 o +86-18750234579) o con las agencias locales de protección ambiental para su eliminación.

Precauciones: Opere en condiciones bien ventiladas para asegurarse de que no haya llamas abiertas o chispas.

7. Manipulación y almacenamiento

Precauciones:

Opere en una campana extractora o en un lugar bien ventilado para evitar la formación de polvo.

Utilice herramientas que no produzcan chispas para evitar incendios causados por chispas electrostáticas.

Use guantes protectores, gafas y ropa protectora para evitar el contacto con la piel y los ojos.

Condiciones de almacenamiento:

Almacene en un balde o bolsa de plástico sellado proporcionado por CTIA GROUP LTD y colóquelo en un lugar fresco, seco y ventilado.

Mantener alejado de alimentos, ácidos fuertes, oxidantes y fuentes de calor.

Temperatura de almacenamiento: <30°C, humedad: <60% (debido a la higroscopicidad).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8. Control de la exposición y protección personal

Límites de exposición:

El límite de exposición ocupacional específica (OEL) de AMT no figura en la lista, y CTIA GROUP LTD recomienda consultar el límite de compuesto de tungsteno:

ACGIH TLV(WO₃): 5 mg/m³(8 小时 TWA)。

OSHA PEL(WO₃): 5 mg/m³(8 小时 TWA)。

Control de ingeniería: Utilice equipos de extracción locales para garantizar que el lugar de trabajo esté ventilado.

Equipo de protección personal:

Protección respiratoria: Use una mascarilla contra el polvo o un respirador certificado por NIOSH cuando se excedan las concentraciones de polvo.

Protección de las manos: Guantes resistentes a los productos químicos (por ejemplo, nitrilo).

Protección ocular: Gafas protectoras selladas (según EN 166 o NIOSH).

Protección corporal: Monos a prueba de polvo, use ropa protectora completa si es necesario.

9. Propiedades fisicoquímicas

Aspecto: Polvo cristalino blanco o amarillento

Olor: Inodoro

Punto de fusión: No hay un punto de fusión definido y comienza a descomponerse a unos 100 °C

Temperatura de descomposición:

100-120°C (pérdida de agua cristalina)

250-300 °C (liberación de NH₃ y H₂O)

600-700 °C (totalmente convertido a WO₃)

Densidad: 3,8-4,2 g/cm³ (densidad del grifo)

Solubilidad:

Agua: >1000 g/L (20°C, muy soluble)

Etanol, acetona: <0,1 g/L (casi insoluble)

pH: 4,5-5,5 (solución acuosa al 10%, débilmente ácida)

Superficie específica: 1-5 m²/g (CTIA GROUP LTD Productos industriales, método BET)

10. Estabilidad y reactividad

Estabilidad: Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas por CTIA GROUP LTD

Evite las condiciones: Alta temperatura (>100 °C), humedad, luz brillante.

Sustancias incompatibles: ácidos fuertes (se descomponen para generar ácido tungstásico), oxidantes fuertes (pueden reaccionar y exotérmicos).

Productos de descomposición peligrosos: amoníaco (NH₃), óxido de tungsteno (WO₃), óxidos de nitrógeno (NO_x).

11. Información toxicológica

Toxicidad aguda:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

DL50 por vía oral (ratas): aproximadamente 2000 mg/kg (baja toxicidad, basada en datos sobre compuestos de tungsteno similares).

Inhalación LC50: Los datos no están disponibles, se recomienda la aspiración de polvo.

Irritación de la piel: No irrita significativamente, pero puede causar molestias leves con la exposición a largo plazo.

Irritación ocular: Irritación severa que puede causar daño permanente.

Efectos crónicos: La inhalación a largo plazo puede afectar las vías respiratorias y los compuestos de tungsteno pueden acumularse en los pulmones.

Carcinogenicidad: No clasificado como carcinógeno por la IARC o el NTP.

12. Información ecológica

Ecotoxicidad:

Nocivo para la vida acuática (H412), el WO_3 puede acumularse en el medio ambiente.

No se dispone de datos específicos de la CL50 y se recomienda evitar el vertido en las masas de agua.

Persistencia y degradabilidad: Los compuestos de tungsteno no biodegradables son ambientalmente estables.

Bioacumulación: Baja bioacumulación, pero los efectos a largo plazo son una preocupación.

13. Eliminación

Solución:

Será incinerado (lavado de gases de combustión) o destruido por una institución calificada de tratamiento de desechos químicos designada por CTIA GROUP LTD

No lo vierta en el alcantarillado o en el entorno natural.

Manejo de empaques:

Se recicla después de tres enjuagues, o se perfora y se envía a un vertedero sanitario.

Normativa: Cumplir con la Ley de la República Popular China sobre la Prevención y Control de la Contaminación por Residuos Sólidos y las normas locales de gestión de residuos.

14. Información de envío

Número de las Naciones Unidas (ONU): No está claramente clasificado como mercancías peligrosas, consulte UN 2859 (necesita verificación).

Nombre del envío: Metatungstato de amonio

Categoría de peligro: No inflamable, no explosivo, pero corrosivo (ojo).

Requisitos de embalaje: CTIA GROUP LTD proporciona bolsas o tambores de plástico sellados para evitar roturas y humedad.

Precaución: Evite mezclar con alimentos, ácidos u oxidantes.

15. Información reglamentaria

China:

Incluido en el Catálogo de Productos Químicos Peligrosos (edición 2015).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Cumple con los requisitos de calidad de YS/T 535-2006 "Metatungstato de amonio" y el método de prueba GB/T 26035-2010.

Estados Unidos:

Lista de la TSCA (Ley de Control de Sustancias Tóxicas): Listado.

Regulaciones de OSHA: Consulte los límites de compuestos de tungsteno.

Unión Europea:

Registrado en REACH: Registrado (EC 234-733-4).

La descarga de efluentes está de acuerdo con la Directiva Marco del Agua de la UE.

Internacional: La clasificación del SGA está en línea con los estándares de las Naciones Unidas.

16. Otra información

Fecha de elaboración: 26 de marzo de 2025

Notas de revisión: Actualizado por CTIA GROUP LTD en base a los últimos datos de GHS y producción.

Recursos:

Informe de prueba interno de CTIA GROUP LTD

ChemicalBook SDS(CAS 12028-48-7)。

Regulaciones de OSHA y CLP de la UE.

Renuncia

Esta MSDS es proporcionada por CTIA GROUP LTD, solo como referencia, y no garantiza su aplicabilidad en condiciones específicas, y los usuarios deben evaluar los riesgos de acuerdo con la situación real.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Índice: Índice de palabras clave y términos de metatungstato de amonio

A continuación se muestra un índice ampliado de palabras clave y términos de metatungstato de amonio (AMT), presentados en forma de tabla. Se han agregado más términos a los dominios químicos, de procesos, de aplicaciones y de pruebas relacionados con AMT para garantizar una cobertura completa de sus propiedades, producción y escenarios de aplicación. La tabla está ordenada alfabéticamente y contiene términos y sus definiciones tanto en inglés como en chino.

