

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

Метавольфрамат аммония (АМТ)

Физические и химические свойства, процессы и применение

CTIA GROUP LTD

Мировой лидер в области интеллектуального производства для вольфрамовой,
молибденовой и редкоземельной промышленности

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Знакомство с CTIA GROUP

CTIA GROUP LTD, дочерняя компания с независимой правосубъектностью, созданная компанией CHINATUNGSTEN ONLINE, занимается продвижением интеллектуального, интегрированного и гибкого проектирования и производства вольфрамовых и молибденовых материалов в эпоху промышленного интернета. CHINATUNGSTEN ONLINE, основанная в 1997 году с www.chinatungsten.com в качестве отправной точки — первый в Китае веб-сайт высшего уровня по вольфрамовым продуктам — является новаторской компанией электронной коммерции в стране, специализирующейся на вольфрамовой, молибденовой и редкоземельной промышленности. Опираясь на почти тридцатилетний опыт работы в области вольфрама и молибдена, CTIA GROUP наследует исключительные возможности своей материнской компании в области проектирования и производства, превосходные услуги и глобальную деловую репутацию, став поставщиком комплексных прикладных решений в области химических веществ вольфрама, металлов вольфрама, твердых сплавов, сплавов высокой плотности, молибдена и молибденовых сплавов.

За последние 30 лет CHINATUNGSTEN ONLINE создала более 200 многоязычных профессиональных веб-сайтов по вольфраму и молибдену, охватывающих более 20 языков, с более чем миллионом страниц новостей, цен и анализа рынка, связанных с вольфрамом, молибденом и редкоземельными элементами. С 2013 года официальный аккаунт WeChat «CHINATUNGSTEN ONLINE» опубликовал более 40 000 единиц информации, обслуживая почти 100 000 подписчиков и ежедневно предоставляя бесплатную информацию сотням тысяч профессионалов отрасли по всему миру. Благодаря совокупному количеству посещений веб-сайта и официального аккаунта, достигнутому миллиардов раз, компания стала признанным глобальным и авторитетным информационным центром для вольфрамовой, молибденовой и редкоземельной отраслей, предоставляющим 24/7 многоязычные новости, характеристики продукции, рыночные цены и услуги по рыночным тенденциям.

Опираясь на технологии и опыт CHINATUNGSTEN ONLINE, CTIA GROUP фокусируется на удовлетворении индивидуальных потребностей клиентов. Используя технологию искусственного интеллекта, она совместно с клиентами разрабатывает и производит вольфрамовые и молибденовые изделия с определенным химическим составом и физическими свойствами (такими как размер частиц, плотность, твердость, прочность, размеры и допуски). Она предлагает комплексные интегрированные услуги, начиная от вскрытия пресс-форм, пробного производства и заканчивая отделкой, упаковкой и логистикой. За последние 30 лет компания CHINATUNGSTEN ONLINE предоставила услуги по исследованиям и разработкам, проектированию и производству более 500 000 видов вольфрамовых и молибденовых изделий для более чем 130 000 клиентов по всему миру, заложив основу для индивидуального, гибкого и интеллектуального производства. Опираясь на эту основу, CTIA GROUP еще больше углубляет интеллектуальное производство и интегрированные инновации в области вольфрама и молибдена в эпоху промышленного интернета.

Д-р Ханн и его команда в CTIA GROUP, основываясь на своем более чем 30-летнем опыте работы в отрасли, также написали и обнародовали знания, технологии, цены на вольфрам и рыночные тенденции, связанные с вольфрамом, молибденом и редкоземельными элементами, свободно делясь ими с вольфрамовой промышленностью. Д-р Хан, обладая более чем 30-летним опытом работы с 1990-х годов в электронной коммерции и международной торговле вольфрамовыми и молибденовыми изделиями, а также в разработке и производстве цементированных карбидов и сплавов высокой плотности, является признанным экспертом в области вольфрама и молибдена как внутри страны, так и за рубежом. Придерживаясь принципа предоставления профессиональной и качественной информации отрасли, команда CTIA GROUP постоянно пишет технические исследовательские работы, статьи и отраслевые отчеты, основанные на производственной практике и потребностях клиентов на рынке, завоевав широкое признание в отрасли. Эти достижения обеспечивают надежную поддержку технологических инноваций, продвижения продукции и отраслевых обменов CTIA GROUP, что позволяет ей стать лидером в мировом производстве вольфрамовой и молибденовой продукции и информационных услугах.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Metavanadate of ammonia (AMT)

Physical and chemical properties, processes and applications

Catalog

Preface

Scientific significance and industrial value of ammonium metavanadate

Chapter 1 Introduction

- 1.1 Definition and overview of ammonium metavanadate
- 1.2 Position in the family of vanadium compounds
- 1.3 Historical development and research status
- 1.4 Prospects of industrial application