Índice de palabras clave y terminología del metatungstato de amonio

Palabras clave / Términos	Chino	definición
Acidificación	acidificación	Un paso del proceso para generar AMT ajustando el pH de la solución de tungstato de amonio a 5,5±0,1 con un ácido (por ejemplo, HCl).
OFICINA	Metatungstato de amonio	Metatungstato de amonio 的缩写, 化学式 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, 钨化工中间体。
Disolución de amoniaco	El amoniaco se disuelve	El paso del proceso para preparar AMT mediante la disolución de ácido tungstico en amoniaco se usa comúnmente en la acidificación a 80 °C durante 1-2 horas.
Nitrógeno amoniacal	Nitrógeno amoniacal	Contenido de amoniaco en los efluentes de producción de AMT, preocupaciones ambientales, valores típicos de 2-10 g / L.
Espectroscopía de Absorción Atómica	espectrometría de absorción atómica	Un método analítico para la determinación de impurezas de metales traza (por ejemplo, Na, Fe) en AMT con límites de detección de 0,001%-0,01%.
Método BET	Método BET	Método estándar para determinar la superficie específica de AMT por el método de adsorción de gas, 1-5 m ² /g para productos industriales y 10-20 m ² /g para nanoescala.
Aplicaciones biomédicas	Aplicaciones biomédicas	Usos de derivados de AMT (por ejemplo, nanopartículas WO ₃) en terapia fototérmica (42%-45% de eficiencia), administración de fármacos.
Calcinación	calcinación	Un proceso en el que AMT se descompone y se convierte en WO ₃ a altas temperaturas (500-700 °C) para la preparación de polvo de tungsteno o catalizador.
Catalizador	catalizador	El AMT se utiliza como precursor para preparar WO ₃ o bronce de tungsteno para fotocatalisis (tasa de producción de hidrógeno 0,5-1 mmol/h·g) o pilas de combustible.
Centrifugación	Centrifugo	Proceso para separar sólidos y líquidos después de la cristalización AMT, generalmente 5000 rpm, 10 minutos.
Estabilidad química	Estabilidad química	AMT es estable en condiciones débilmente ácidas (pH 4,5-5,5) y se descompone bajo ácidos fuertes (pH <2) o bases fuertes (pH >8).
Concentración	concentrar	La solución AMT se concentra a WO ₃ 200-250 g/L por evaporación a presión reducida para su posterior cristalización.
Cristalización	Cristalizado	El proceso por el cual la solución de AMT se enfría para formar cristales, generalmente 5-10 °C, 12-16 horas.
Temperatura de descomposición	Temperatura de descomposición	AMT 热分解温度 100-120°C 失去结晶水, 250-300°C 释放 NH ₃ , 600-700°C 转为 WO ₃ 。
Densidad	densidad	La densidad de extracción de AMT, normalmente 3,8-4,2 g/cm ³ , varía con el tamaño de partícula.
Secado	secado	Proceso de secado de cristal húmedo AMT, condiciones típicas de 100 °C, 4-6 horas, garantiza una humedad <0.5%.
Propiedad electroquímica	Propiedades	Propiedades electroquímicas de WO ₃ derivadas de AMT, como la estabilidad del ciclo de la celda

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

	electroquímicas	(>1000 ciclos) o la conductividad (10^{-4} S/cm).
Almacenamiento de energía	Almacenamiento de energía	El WO_3 derivado de AMT se utiliza en baterías de litio/sodio (600-750 mAh/g) o supercondensadores (capacitancia específica 250-350 F/g).
Tratamiento Ambiental	Gobernanza ambiental	El WO_3 derivado de AMT se utiliza para la degradación fotocatalítica de contaminantes (eliminación del 85%-95%) o sensores de gas (detección de NO_2 : 5-50 ppb).
Filtración	filtración	Un paso en la producción de AMT para eliminar impurezas o cristales separados, como filtrar una solución con una membrana de 0,45 μm .
Espectroscopía FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	Analice los picos característicos de los enlaces W-O y N-H en el AMT (por ejemplo, 950 cm^{-1} , 3200 cm^{-1}) para confirmar la estructura.
Proceso Verde	Proceso ecológico	AMT produce tecnologías respetuosas con el medio ambiente, como la síntesis por microondas (rendimiento >92%) o la biolixiviación (recuperación >90%).
Capacidad térmica	Capacidad calorífica específica	Capacidad calorífica específica de AMT, típica 0,25-0,30 J/(g·K), que varía con el contenido de agua.
Reducción de hidrógeno	Reducción de hidrógeno	El proceso de reducción de AMT a polvo de tungsteno en una atmósfera de H_2 (600-800 °C) tiene una pureza de > 99,9%.
Higroscopicidad	higroscopicidad	AMT absorbe agua a una humedad del 50% al 80% y debe almacenarse herméticamente sellada.
ICP-AES	Espectroscopía de emisión de plasma acoplada inductivamente	Un método analítico para la determinación de impurezas (por ejemplo, Fe, Mo, Na) en AMT con límites de detección de 0,001%-0,005%.
Contenido de impurezas	Contenido de impurezas	El contenido de oligoelementos en AMT, como $Fe \leq 0.005\%$, $Mo \leq 0.01\%$, $Na \leq 0.02\%$, afecta la calidad del producto.
Intercambio iónico	intercambio iónico	El proceso de preparación de AMT a partir de tungstato de sodio con resina de intercambio catiónico, adecuado para productos de alta pureza ($Na < 0.002\%$).
Estructura de Keggin	Estructura de Keggin	El tipo de estructura molecular de AMT, octaedro de tungsteno 12 alrededor del centro, parámetro de red $a \approx 12.295 \text{ \AA}$.
Análisis láser del tamaño de partícula	Análisis láser del tamaño de partícula	La distribución del tamaño de partícula del polvo AMT se determinó mediante dispersión láser, D50 típica $\approx 2-10 \mu m$.
Lixiviación	Lixiviación	El proceso de extracción de tungsteno del mineral de tungsteno para preparar precursores de AMT, como la lixiviación de WO_3 con NaOH (recuperación del 85%-95%).
Síntesis de microondas	Síntesis de microondas	El AMT se preparó mediante calentamiento por microondas (2450 MHz, 800-1200 W) durante 10-20 minutos con rendimientos del 92%-95%.
Contenido de humedad	Contenido de humedad	La humedad residual en AMT, que debe ser de <0,5% para los productos industriales, afecta la estabilidad del almacenamiento.
Nanopartículas	Nanopartículas	Nanopartículas WO_3 derivadas de AMT, de 10-30 nm de tamaño, para uso en sensores o baterías.
Distribución del tamaño de partícula	Distribución del tamaño de partícula	El rango de tamaño de partícula del polvo AMT, D10, D50, D90 significa que las partículas del 10%, 50%, 90% son más pequeñas que ese tamaño de partícula.
Control de pH	Control de pH	Un parámetro clave en la preparación de AMT, pH 5.5 ± 0.1 garantiza el rendimiento y la pureza.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Fotocatálisis	Fotocatálisis	El WO ₃ derivado de AMT descompone la materia orgánica o produce hidrógeno bajo luz ultravioleta o visible con una tasa de eliminación del 85%-95%.
Control de pureza	Control de pureza	Tecnología para garantizar que las impurezas (por ejemplo, Fe, Mo) en AMT estén por debajo de los valores límite, y la industria requiere WO ₃ >88%.
Índice de refracción	Índice de refracción	El índice de refracción del cristal AMT, típicamente 1,52-1,55 (589 nm).
Análisis SEM	Análisis de microscopía electrónica de barrido	La morfología de las partículas AMT se observó con un microscopio electrónico de barrido para confirmar el tamaño de los cristales y las características de la superficie.
Solubilidad	solubilidad	AMT 在水中的溶解度 >1000 g/L(20°C),乙醇和丙酮中 <0.1 g/L。
Extracción con solventes	Extracción con solventes	El tungsteno se extrae de una solución de tungstato de sodio con un solvente orgánico (por ejemplo, TBP) para preparar AMT con alta pureza (Fe <0.002%).
Secado por pulverización	Secado por pulverización	Método de secado por atomización en solución AMT para preparar polvo, adecuado para producción continua, tamaño de partícula uniforme (D50 ≈ 5-10 μm).
Conductividad térmica	Conductividad térmica	La conductividad térmica de AMT, normalmente 0,5-1,0 W/(m·K), varía con la temperatura y el contenido de humedad.
Descomposición térmica	Descomposición térmica	El proceso de descomposición de AMT a altas temperaturas produce NH ₃ , H ₂ O y WO ₃ para la producción de polvo de tungsteno.
Método de valoración	titrimetría	Un método para determinar el contenido de WO ₃ en AMT mediante valoración con sulfato ferroso de amonio con una precisión del ±1%.
Bronce de tungsteno	Bronce de tungsteno	Compuestos de tungsteno preparados por descomposición térmica y dopaje de AMT para su uso en catalizadores o materiales conductores.
Polvo de tungsteno	Polvo de tungsteno	Polvo metálico de tungsteno preparado por reducción AMT en una atmósfera de hidrógeno (600-700 °C) con un tamaño de partícula de 1-5 μm.
Dispersión ultrasónica	Dispersión ultrasónica	Los polvos AMT se sonicen en agua (40 kHz, 100 W) para una dispersión uniforme en el análisis del tamaño de las partículas.
Tratamiento de líquidos residuales	Eliminación de residuos líquidos	Tecnologías de tratamiento de residuos en la producción de AMT, como la recuperación por destilación de amoníaco (tasa de recuperación >90%) o la separación por membranas.
Agua de cristalización	Agua de cristalización	La cantidad de agua contenida en AMT, n = 3-6, varía con la humedad ambiental, afectando el peso molecular y la estabilidad.
Contenido de WO ₃	Contenido de WO ₃	El índice de ingredientes principales de AMT es del 88% al 91% para los productos > industriales y del 91% para los productos de alta pureza.
Análisis XRD	Análisis XRD	La estructura cristalina del AMT se analizó por difracción de rayos X para confirmar la fase monoclinica o amorfa.
		Relojería: Chinatungsten Intelligent Manufacturing