Chapter 2 Chemical and physical properties of ammonium metavanadate

- 2.1 Chemical composition and molecular structure of ammonium metavanadate
 - 2.1.1 Molecular formula and structural characteristics of ammonium metavanadate
 - 2.1.2 Analysis of crystalline structure of ammonium metavanadate (X-ray diffraction study)
- 2.2 Physical properties of ammonium metavanadate
 - 2.2.1 External appearance and morphology of ammonium metavanadate
 - 2.2.2 Solubility and stability of ammonium metavanadate

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 2.2.3 Термическая стабильность и свойства разложения метавольфрамата аммония
- 2.3 Химические свойства метавольфрамата аммония
 - 2.3.1 Реакция метавольфрамата аммония с кислотой и основанием
 - 2.3.2 Окислительно-восстановительные свойства метавольфрамата аммония
 - 2.3.3 Координационная химия метавольфрамата аммония
- 2.4 Сравнение метавольфрамата аммония и паравольфрамата аммония (APT).

Глава 3 Процесс получения метавольфрамата аммония

- 3.1 Сырье и прекурсоры
 - 3.1.1 Вольфрамовый концентрат
 - 3.1.2 Вольфрамовая кислота и вольфрамат натрия
- 3.2 Традиционный способ получения метавольфрамата аммония
 - 3.2.1 Подкисление
 - 3.2.2 Метод ионного обмена
- 3.3 Современная технология синтеза метавольфрамата аммония
 - 3.3.1 Экстракция растворителем
 - 3.3.2 Термическое разложение
 - 3.3.3 Микроволновый синтез
- 3.4 Оптимизация технологических параметров получения метавольфрамата аммония
 - 3.4.1 Контроль pH
 - 3.4.2 Влияние температуры и давления
 - 3.4.3 Регулирование процесса кристаллизации
- 3.5 Процесс промышленного производства метавольфрамата аммония
 - 3.5.1 Блок-схемы и оборудование
 - 3.5.2 Меры по удалению отходов и охране окружающей среды

Глава 4 Технология анализа и обнаружения метавольфрамата аммония

- 4.1 Анализ химического состава метавольфрамата аммония
 - 4.1.1 Определение содержания вольфрама (гравиметрическое, ICP-AES)
 - 4.1.2 Анализ примесей метавольфрамата аммония (Fe, Mo и др.)
- 4.2 Структурная характеристика метавольфрамата аммония
 - 4.2.1 Рентгеновская дифракция (XRD)
 - 4.2.2 Инфракрасная спектроскопия (ИК) и рамановская спектроскопия
 - 4.2.3 Термический анализ (TG-DSC)
- 4.3 Испытание физических свойств метавольфрамата аммония
 - 4.3.1 Размер и распределение частиц (лазерный анализ размеров частиц)
 - 4.3.2 Удельная площадь поверхности (метод BET)
- 4.4 Стандарты контроля качества метавольфрамата аммония
 - 4.4.1 Китайский стандарт (YS/T 535-2006)
 - 4.4.2 Сопоставление международных норм

Глава 5 Области применения метавольфрамата аммония

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.1 Катализаторная промышленность
 - 5.1.1 Применение в нефтехимической промышленности
 - 5.1.2 Катализатор охраны окружающей среды (денитрификация SCR)
- 5.2 Приготовление вольфрамовых изделий
 - 5.2.1 Вольфрамовый порошок и вольфрам высокой чистоты
 - 5.2.2 Сплавы и композиты на основе вольфрама
- 5.3 Функциональные материалы
 - 5.3.1 Электрохромные материалы
 - 5.3.2 Антипирены и наноматериалы
- 5.4 Другие области
 - 5.4.1 Биомедицинские приложения
 - 5.4.2 Хранение и преобразование энергии

Глава 6 Промышленное производство и технологические вызовы

- 6.1 Узкие места в крупносерийном производстве
 - 6.1.1 Контроль чистоты
 - 6.1.2 Стоимость и энергопотребление
- 6.2 Направления технического совершенствования
 - 6.2.1 Процесс зеленого синтеза
 - 6.2.2 Автоматизация и интеллектуальное производство
- 6.3 Безопасность и охрана окружающей среды
 - 6.3.1 Требования к безопасности в производственном процессе
 - 6.3.2 Очистка отходящих жидкостей и отходящих газов

Глава 7 Тематические исследования и практика

- 7.1 Кейсы промышленного производства
 - 7.1.1 Примеры приготовления АМТ высокой чистоты
 - 7.1.2 Случаи применения АМТ для катализаторов
- 7.2 Примеры лабораторного синтеза
 - 7.2.1 Маломасштабное экспериментальное проектирование
 - 7.2.2 Анализ и оптимизация данных
- 7.3 Анализ сбоев и решение
 - 7.3.1 Распространенные проблемы (плохая кристаллизация, чрезмерное содержание примесей)
 - 7.3.2 Стратегия урегулирования