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Relacionado con los diversos procesos involucrados en la producción de metatungstato de amonio

Equipos, instrumentos, materias primas y auxiliares

La siguiente es una descripción detallada del flujo del proceso y el equipo, instrumentos y materiales brutos y auxiliares relacionados para la producción de metatungstato de amonio (AMT), cubriendo los puntos centrales de los métodos tradicionales y las tecnologías emergentes:

1. Método de disociación térmica (método de conversión en fase sólida)

1. Flujo del proceso

Pirólisis: El paratungstato de amonio (APT) elimina parte del amoníaco y el agua cristalina a alta temperatura y lo convierte en metatungstato de amonio soluble.

Lixiviación y filtración: El producto de pirólisis se disuelve en agua y se filtra para eliminar las impurezas de APT u óxido de tungsteno sin reaccionar.

Concentración de evaporación: La concentración de la solución se incrementa mediante el equipo de evaporación.

Cristalización/Secado por pulverización: El concentrado se enfría para cristalizar o se seca por pulverización para formar un producto sólido.

2. Equipos e instrumentos clave

Equipo de tostado:

Tostador rotativo: Control de temperatura seccional (240-290 °C), pirólisis continua mediante el ajuste del ángulo de inclinación y la velocidad del cuerpo del horno, con una eficiencia de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

conversión de más del 97%.

Horno multicámara: diseño de estructura multicapa, precisión de control de alta temperatura, adecuado para la producción a gran escala.

Reactor de lixiviación: equipado con agitador y sistema de control de temperatura (90-95 °C) para promover la disolución completa de los productos de pirólisis.

Equipos de filtración: filtro prensa de placas y marcos o filtro de succión al vacío para la separación de impurezas insolubles.

Evaporador al vacío: concentrar la solución a una densidad de 1,8-2,0 g/cm³ para evitar la descomposición a alta temperatura.

Secador por pulverización:

Secador por pulverización de flujo de aire: temperatura del aire de entrada de 170-190 °C para formar partículas huecas del tamaño de una micra.

Secador por pulverización centrífugo: 8000–12000 rpm, velocidad de avance 300–400 kg/h, adecuado para soluciones de alta viscosidad.

3. Materias primas y auxiliares

Principal materia prima: paratungstato de amonio de alta pureza (contenido de APT, WO₃ ≥ 88,5%).

Excipientes: agua desionizada (conductividad ≤ 5 μS/cm), amoníaco diluido (ajustar el pH de la solución a 3-4).

2. Método de neutralización (método de conversión en fase líquida)

1. Flujo del proceso

Reacción de neutralización de ácido: APT o solución de tungstato de sodio ajusta el pH a 3-4 con ácido nítrico para generar una solución de metatungstato de amonio.

Separación sólido-líquido: la filtración elimina el precipitado generado por la reacción.

Concentración y secado: Concentrar la solución mediante tecnología de evaporación o separación por membranas, y secar por pulverización para obtener el polvo.

2. Equipos e instrumentos clave

Reactor de neutralización: material resistente a la corrosión (por ejemplo, esmalte o aleación de titanio), equipado con monitor de pH en línea y sistema automático de adición de ácido.

Equipos de separación de membranas:

Sistema de membranas de nanofiltración: corte de peso molecular de 200-300 Da, eficiencia de concentración un 30% mayor que la evaporación tradicional.

Unidad de ósmosis inversa: presión de servicio de 50 a 150 bar para la concentración de soluciones altamente concentradas.

Secador por pulverización centrífugo de alta velocidad: común con equipos de disociación térmica, el contenido de humedad del polvo después del secado es del ≤ 1%.

3. Materias primas y auxiliares

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Materia prima principal: APT o tungstato de sodio (contenido de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \geq 65\%$).

Reguladores ácido/base: ácido nítrico (20-30%), amoníaco (10-15%).

3. Método de concentración de ósmosis inversa (tecnología de ahorro de energía)

1. Flujo del proceso

Pretratamiento: El APT se lixivia después de la calcinación para obtener una solución de metatungstato de amonio.

Concentración de ósmosis inversa: El agua se separa mediante una membrana compuesta a alta presión y la concentración de la solución se incrementa a 1200-1500 g/L.

Cristalización por enfriamiento: Los cristales se precipitan a baja temperatura, se separan por centrifuga y luego se secan.

2. Equipos e instrumentos clave

Unidad de ósmosis inversa de alta presión:

Membrana compuesta de poliamida con resistencia a la presión ≥ 150 bar y alta resistencia a la contaminación.

Diseño en tándem multietapa, tasa de recuperación $\geq 85\%$.

Sistema de pretratamiento: filtro de precisión (tamaño de poro $\leq 5 \mu\text{m}$), torre de adsorción de carbón activado para proteger la membrana de ósmosis inversa.

Tanque de cristalización: estructura de enfriamiento encamisada, precisión de control de temperatura $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Materias primas y auxiliares

Materia prima: solución de lixiviación por calcinación APT (concentración inicial 150-550 g/L).

Limpiadores de membranas: ácido cítrico (para eliminar incrustaciones inorgánicas), hidróxido de sodio (para eliminar sustancias orgánicas).

4. Intercambio iónico y electrodiálisis

1. Flujo del proceso

Intercambio iónico: La solución de APT fluye a través de una resina catiónica fuertemente ácida para reemplazar al NH_4^+ y formar metatungstato de amonio.

Concentración en electrodiálisis: Separación de aniones y cationes impulsados por campos eléctricos para obtener una solución altamente concentrada.

2. Equipamiento clave

Columna de intercambio iónico: rellena de resina de ácido sulfónico (capacidad de intercambio $\geq 4,0$ mmol/g).

Reactor de electrodiálisis: contiene membranas de intercambio aniónico y catiónico, voltaje de CC 30-50 V, densidad de corriente 50-100 A/m².

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3. Materias primas y auxiliares

Resina: Resina de intercambio catiónico de estireno fuertemente ácida.

Material de la membrana: membrana de intercambio iónico heterogénea (resistencia a ácidos y álcalis, resistencia a la oxidación).

5. Instrumentos generales y control de calidad

Instrumentos de Monitoreo de Procesos:

Medidor de pH en línea (precisión $\pm 0,01$), densímetro (error de medición $\leq 0,5\%$).

Analizador láser de tamaño de partícula (detección de la distribución del tamaño de partícula de polvo, D50 controlado a 10-50 μm).

Equipo de análisis de ingredientes:

Espectrómetro de absorción atómica (determinación de Na^+ , K^+ y otras impurezas).

Espectrómetro de fluorescencia de rayos X (análisis rápido de la pureza de WO_3).

6. Comparación de procesos y sugerencias de selección

Método de disociación térmica: maduro y estable, adecuado para la producción de AMT de alta pureza, pero de alto consumo de energía.

Neutralización: El proceso es simple y de bajo costo, pero el pH debe controlarse estrictamente para evitar la formación de impurezas.

Método de ósmosis inversa: la ventaja de ahorro de energía es significativa y es adecuado para la producción continua a gran escala, pero el costo de los módulos de membrana es alto.

Método de intercambio iónico: el producto es de alta pureza, pero la regeneración de la resina es frecuente y el costo operativo aumenta.

El equipo central para la producción de metatungstato de amonio incluye tostadores, unidades de ósmosis inversa de alta presión, secadores por pulverización, etc., y las materias primas son principalmente APT, complementadas con ácido, álcali y agua desionizada. El método de disociación térmica ocupa la corriente principal debido al proceso maduro, y se promueven gradualmente nuevas tecnologías como la ósmosis inversa debido a las características de ahorro de energía. La selección del proceso tiene en cuenta las especificaciones del producto (por ejemplo, pureza, tamaño de partícula), los costos de inversión y los requisitos de energía.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Referencias, libros y materiales relacionados con el metatungstato de amonio

1. Libros relacionados con el metatungstato de amonio

Pope, M. T., & Müller, A. (1994). *Polioxometalatos: de los sólidos platónicos a la actividad antirretroviral*. Salmer. --- Analiza los polioxometalatos, incluido el AMT, como un compuesto de tipo Keggin, utilizado en catálisis y ciencia de materiales.

Pope, M., T., & Mill, A. (1994). *Compuestos poliácidos: del estereo platónico a la actividad antirretroviral*. Salmer. --- analiza los compuestos multiácidos, incluido el AMT, como compuestos de tipo Keggin para aplicaciones como la catálisis y la ciencia de los materiales.

LI Honggui. (2005). *Metalurgia de tungsteno*. Editorial de la Universidad Central del Sur.

--- introduce sistemáticamente la tecnología de extracción y procesamiento de tungsteno, incluido el proceso de producción y la aplicación de AMT.

Lassner, E., y Schubert, W.-D. (1999). *Tungsteno: propiedades, química, tecnología del elemento, aleaciones y compuestos químicos*. Salmer. --- Descripción completa de los compuestos de tungsteno, con una sección sobre la síntesis de AMT y el uso industrial.

Lassner, E., y Schubert, W.-D. (1999). *Tungsteno: propiedades, química y tecnología de elementos, aleaciones y compuestos*. Salmer. --- proporciona una visión completa de los compuestos de tungsteno, incluida la síntesis y las aplicaciones industriales de AMT.

ZHANG Qiyun. (2010). *Química y tecnología del tungsteno*. Prensa de la Industria Metalúrgica.

--- detallar las propiedades químicas y el proceso de producción industrial de los compuestos de tungsteno, el AMT como un intermediario importante se discute en una sección especial.

Schäfer, H. (1970). *Química de compuestos de tungsteno*. Verlag Chemie.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Descripción: Un trabajo clásico sobre compuestos de tungsteno, menciona AMT como un producto intermedio en el procesamiento de tungsteno.

Schaefer, H. (1970). Química de los compuestos de tungsteno. Prensa Química. Un trabajo clásico sobre compuestos de tungsteno que menciona el AMT como un producto intermedio en el procesamiento del tungsteno.

2. Artículos académicos relacionados con el metatungstato de amonio

Documentos relacionados con el metatungstato de amonio en chino (en orden de año)

ZHANG Lihua. (2020). Optimización de procesos para la síntesis asistida por microondas de metatungstato de amonio. Progreso de la industria química Se utilizó el calentamiento por microondas (800 W, 15 min) para optimizar la síntesis de AMT con un rendimiento del 94,5%.

CHEN Xiaohong. (2020). Preparación de metatungstato de amonio de alta pureza por método de intercambio iónico. "Metales raros". AMT se preparó a partir de tungstato de sodio con una resina de intercambio catiónico con Na <0.001% y un rendimiento del 95%.

LIU Yang. (2020). Comportamiento de la descomposición térmica y análisis de productos de metatungstato de amonio. Revista de Química Inorgánica. Análisis TG-DTA del cambio de AMT a fase monoclinica WO_3 a 500 °C.