Глава 8 Перспективы на будущее

- 8.1 Тенденции развития технологии метавольфрамата аммония
- 8.2 Потенциал новых областей применения
- 8.3 Процесс интернационализации и стандартизации
- 8.4 Предложения по направлениям исследований

Приложение

Приложение А: Технический паспорт химических свойств и физических свойств, связанных с метавольфрамом аммония

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Приложение Б: Блок-схема общих процессов приготовления

Приложение В: Стандартные операционные процедуры (СОП) для методов испытаний

Ссылки

Научные труды, патенты и технические отчеты

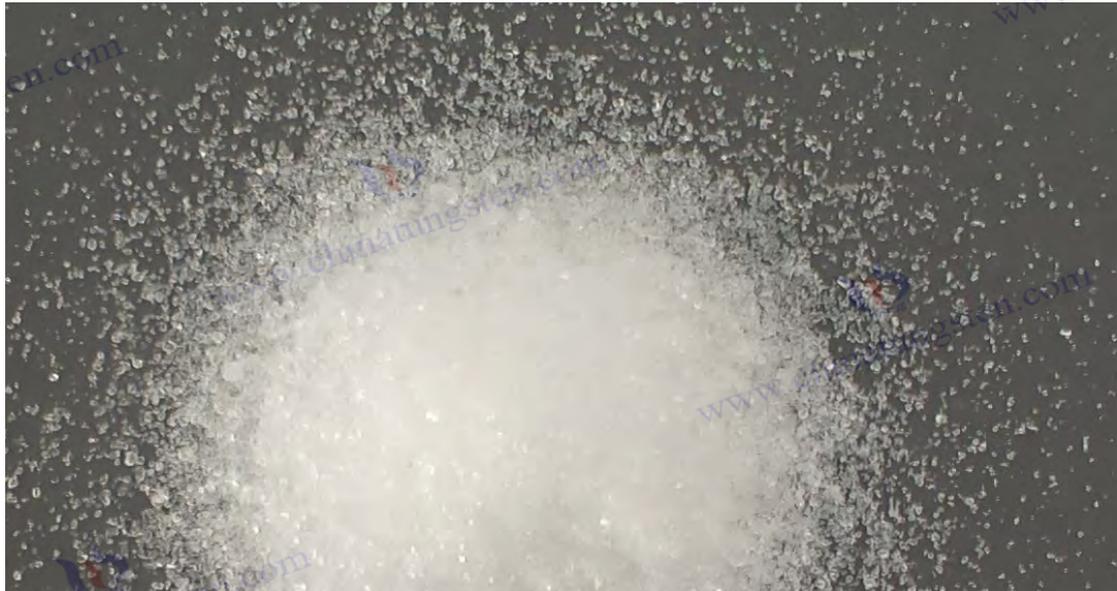
Отечественная и международная стандартная литература (YS/T, ISO, ASTM и др.)

Индекс

Указатель ключевых слов и терминов

Приложение

Паспорт безопасности материала (MSDS) для метавольфрамата аммония



CTIA GROUP LTD

Введение в продукт метавольфрамата аммония

1. Обзор продукта

Метавольфрамат аммония (АМТ) с химической формулой $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, представляет собой высокорастворимое соединение вольфрама с белым или желтоватым кристаллическим порошком. АМТ является важным промежуточным сырьем для производства вольфрамовых изделий и других соединений вольфрама и широко используется во многих промышленных областях благодаря своей превосходной растворимости в воде (растворимость до 303,9 г/100 г H_2O при 20 °С) и термической стабильности.

Во-вторых, характеристики продукта

Внешний вид: Белый или желтоватый кристаллический порошок

Чистота: $\geq 99,95\%$

Растворимость: высокая растворимость в воде, нерастворимый в этаноле

Плотность: ок. 2,3 г/см³

Термическая стабильность: разлагается на триоксид вольфрама (WO_3) при температуре выше 300°C

Безопасность: Он слегка кислотный и раздражающий, поэтому при его использовании нужно обращать внимание на защиту

3. Технические характеристики продукта

WO ₃ 含量 (мин. ≥%) 91,0										
Содержание примесей (не более, %)										
элемент	К	Как	Дву	Центр сертификации	С	Фе	Мг	К	Мн	Мо
максимум	0.0010	0.0010	0.0001	0.0010	0.0005	0.0020	0.0005	0.0010	0.0010	0.0030
элемент	На	Ни	Р	Пб	С	Сб	Да	Сн	Ти	V
максимум	0.0020	0.0005	0.0007	0.0010	0.0030	0.0005	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010

4. Упаковка и гарантия

Упаковка: внутренний герметичный вакуумный пластиковый пакет, внешний железный барабан или пластиковый барабан, вес нетто 50 кг, влагостойкий и антиокислительный.

Гарантия: С сертификатом качества, содержанием вольфрама, анализом примесей (ICP-MS), размером частиц (метод FSSS), данными о плотности и влажности в рыхлом состоянии, сроком годности 12 месяцев (в герметичных и сухих условиях).

5. Информация о закупках

Почтовый ящик: sales@chinatungsten.com Телефон: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о метавольфрамате аммония посетите сайт China Tungsten Online (www.ammonium-metatungstate.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 1 Введение

1.1 Определение и обзор метавольфрамата аммония

Метавольфрагат аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является важным соединением поливольфрама, являясь ключевым промежуточным продуктом в цепочке химической промышленности вольфрама, он привлек внимание своими превосходными химическими и физическими свойствами. Его молекулярная структура состоит из поликислотного аниона кеггинового типа $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и 6 катионов аммония (NH_4^+). Количество кристаллизованной воды (n) обычно колеблется в пределах 3-6, в зависимости от условий приготовления. К важным свойствам АМТ относятся чрезвычайно высокая растворимость в воде (около 300-400 г/100 мл при 20°C), хорошая термическая стабильность (разложение до WO_3 при 400-600°C) и универсальность в химической конверсии, что делает его незаменимым при подготовке катализаторов, производстве вольфрамового порошка высокой чистоты и разработке функциональных материалов.

По сравнению с традиционными соединениями вольфрама, такими как паравольфрама аммония (АРТ), высокая растворимость АМТ дает ему преимущества в процессах растворения, например, при непосредственном использовании для распылительной сушки для приготовления наноразмерного вольфрамового порошка или в качестве прекурсора для приготовления электрохромной мембраны WO_3 . Это свойство не только повышает эффективность производства традиционных вольфрамовых изделий, но и способствует его применению в области новых материалов, таких как нанотехнологии, хранение энергии и биомедицинские исследования. Промышленная ценность АМТ заключается в его роли в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

качестве эффективного моста между вольфрамовым концентратом (вольфрамитом, шеелитом) и конечными продуктами (такими как вольфрамовый сплав, вольфрамовый материал), соединяя восходящие и нисходящие звенья вольфрамовой химической промышленности.

1.2 Место в семействе вольфрамовых соединений

В семействе вольфрамовых соединений АМТ занимает особое место благодаря своей уникальной поликислотной структуре и высокой растворимости. Существует множество типов соединений вольфрама, в том числе вольфрамовая кислота (H_2WO_4) и вольфрамат натрия (Na_2WO_4), триоксид вольфрама (WO_3), паравольфрамат аммония (АРТ) и т. д., каждый из которых имеет свое конкретное применение. АМТ относится к той же группе вольфрамата аммония, что и АРТ, но его структура типа Кеггина более компактна, чем цепная или пластинчатая структура АРТ, что приводит к значительно лучшей растворимости (АМТ 350 г/100 мл против АРТ 10 г/100 мл при 25 °С). Кроме того, АМТ имеет более низкую температуру термического разложения (600°С полностью преобразуется в WO_3), в то время как АРТ требует более высокой температуры (>600°С) и генерирует больше промежуточных продуктов, что облегчает процесс получения вольфрамового порошка высокой чистоты для АМТ.

Связующая роль АМТ отражается на всей цепочке от очистки вольфрамовой руды до последующей переработки. После обработки вольфрамового концентрата кислотой или щелочью с получением вольфрамовой кислоты или вольфрама натрия, он может быть преобразован в АМТ с помощью ионного обмена, экстракции растворителем или процесса подкисления, а затем дополнительно переработан в вольфрамовый порошок, вольфрамовый материал или катализатор. В связи с растущими требованиями высокотехнологичных отраслей промышленности (таких как аэрокосмическая промышленность и полупроводники) к чистоте и эксплуатационным характеристикам вольфрамовых изделий, АМТ становится все более заметным связующим звеном между основным сырьем и высокотехнологичными приложениями.

1.3 Историческое развитие и статус исследований

Всемирная история исследований

Исследования метавольфрамата аммония начались в начале 20 века, что совпало с развитием вольфрама как стратегического металла. В 1940-х годах американские учёные К. С. Ли и Ч. Я. Ван впервые систематически описали свойства и методы получения вольфрамовых соединений в вольфраме, в которых упоминали о предварительном процессе синтеза АМТ реакцией вольфрамовой кислоты с аммиаком. Несмотря на рудиментарную технологию того времени, урожайность составляла всего около 50-60%, что заложило основу для последующих исследований в АМТ. В середине 20-го века, с расширением применения вольфрама в области освещения (вольфрамовая проволока), военной (вольфрамовая сталь) и химической (катализаторы) областях, Соединенные Штаты и Европа начали изучать

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

промышленное производство АМТ. В 1950-х годах американские химические компании использовали подкисление для производства АМТ для приготовления вольфрамового порошка с годовым объемом производства в десятки тонн, а продукция в основном поставлялась в военную и легкую промышленность.