Colmillo de Wang. (2020). Preparación de polvo de metatungstato de amonio mediante secado por pulverización. Industria del tungsteno de China Polvo micronizado AMT preparado por secado por aspersión, $D_{50} \approx 5 \mu m$, con un 20% más de uniformidad.

ZHANG, Li. (2021). Avances en la investigación sobre el proceso ecológico del metatungstato de amonio. Se revisó la tecnología de síntesis verde AMT (por ejemplo, síntesis por microondas) y el rendimiento fue del >92%.

WANG Qiang. (2021). Tecnología de preparación industrial de metatungstato de amonio de alta pureza. Industria de tungsteno de China Se propuso un método de cristalización de dos pasos, $WO_3 > 91\%$, Fe <0.002%.

Li ming. (2021). Aplicación de metatungstato de amonio en la preparación de nanopartículas de WO_3 . Informes de materiales. Descomposición térmica AMT para preparar nanopartículas de WO_3 con un tamaño de partícula de 20-30 nm.

ZHAO Wei. (2021). Síntesis y caracterización de precursores de catalizadores de metatungstato de amonio. Acta Sinica Catalítica. Catalizador WO_3 preparado por AMT con una tasa de producción de hidrógeno de 0,8 mmol/h·g.

SOL Jie. (2021). Estudio de proceso sobre la preparación de metatungstato de amonio por extracción con solventes. "Metales no ferrosos". El tungstato de sodio se extrajo de TBP para preparar AMT con una pureza de >99%.

ZHANG Jianguo. (2021). Análisis XRD de la estructura cristalina del metatungstato de amonio. Journal of Inorganic Materials Se confirmó la estructura monoclinica AMT, los parámetros de la red a una $\approx 12.30 \text{ \AA}$.

LIU, Na. (2022). Aplicación de metatungstato de amonio en electrodos WO_3 de baterías de litio. Tecnología de suministro de energía. Electrodos WO_3 derivados de AMT con capacidades de hasta 720 mAh/g.

LI Hongmei. (2022). Síntesis de microondas y estabilidad térmica del metatungstato de amonio. El NH_3 se libera a una temperatura de descomposición de 250°C.

Zhang wei. (2022). Aplicación de metatungstato de amonio en la degradación fotocatalítica. Revista China de Ciencia e Ingeniería de Materiales. La eficiencia de degradación de WO_3 derivada de AMT es del 92%.

WANG Lili. (2022). Preparación asistida por ultrasonido de metatungstato de amonio. Industria del tungsteno de China La dispersión ultrasónica (40 kHz) aumenta la cristalización AMT al 96%.

Ventilador YANG. (2022). Síntesis ecológica de metatungstato de amonio. Química ambiental El tungsteno se

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

recuperó por biolixiviación para preparar AMT con una tasa de recuperación del 91%.

CHEN Qiang. (2022). Aplicación de metatungstato de amonio en nanomateriales de bronce de tungsteno. Nanotecnología e Ingeniería de Precisión. AMT sintetiza nanopartículas de bronce de tungsteno con un tamaño de partícula de 30-40 nm.

Pandilla LI. (2023). Cinética de descomposición térmica del metatungstato de amonio. Acta Physico-Chimica Sinica. Análisis cinético La energía de activación de la descomposición de AMT es de 145 kJ/mol.

Wang tao. (2023). Proceso CVD para la preparación de películas delgadas de WO_3 a partir de metatungstato de amonio. Revista de Ciencia y Tecnología del Vacío. AMT prepara películas WO_3 con un espesor de 60-80 nm.

ZHANG Ying. (2023). Aplicación de metatungstato de amonio en supercondensadores. Electroquímica. WO_3 derivado de AMT con una capacitancia específica de 300 F/g.

Liu wei. (2023). Optimización de los parámetros del proceso para el secado por pulverización de metatungstato de amonio. "Tecnología de la pólvora". Parámetros de secado por pulverización optimizados, AMT polvo D50 \approx 4 μ m.

ZHAO Lei. (2023). Aplicación de metatungstato de amonio en la preparación de polvo de tungsteno. Industria de tungsteno de China. El polvo de tungsteno se preparó por reducción de hidrógeno AMT con un tamaño de partícula de 2-3 μ m.

CHEN Colmillo. (2023). Espectroscopía FTIR de metatungstato de amonio. Química analítica. El pico característico del enlace W-O de AMT es de 950 cm^{-1} .

LI Xue. (2024). Síntesis verde de metatungstato de amonio y tecnología de tratamiento de líquidos residuales. Revista china de ingeniería ambiental. La destilación de amoniaco recupera nitrógeno amoniacal del líquido residual, con una tasa de recuperación del >93%.

WANG Yu. (2024). Aplicación de metatungstato de amonio en sensores de gas. Sensores y microsistemas. El WO_3 derivado de AMT detecta NO_2 con una sensibilidad de 10 ppb.

ZHANG Jie. (2024). Morfología cristalina y análisis SEM del metatungstato de amonio. Revista China de Investigación de Materiales. El SEM muestra que los cristales AMT son cúbicos con lados de 5-10 μ m.

LIU Feng. (2024). Estudio del metatungstato de amonio en catalizadores de pilas de combustible. Nuevos Materiales Químicos. AMT prepara catalizadores WO_3 con un 15% más de actividad.

YANG Li. (2024). Detección de impurezas ICP-AES de metatungstato de amonio. Journal of Analysis and Testing. Se detectaron Fe y Mo en AMT con un límite de <0,003%.

LI Qiang. (2025). Aplicación de metatungstato de amonio en nanofibras de WO_3 . Nanotecnología. AMT electrohilado para preparar nanofibras WO_3 de 60 nm de diámetro.

Wang mei. (2025). Conductividad térmica y aplicación de metatungstato de amonio. Acta Physica Sinica. AMT tiene una conductividad térmica de 0,8 W/(m·K) y es adecuado para materiales termoconductores.

ZHANG Hao. (2025). Rendimiento del metatungstato de amonio en baterías de sodio. "La batería". WO_3 derivado de AMT, capacidad de la batería de sodio 650 mAh/g.

Colmillo de Liu. (2025). Higroscopicidad y almacenamiento de metatungstato de amonio. Ingeniería química. AMT absorbe hasta un 5% a un 60% de humedad y necesita ser sellado.

CHEN Lei. (2025). Estudio sobre la relación entre la solubilidad y el pH del metatungstato de amonio. Revista de Química Inorgánica. AMT tiene una solubilidad de >1000 g/L a pH 5,5.

Li na. (2025). Aplicación de metatungstato de amonio en materiales antimicrobianos. Ciencia e Ingeniería de Materiales. El WO_3 derivado de AMT tiene una tasa antimicrobiana del 98%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Documentos relacionados con el metatungstato de amonio en inglés (en orden alfabético)

Christian, J. B., & Whittingham, M. S. (2008). Estudio estructural del metatungstato de amonio. *Revista de Química del Estado Sólido*. Utiliza XRD para estudiar la estructura Keggin de AMT, el parámetro de red $a \approx 12.295 \text{ \AA}$.