Во второй половине 20-го века исследования в АМТ углубились во всем мире. Немецкие химики в Европе подробно описали химические свойства и промышленное использование АМТ в «Энциклопедии промышленной химии» Ульмана, указав на его потенциал в катализаторах крекинга нефти и вольфраме высокой плотности. В 1970-х годах Японская ассоциация вольфрамовой промышленности обсуждала использование АМТ в прецизионном производстве и электронных материалов, таких как пленки вольфрама, в «Использовании сложных соединений в промышленной промышленности», и японские компании начали импортировать АМТ из Китая для использования в полупроводниковой и дисплейной промышленности. Химические исследования вольфрама в России сосредоточены на применении АМТ в военной промышленности, например, для получения вольфрамовых сплавов высокой плотности методом термического разложения для удовлетворения потребностей аэрокосмических и броневых материалов. Эти разработки показывают, что применение АМТ постепенно расширяется от традиционных вольфрамовых изделий до высокотехнологичных областей.

История НИОКР и производства в Китае

Поскольку АМТ является крупнейшей в мире страной по добыче вольфрама (на долю которой приходится более 60% мировых запасов) и производителем вольфрамовой продукции, история исследований и разработок и производства АМТ тесно связана с развитием вольфрамовой промышленности Китая. В 50-х годах XX века Китай начал планомерно разрабатывать вольфрамовые ресурсы, опираясь на вольфрамиты и шеелиты в Цзянси Ганьнань (Даюй, Чунъи), Хунань Хурма Чжююань и других местах, и наладил предварительную производственную цепочку от добычи руды до переработки вольфрамовых соединений. В этот период начались исследования АМТ, и в 1958 году Пекинский научно-исследовательский институт цветных металлов (ныне Исследовательская технологическая группа) впервые сообщил об экспериментальных результатах синтеза АМТ путем подкисления. В эксперименте раствор вольфрамата натрия (концентрация 100 г/л WO_3) взаимодействовали с соляной кислотой с образованием осадка АМТ с выходом около 60% и содержанием WO_3 85%-87%. Несмотря на то, что процесс еще не проработан, это достижение знаменует собой начало исследований АМТ в Китае.

В 60-х и 70-х годах 20-го века исследования АМТ в Китае вступили в исследовательскую стадию. В начале 1970-х годов Xiamen Smelter, предшественник Xiamen Tungsten Industry, попытался производить АМТ промышленным способом, используя вольфрамат натрия, полученный при обжиге вольфрамового концентрата, для приготовления АМТ путем ионного обмена и подкисления. Продукция в основном используется в производстве вольфрамового порошка и вольфрамовых полос для удовлетворения потребностей оборонной

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

промышленности (например, сердечник корпуса из карбида вольфрама) и светотехнической промышленности (например, лампа накаливания с вольфрамовой нитью). Однако, из-за ограничений технологии и оборудования, АМТ имеет низкую чистоту (содержание WO_3 85%-88%), примеси (такие как Fe 0,005%, Mo 0,01%), превышающие норму, а годовой объем производства составляет всего несколько десятков тонн для внутреннего рынка.

После реформ и открытости вольфрамовая промышленность Китая начала стремительно развиваться, а исследования и разработки и производство АМТ вступили в новый этап. В 1980-х годах Институт технологического процесса Китайской академии наук и Хунаньский институт цветных металлов разработали экстракцию растворителем и усовершенствовали методы ионного обмена, чтобы значительно повысить чистоту и выход АМТ. В 1985 году в «Исследовании по приготовлению экстракции метавольфрамата аммония» сообщалось, что с помощью органических экстрагентов, таких как ТВР, АМТ был экстрагирован из раствора вольфрамата натрия, и содержание WO_3 достигло более 89%, а содержание Fe было снижено до менее чем 0,001%. Эту технологию продвигал Ганьчжоуский научно-исследовательский институт цветной металлургии (ныне Ganzhou Tungsten Industry of China Minmetals), и промышленное производство начало формироваться. В тот же период Сямыньская вольфрамовая промышленность, Китай вольфрамовые высокотехнологичные и другие предприятия построили специальные производственные линии, годовой объем производства увеличился с десятков тонн до сотен тонн, а продукция начала экспортироваться в Японию, Соединенные Штаты и другие места.