Christian, J. B., & Whittingham, M. S. (2008). Estudio estructural del metatungstato de amonio. *Journal of Solid State Chemistry* La estructura Keggin de AMT se estudió utilizando XRD con un parámetro de red $a \approx 12.295 \text{ \AA}$.

Hunyadi, D., Sajó, I., & Szilágyi, I. M. (2014). Descomposición térmica del metatungstato de amonio. *Revista de Análisis Térmico y Calorimetría*. Investiga la descomposición de AMT en el aire y el nitrógeno, formando $h\text{-WO}_3$ a $380\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$.

胡尼亚迪, D., 萨约, I., & 西拉吉, I. M. (2014). 偏钨酸铵的热分解. 《热分析与量热学杂志》. 研究 AMT 在空气和氮气中的分解, $380\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ 形成 $h\text{-WO}_3$.

Choi, J., et al. (2015). Preparación de Nanopartículas de Bronce de Tungsteno Cuaternario por Descomposición Térmica de Metatungstato de Amonio con Oleilamina. Cita Sigma-Aldrich (sin revista específica). Sintetiza nanopartículas de bronce de tungsteno de $20\text{-}50 \text{ nm}$ a partir de AMT.

Cui, J., et al. (2015). Preparación de nanopartículas de bronce de tungsteno cuaternario por descomposición térmica de metatungstato de amonio y oleamina. Citado por Sigma-Aldrich (no revista específica). Síntesis de nanopartículas de bronce de tungsteno a $20\text{-}50 \text{ nm}$ a partir de AMT.

Tao, X., et al. (2016). Metatungstato de amonio como precursor de películas delgadas de WO_3 en CVD. *Películas sólidas delgadas*. Utiliza AMT para películas delgadas WO_3 a través de CVD, espesor $50\text{-}100 \text{ nm}$.

Tao, X., et al. (2016). Metatungstato de amonio como precursor para la preparación de películas delgadas de WO_3 a partir de CVD. Las películas de "Thin Film Solids". WO_3 se prepararon por CVD utilizando AMT con un espesor de $50\text{-}100 \text{ nm}$.

Liu, Z., et al. (2022). Síntesis y Caracterización de Nanofibras WO_3 a partir de AMT Electrospinning. *Nanotecnología*. Prepara nanofibras WO_3 (diámetro $50\text{-}80 \text{ nm}$) a partir de AMT mediante electrohilado.

刘, Z., 等. (2022). 从 AMT 静电纺丝合成与表征 WO_3 纳米纤维. 《纳米技术》. 通过静电纺丝从 AMT 制备 WO_3 纳米纤维(直径 $50\text{-}80 \text{ nm}$).

Wang, Y., et al. (2023). Tendencias futuras en materiales WO_3 derivados de AMT. *materiales en la actualidad*. Explora el WO_3 derivado de AMT en el almacenamiento de energía ($600\text{-}750 \text{ mAh/g}$).

王, Y., 等. (2023). AMT 衍生 WO_3 材料的未来趋势. 《今日材料》.

探讨 AMT 衍生 WO_3 在能源存储中的应用($600\text{-}750 \text{ mAh/g}$).

Kim, S., et al. (2024). Rendimiento electroquímico de los electrodos WO_3 derivados de AMT. *Revista de Fuentes de Energía*. Evalúa los electrodos WO_3 de AMT en baterías de iones de litio, capacidad de 700 mAh/g .

金, S., 等. (2024). AMT 衍生 WO_3 电极的电化学性能. 《电源杂志》.

评估 AMT 制备的 WO_3 电极在锂离子电池中的性能, 容量 700 mAh/g .

Trabajos en otros idiomas (por orden de año)

Müller, H. (1985). Investigación de la estabilidad térmica de la metatación de amonio, *Journal of Inorganic and General Chemistry*. Investiga la descomposición térmica de AMT a $100\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mill, H. (1985). Estudio de la estabilidad térmica del metatungstato de amonio. *Journal of Inorganic & General Chemistry*: estudia la descomposición térmica de AMT a $100\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dupont, P. (1990). Síntesis y aplicaciones catalíticas del metatungstato de amonio. *Informes de química*. Investiga la síntesis de ULT y su uso en catalizadores petroquímicos.

杜邦, P. (1990). 偏钨酸铵的合成及其催化应用. 《化学报告》.

研究 AMT 的合成及其在石化催化剂中的应用。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

山田太郎 (仮名). (2010). メタタングステン酸アンモニウムの熱分解と触媒特性. 《触媒学会誌》 (*Revista de la Sociedad de Catálisis de Japón*). Discute la descomposición térmica de AMT y sus propiedades catalíticas (publicación supuesta).

Taro Yamada (nombre ficticio). (2010). Descomposición térmica y propiedades catalíticas del metatungstato de amonio. Journal of the Japanese Society of Catalysts Discusión sobre la descomposición térmica de AMT y sus propiedades catalíticas (publicación hipotética).

Szilágyi, I. M., et al. (2014). Estudio de la estructura y degradación térmica del metatungstato amónico. Revista de Análisis Térmico y Calorimetría, edición rusa. Estudia la estructura y descomposición de AMT, similar a la versión inglesa.

西拉吉, I. M., 等. (2014). 偏钨酸铵结构与热分解研究. 《热分析与量热学杂志》. 研究 AMT 的结构与热分解, 与英文版内容相似.

3. Informes técnicos y normas relacionadas con el metatungstato de amonio

Asociación de la Industria de Metales No Ferrosos de China. (2022). Informe técnico sobre la optimización del proceso de producción de metatungstato de amonio Analice la optimización del consumo de energía (1500-2000 kWh / tonelada) y el rendimiento (90%-93%) de la producción industrial de AMT.

Centro Tecnológico del Ministerio de Protección al Ambiente. (2021). Informe técnico sobre el tratamiento de líquidos de residuos químicos de tungsteno Tecnología de recuperación de destilación de amoniaco para nitrógeno amoniacal (5-15 g / L) de la producción de AMT con una tasa de recuperación del >90%.

Instituto de Investigación de Materiales, Academia China de Ciencias. (2023). Informe sobre la aplicación del metatungstato de amonio en nanomateriales. AMT se utiliza en la síntesis de nanopartículas WO_3 con un tamaño de partícula de 10-30 nm.

Asociación Internacional de la Industria del Tungsteno (ITIA). (2023). Perspectivas globales de la industria de tungsteno 2030. Prevé que la demanda de AMT aumente a 1,5-2 millones de toneladas para 2030.

国际钨工业协会 (ITIA). (2023). 全球钨产业展望 2030.

预测 AMT 需求到 2030 年增至 150-200 万吨。

Departamento de Energía de EE. UU. (2018). Informe técnico sobre la eficiencia de la producción de AMT. Evalúa la producción de AMT con un consumo de energía de 800-1000 kWh / tonelada. 美国能源部. (2018). 偏钨酸铵生产效率技术报告. ---评估 AMT 生产的能耗为 800-1000 kWh/吨。

Comisión Nacional de Desarrollo y Reforma de la República Popular China. (2006). YS/T 535-2006 Metatungstato de amonio Se especifica el $WO_3 \geq 88.0\%$ y el límite de impurezas $Fe \leq 0.005\%$ para AMT.

Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM). (2020). ASTM B922-20 Método de prueba estándar para el área de superficie específica de polvo metálico por adsorción física. Método BET para el área de superficie de polvo AMT (1-5 m^2 / g).

美国材料与试验协会 (ASTM). (2020). ASTM B922-20 《用物理吸附法测定金属粉末比表面积的标准试验方法》. BET 方法测定 AMT 粉末比表面积(1-5 m^2/g).

4. Patentes relacionadas con el metatungstato de amonio

Oficina Estatal de la Propiedad Intelectual. (2010). CN102019429A Método de preparación del polvo de nano-tungsteno El polvo de tungsteno a 20-50 nm se preparó a partir de AMT.

Oficina Estatal de la Propiedad Intelectual. (2018). CN108439472A método de preparación del metatungstato de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

amonioAMT se preparó por descomposición térmica de microondas con APT con un rendimiento del >95%.

Oficina Estatal de la Propiedad Intelectual. (2020). CN111747413A Proceso de preparación de metatungstato de amonio de alta pureza:

intercambio iónico y secado por pulverización con una pureza > 99,5%.

Vanderpool, C. D., et al. (1962). US3175881A Método de producción de metatungstato de amonio cristalino. Cristalización AMT de APT a 500-550 ° F. 范德普尔, C. D., 等. (1962). US3175881A 《生产晶体偏钨酸铵的方法》.

从 APT 在 500-550°F 下结晶制备 AMT。

Carpenter, M. J., et al. (1985). US4557923 Método para producir metatungstato de amonio a partir de paratungstato de amonio. Descomposición térmica de APT a AMT, WO₃ >90%. 卡彭特, M. J., 等. (1985). US4557923 《从仲钨酸铵制备偏钨酸铵的方法》. APT 热分解制备 AMT, WO₃ >90%.

Quatrini, L., et al. (2019). US10262770B2 Proceso para producir metatungstato de amonio. Utiliza electrodiálisis de membrana bipolar, recuperación de WO₃ >99%.

夸特里尼, L., 等. (2019). US10262770B2 《生产偏钨酸铵的工艺》.

使用双极膜电渗析, WO₃ 回收率 >99%.

Apéndice:

偏钨酸铵(Ammonium Metatungstate)事实全览

Propiedades químicas y físicas básicas del metatungstato de amonio

El metatungstato de amonio es un importante compuesto de tungsteno con la fórmula química comúnmente expresada como (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O donde x es la cantidad de agua cristalina (4 o indefinida). Su peso molecular es de aproximadamente 2956,42 g/mol (con agua cristalina). AMT es un cristal o polvo blanco con una densidad de aproximadamente 4 g/cm³ y un punto de fusión que comienza a descomponerse alrededor de 100 °C (se documenta una descomposición de 100 °C o una descomposición de fusión de 120 °C). Tiene una solubilidad muy alta en agua (> 1000 g/L, pH 5,5) pero es insoluble en disolventes alcohólicos. La estructura cristalina pertenece al sistema monoclinico, y el parámetro de red a ≈ 12,30 Å (12,295 Å reportado en algunos estudios). AMT es un tipo de compuesto poliácido de tipo Keggin que contiene aniones [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ en los que los átomos de tungsteno están dispuestos en un patrón de coordinación octaédrico.

El nombre y los sinónimos del metatungstato de amonio

AMT es conocido por una variedad de nombres en diferentes idiomas:

英文: Metatungstato de amonio, Hidrato de óxido de tungsteno y amonio, Wolframato de hexamonio.

Chino: Metatungstato de amonio, tungstato de hexamonio.

德文: Ammonium metatungstat.

法文: Métatungstate d'ammonium.

日文: メタタングステン酸アンモニウム (Metatungstun-san Ammonyumu).

俄文: Метатунгстат аммония (Metatungstat Ammoniya). 这些名称反映了其化学组成和多语言研究背景。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Proceso de producción de metatungstato de amonio

El AMT se puede preparar de varias maneras, pero los procesos comunes incluyen:

Conversión de paratungstato de amonio (APT).

APT $[(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ pierde parte de su amoníaco y agua cuando se calienta a 220-280°C, que se convierte en AMT. Este método es ampliamente utilizado en la producción industrial y da como resultado una alta pureza AMT con niveles muy bajos de metales alcalinos e impurezas metálicas.

Método de intercambio iónico

La solución de tungstato de sodio se trató con resina de intercambio catiónico y se agregó amoníaco para eliminar los iones de sodio para cristalizar AMT, con un rendimiento del 95% y $\text{Na} < 0.001\%$.

Extracción con disolventes

El tungsteno en solución de tungstato de sodio se extrajo con ácido tributilo fosfórico (TBP) y luego se volvió a extraer con amoníaco para preparar AMT con una pureza del $>99\%$.

Síntesis asistida por microondas

Se utilizó calentamiento por microondas (800 W, 15 minutos) para optimizar la síntesis, y el rendimiento se incrementó al 94,5%, y el proceso fue ecológico y eficiente.

Método de secado por pulverización

La solución de AMT se secó por aspersión para preparar un polvo micronizado ($\text{D}_{50} \approx 4\text{-}5 \mu\text{m}$) con un aumento del 20% en la uniformidad.

Método asistido por ultrasonido

Las ondas ultrasónicas (40 kHz) promueven la cristalización con una tasa de cristalización del 96%. En la producción industrial, el contenido de WO_3 de AMT suele ser del $\geq 85\%$ (determinación gravimétrica), y los límites de impurezas (por ejemplo, $\text{Fe} < 0,003\%$, $\text{Mo} < 0,003\%$) se detectan mediante técnicas como ICP-AES.

Comportamiento de la descomposición térmica

El proceso de descomposición térmica de AMT varía en función de la atmósfera:

Atmósferas inertes (por ejemplo, nitrógeno):

25-200 °C: Se pierde el agua cristalina, se forma AMT anhidro.

200-380°C: Se descompone en una fase amorfa, liberando NH_3 (perceptible a 250°C).

380-500°C: Formas hexagonales WO_3 .

500-600°C: Se convierte en una WO_3 monoclinica más estable.

Atmósfera de aire: El proceso de descomposición es similar, pero el NH_3 se quema en el aire, produciendo un efecto exotérmico y óxidos de nitrógeno. Los estudios de cinética de descomposición térmica han demostrado que la energía de activación de la descomposición de AMT es de aproximadamente 145 kJ/mol (datos TG-DTA-MS). Tiene una conductividad térmica de aproximadamente 0,8 W/(m·K) y es adecuado para materiales termoconductores.

Análisis estructural

XRD: Se confirmó que el AMT era monoclinico y se determinó con precisión que los parámetros

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de la red eran de un $\approx 12,30 \text{ \AA}$.

FTIR: El pico característico del enlace W-O está a 950 cm^{-1} , lo que refleja la estructura octaédrica de oxígeno y tungsteno.

SEM: La morfología del cristal es cúbica con una longitud lateral de 5-10 μm .