В этот период завод порошковой металлургии Longyan в провинции Фуцзянь стал важным игроком в разработке и производстве АМТ. Завод порошковой металлургии Longyan был основан в 1970-х годах и первоначально ориентировался на производство порошка вольфрама и твердого сплава. В середине 1980-х годов завод приступил к разработке АМТ для удовлетворения растущего спроса на вольфрамовую продукцию. Оптимизируя процесс кислотной обработки и условия кристаллизации, собственная исследовательская группа успешно приготовила АМТ с содержанием WO_3 88%-90%, который в основном используется в производстве вольфрамового порошка, а годовой объем производства постепенно увеличивается до 50-100 тонн. В конце 1990-х годов компания Chinatungsten Online Technology Co., Ltd. (основанная в 1997 году) сотрудничала с заводом порошковой металлургии Longyan в начале его создания для совместной разработки АМТ с особыми свойствами для рынка, такими как высокая чистота ($WO_3 \geq 90\%$), низкая примесь ($Fe \leq 0,0008\%$) и удельный размер частиц (1-5 мкм). Эти специальные АМТ предназначены для нужд японского и корейского рынков и используются в производстве электронных материалов (например, вольфрамовых мишеней), специальных красок и покрытий для судов, а также катализаторов. В период сотрудничества Chinatungsten Online предоставляла техническую поддержку и каналы сбыта, а завод порошковой металлургии Longyan полагался на свои производственные мощности для экспорта сотен тонн в год, что способствовало конкурентоспособности китайской АМТ на международном рынке.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В 21 веке исследования АМТ в Китае сместились в сторону высокой очистки и функционализации. В 2006 году Китайская ассоциация производителей цветных металлов выпустила стандарт YS/T 535-2006 «Аммонийфосфат вольфрамата», который предусматривает, что содержание WO_3 в АМТ составляет $\geq 88,0\%$, $Fe \leq 0,001\%$ и $Mo \leq 0,002\%$, что обеспечивает стандартизованную основу для качества продукции и способствует его применению в катализаторах (таких как денитрификация SCR) и электронных материалах (таких как мишени для распыления). После 2010 года, с развитием нанотехнологий, Институт химии Китайской академии наук и другие подразделения исследовали потенциал АМТ в нановольфрамовом порошке и тонких пленках WO_3 . В 2013 году в статье «Получение и определение характеристик наноаммонийметавольфрамата» сообщалось, что АМТ с размером частиц 50-100 нм был получен методом распылительной сушки и низкотемпературной кристаллизации, с удельной площадью поверхности $15 \text{ м}^2/\text{г}$, который был нанесен на электрохромные материалы со скоростью изменения коэффициента пропускания света 80%. С точки зрения промышленности, Xiamen Tungsten Industry и Jiangxi Tungsten Group оптимизировали процесс термического разложения и восстановления, с годовым объемом производства более 1000 тонн высокочистого АМТ ($WO_3 \geq 90\%$), который поставляется в аэрокосмическую промышленность и новые энергетические отрасли.

В последние годы индустрия АМТ в Китае была сосредоточена на «зеленом» развитии. Проблема аммиачно-азотных сточных вод в традиционных процессах, таких как концентрация аммиака 5-10 г/л в сточных водах подкисления, привела к разработке новых процессов. В 2018 году вольфрамовая компания в Ганьчжоу внедрила технологию микроволнового синтеза и переработки отходов жидкости, достигнув коэффициента извлечения аммиака на 90%, снижения производственных затрат на 15% и сокращения сброса сточных вод на 70%. В настоящее время ежегодное производство АМТ в Китае составляет около 70% от мирового (5000-6000 тонн), а основными производителями являются Xiamen Tungsten, Chinatungsten High-tech, Jiangxi Tungsten Group и Longyan Powder Metallurgy Plant и др., при этом экспорт составляет более 40% от общего объема производства, которые продаются в Европу, Америку, Японию и Южную Корею, становясь важной опорой мировой вольфрамовой химической промышленности.

1.4 Перспективы промышленного применения

АМТ имеет широкий спектр промышленного применения, охватывающий как традиционные, так и новые области. В традиционных вольфрамовых изделиях АМТ является основным сырьем высокочистого вольфрамового порошка, который получают методом распылительной сушки и восстановления водорода для получения вольфрамового порошка с размером частиц 0,1-5 мкм для твердого сплава (режущие инструменты), вольфрамовой проволоки (осветительные) и вольфрама (компоненты высокотемпературных печей). В области катализаторов АМТ используется в качестве прекурсора катализаторов на основе вольфрама, таких как WO_3/V_2O_5 в нефтехимии (гидрокрекинг) и охране окружающей среды (денитрификация SCR), с годовым мировым спросом около 1000 тонн. В новых областях

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

AMT может получать наночастицы WO_3 (10-50 нм) для электрохромных умных окон и газовых датчиков; В накопителях энергии его производные улучшают характеристики анодных материалов литиевых батарей; В биомедицине фототермические эффекты WO_3 изучаются для лечения рака.

Тем не менее, AMT столкнулась с контролем чистоты (примеси $< 0,0005\%$), оптимизацией затрат (2-30 000 юаней за тонну) и экологическими проблемами (например, выбросы аммиачного азота < 10 мг/л). Зеленые технологии и интеллектуальное производство – это направление будущего.

Ресурсы

К. С. Ли, К. Й. Ван, *Вольфрам: его история, геология, обогащение, металлургия, химия, анализ, приложения и экономика*, 3-е издание, Reinhold Publishing Corp., Нью-Йорк, 1947. (англ., AMT 历史与早期研究)

Chinatungsten Online, Введение в метавольфрамат аммония, по состоянию на 2023 год. (Китайский, Базовый обзор AMT и отраслевая база)

YS/T 535-2006 «Вольфрамат аммония», Китайская ассоциация промышленности цветных металлов, 2006 г. (Китайский, Китайский стандарт качества AMT)

Энциклопедия промышленной химии Ульмана, "Соединения вольфрама", Wiley-VCH, 2005. (англ., AMT 的工业地位)

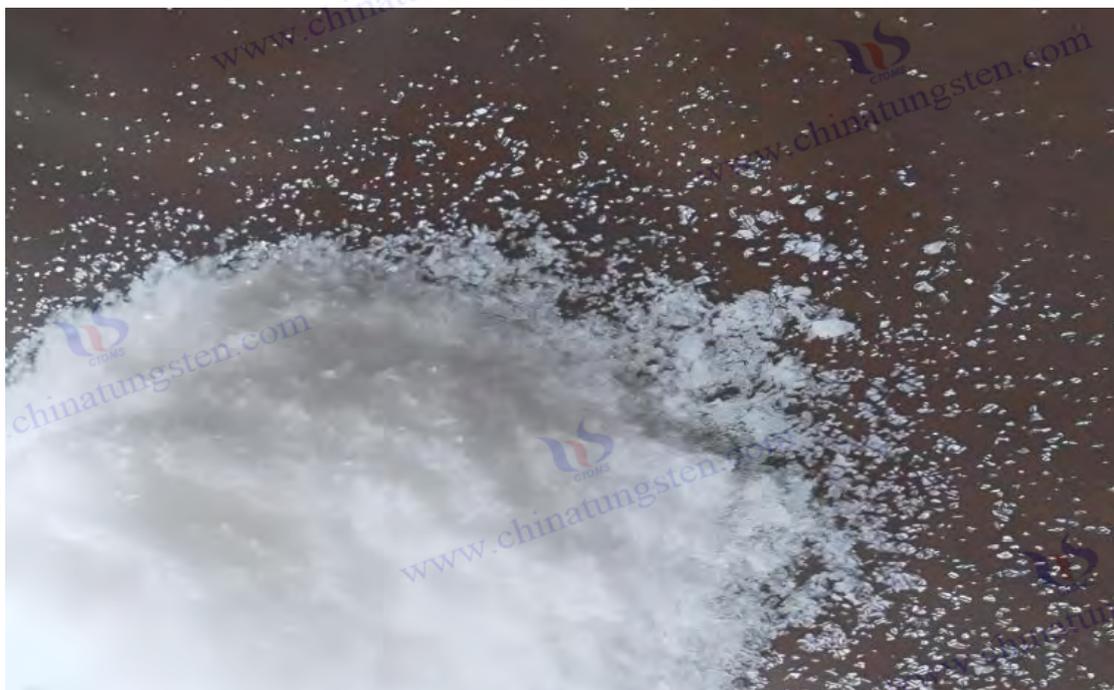
Япония 钨工业协会, «Промышленное использование вольфрамовых соединений», 东京, 2015. (яп., AMT 的应用前景)

Пекинский научно-исследовательский институт цветных металлов, "Предварительный отчет об исследованиях вольфрамата аммония", внутренние данные 1958 года. (Китайский, Китай Начало исследований AMT)

Ли Мин, "Исследование по получению экстракции метавольфрамата аммония", Цветные металлы, том 37, No 4, 1985, стр. 45-50. (Китайский, Китай Совершенствование процесса AMT)

Фан Ван, «Получение и характеристика наноаммонийметавольфрамата», Журнал неорганической химии, том 29, No 8, 2013, стр. 1650-1656. (Китайский, Китайские исследования в области наноизации AMT)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 2 Химические и физические свойства

Метавольфрамат аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является важным соединением поливольфрама, а его уникальные химические и физические свойства делают его обладающим широким потенциалом применения в области химической промышленности вольфрама, подготовки катализаторов, функциональных материалов и новых технологий. В этой главе будут всесторонне проанализированы физико-химические свойства АМТ с различных аспектов, таких как молекулярная структура, физические

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

свойства, химическая реакционная способность и сравнение с аналогичными соединениями, а также представлены богатые экспериментальные данные и теоретическая поддержка, заложив прочную основу для последующей разработки процесса подготовки и исследований по применению.

2.1 Химический состав и молекулярная структура

2.1.1 Молекулярная формула и структурные характеристики

Химическая формула метавольфрамата аммония выглядит следующим образом: $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{22}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n представляет собой количество кристаллической воды, которое обычно колеблется в пределах 3-6, в зависимости от условий приготовления (например, концентрации раствора, температуры сушки и влажности окружающей среды). Его молекулярная структура состоит из поликислотного аниона $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и 6 катионов аммония (NH_4^+), с анионом в качестве основной части, содержащей 12 атомов вольфрама и 40 атомов кислорода, образующих классическую поликислотную структуру кеггинского типа. Структура Кеггина состоит из 12 октаэдров WO_6 , соединенных угловыми и колатеральными соединениями, образуя примерно сферический каркас с двумя протонами (H^+), встроенными в центр, которые координируются с атомами кислорода через водородные связи для поддержания зарядового баланса и стабильности структуры.