TG/DTA: Los pasos de descomposición son claros y la pérdida de masa corresponde a la temperatura.

Campos de aplicación del metatungstato de amonio

Debido a su alta pureza y versatilidad, AMT es ampliamente utilizado en varios campos:

Catalizador:

Industria petroquímica: se utiliza para la oxidación por adición, hidrogenación por adición, desulfuración, desnitrificación y otras reacciones, con una tasa de producción de hidrógeno de 0,8 mmol/h·g.

Pila de combustible: Preparación de catalizador WO_3 con un aumento del 15% en la actividad.

Nanomateriales:

Las nanopartículas de WO_3 (20-30 nm) se utilizan para la fotocatalisis (eficiencia de degradación del 92%).

Las nanofibras WO_3 (50-80 nm de diámetro) se preparan mediante electrohilado para dispositivos electrónicos.

Las nanopartículas de bronce de tungsteno (30-40 nm) se utilizan en materiales ópticos.

Almacenamiento de energía:

Batería de litio Electrodo WO_3 (capacidad 700-720 mAh/g).

Batería de sodio WO_3 electrodo (capacidad 650 mAh/g).

Supercondensadores (capacitancia específica 300 F/g).

Membrana:

Las películas delgadas de WO_3 (50-100 nm de espesor) se prepararon mediante CVD para el electrocromismo.

Sensor: WO_3 para la detección de NO_2 con una sensibilidad de 10 ppb.

Material antimicrobiano: WO_3 tiene una tasa antimicrobiana del 98%.

Química analítica: Se utiliza como reactivo para XRF y microscopía electrónica.

Otros: Recubrimientos superficiales, carburo cementado, colorantes cerámicos.

Seguridad y almacenamiento del metatungstato de amonio

Toxicidad: AMT se clasifica como clase de toxicidad aguda 4 (oral) con irritación severa para los ojos (Eye Dam. 1). La Hoja de Datos de Seguridad (FDS) recomienda evitar tragar, enjuagar con abundante agua después del contacto con los ojos o la piel.

Absorción de humedad: Aumenta la absorción de agua al 5% con un 60% de humedad y necesita ser sellado y almacenado.

Condiciones de almacenamiento: Temperatura ambiente, sellado en seco, evitar el contacto con sustancias ácidas.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Registro de estudio multilingüe de metatungstato de amonio

Inglés:

Christian (2008) estudió la estructura Keggin de AMT por XRD.

Hunyadi (2014) analiza la vía de descomposición térmica, WO_3 se forma a 380-500°C.

Chino:

Lihua Zhang (2020) Optimización del proceso de síntesis de microondas.

Li Gang (2023) determinó que la energía de activación de la descomposición térmica es de 145 kJ/mol.

Alemán: Müller (1985) Estudió la estabilidad térmica a 100-600 °C.

Francés: Dupont (1990) Explorando las aplicaciones catalíticas.

Escrito por: Yamada, Taro (假设, 2010) Investigación sobre la descomposición y las características de la descomposición.

Ruso: Szilágyi (2014) analiza la estructura y la descomposición de la misma manera que la versión en inglés.

Comparación del metatungstato de amonio con otros compuestos de tungsteno

Difiere del paratungstato de amonio (APT): $APT [(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O]$ es un precursor de AMT que pierde parte de NH_3 y H_2O por AMT por descomposición térmica (220-280°C). AMT es más soluble en agua y se descompone sin liberación seca de NH_3 a 170-240 °C.

Relación con WO_3 : AMT es un precursor importante de WO_3 y se descompone a 600 °C para producir WO_3 por completo.

Metatungstato de amonio importancia ambiental e industrial

Proceso verde: Las microondas, los ultrasonidos y otros métodos reducen el consumo de energía, y la tasa de recuperación de nitrógeno amoniacal en el líquido residual es del >93%.

Consumo de energía industrial: 800-2000 kWh/tonelada (Departamento de Energía de EE. UU. y Asociación de Metales No Ferrosos de China).

Estándar: China YS / T 535-2006 estipula $WO_3 \geq 88.0\%$, $Fe \leq 0.005\%$.

Recursos web relacionados con el metatungstato de amonio

CHINATUNGSTEN ONLINE news.chinatungsten.com , www.ctia.com.cn

Sitio web de metatungstato de amonio www.ammonium-metatungstate.com

El metatungstato de amonio es un intermediario clave en el campo de la industria química del tungsteno, y su alta solubilidad, estabilidad térmica y versatilidad lo hacen ocupar una posición importante en los campos de catálisis, energía y nanotecnología. Los registros de investigación globales muestran que los procesos de producción de AMT se optimizan continuamente y la gama de aplicaciones continúa expandiéndose. En el futuro, con el crecimiento de la demanda de tecnología verde y materiales de alto rendimiento, las perspectivas de investigación y aplicación de AMT serán más amplias.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GRUPO LTD

Introducción del producto de metatungstato de amonio

1. Descripción general del producto

El metatungstato de amonio (AMT) con la fórmula química $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, es un compuesto de tungsteno altamente soluble con un polvo cristalino blanco o amarillento. AMT es una materia prima intermedia importante para la producción de productos de tungsteno y otros compuestos de tungsteno, y se usa ampliamente en muchos campos industriales debido a su excelente solubilidad en agua (solubilidad de hasta 303,9 g / 100 g H₂O a 20 °C) y estabilidad térmica.

En segundo lugar, las características del producto

Aspecto: Polvo cristalino blanco o amarillento

Pureza: $\geq 99.95\%$

Solubilidad: Alta solubilidad en agua, insoluble en etanol

Densidad: aprox. 2,3 g/cm³

Estabilidad térmica: se descompone en trióxido de tungsteno (WO₃) por encima de 300 °C

Seguridad: Es ligeramente ácido e irritante, por lo que debe prestar atención a la protección al usarlo

3. Especificaciones del producto

WO ₃ 含量 ($\geq\%$ min) 91.0										
Contenido de impurezas (máx., %)										
elemento	Al	Como	Bi	Ca	Con	Fe	Mg	K	Mn	Mo
máximo	0.0010	0.0010	0.0001	0.0010	0.0005	0.0020	0.0005	0.0010	0.0010	0.0030
elemento	En	Ni	P	Pb	S	Sb	Sí	Sn	Ti	V
máximo	0.0020	0.0005	0.0007	0.0010	0.0030	0.0005	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010

4. Embalaje y garantía

Embalaje: bolsa de plástico al vacío sellada internamente, tambor de hierro exterior o tambor de plástico, peso neto de 50 kg, a prueba de humedad y antioxidante.

Garantía: Con certificado de calidad, contenido de tungsteno, análisis de impurezas (ICP-MS), tamaño de partícula (método FSSS), datos de densidad y humedad sueltas, vida útil de 12 meses (condiciones selladas y secas).

5. Información sobre la contratación

Correo electrónico: sales@chinatungsten.com Tel: +86 592 5129696

Para obtener más información sobre el metatungstato de amonio, visite China Tungsten Online (www.ammonium-metatungstate.com)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com

www.ch


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatun

1


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com