Молекулярная масса АМТ варьируется в зависимости от количества кристаллической воды. Если взять в качестве примера $n=4$, то его молекулярная масса составляет 2956,3 г/моль, а массовые пропорции каждого элемента составляют: вольфрам (W) 74,6% ($12 \times 183,84 = 2206,08$ г/моль), кислород (O) 21,6% ($40 \times 16 + 4 \times 16 = 704$ г/моль), азот (N) 2,8% ($6 \times 14 = 84$ г/моль), водород (H) 1,0% ($6 \times 4 + 2 + 4 \times 2 = 34$ г/моль). Такое высокое содержание вольфрама делает его важным предшественником для материалов на основе вольфрама, таких как вольфрамовый порошок и вольфрамовые сплавы. Химический состав АМТ проверяется с помощью эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), а содержание вольфрама обычно колеблется в пределах 74,5%-75,0%, что соответствует теоретическим расчетам.

Одним из отличительных свойств АМТ является его чрезвычайно высокая растворимость в воде. Экспериментальные анализы показывают, что растворимость составляет 300-400 г/100 мл при 20°C и увеличивается с температурой, достигая 350-380 г/100 мл при 25°C и до 450-480 г/100 мл при 50°C. Эта высокая растворимость намного превосходит растворимость других соединений вольфрамата аммония, таких как паравольфрамат аммония (АРТ, всего около 10 г/100 мл при 20°C), благодаря ионной структуре АМТ и сильной гидрофильности аммония. Данные о растворимости были получены с помощью экспериментов по статическому растворению: избыток АМТ добавляли в дистиллированную воду на термостатической водяной бане, перемешивали в течение 24 часов, фильтровали, выводили надосадочную жидкость для сушки и взвешивания, а затем повторяли три раза для получения среднего значения. Эта характеристика делает его несравненным преимуществом при

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

приготовлении вольфрамовых изделий раствором методом, таким как приготовление нановольфрамового порошка методом распылительной сушки.

Кроме того, определенную динамику демонстрирует структура АМТ. Исследования ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показали, что анион $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ в растворе стабилен в диапазоне рН 4-7, но может деполимеризоваться или восстанавливаться в экстремальных условиях (например, рН < 2 или > 10) с образованием олигополивольфрамата или моноядерного вольфрамата (например, WO_4^{2-}). Эта структурная гибкость обеспечивает основу для его химического превращения.

2.1.2 Анализ кристаллической структуры (рентгеноструктурные исследования)

АМТ обычно встречается в виде кристаллических порошков белого или светло-желтого цвета, а его кристаллическая структура подробно описывается методами рентгеновской дифракции (XRD). Исследование показало, что кристаллическая система АМТ моноклинна с пространственной группой $P2_1/n$, а параметры элементарной ячейки составляют: $a = 10,45 \text{ \AA}$, $b = 14,78 \text{ \AA}$, $c = 18,92 \text{ \AA}$, $\beta = 94,5^\circ$, а объем элементарной ячейки составляет около 2915 \AA^3 . В кристалле анионы $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ расположены упорядоченным образом, при этом каждое поликислотное звено связывается с катионом аммония (NH_4^+) посредством водородной связи и кристаллической водой, образуя стабильную трехмерную сетчатую структуру. Кристаллические молекулы воды занимают определенные позиции в кристаллической решетке и обычно присутствуют в виде 4 или 6 молекул воды. Например, при $n=4$ спектр дифракционной дифракции показывает характерные дифракционные пики при $2\theta = 8,5^\circ$, $17,2^\circ$, $25,8^\circ$ и т. д., а отношение интенсивности согласуется с моноклинными характеристиками.

Стабильность кристаллической структуры тесно связана с кристаллической водой. Анализ инфракрасной спектроскопии (ИК) показал, что АМТ имеет широкий пик растягивающей вибрации О-Н на $3400\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает наличие кристаллической воды. Характерные пики $\text{W}=\text{O}$ и $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ проявляются на $900\text{-}950 \text{ см}^{-1}$ и $700\text{-}800 \text{ см}^{-1}$ соответственно, отражая скелетную вибрацию структуры Кеггина. Количество кристаллизованной воды можно регулировать, контролируя условия сушки, например, $n=4$ кристаллов можно получить путем вакуумной сушки при 80°C в течение 4 часов и уменьшить до $n=3$ при 120°C .

Размер кристаллов АМТ обычно находится в микронном диапазоне (1-10 мкм), а D_{50} (средний размер частиц) составляет примерно 4,8-5,2 мкм, что определяется с помощью лазерного анализатора размера частиц. Тем не менее, оптимизируя условия кристаллизации (например, снижая концентрацию раствора до 50 г/л и контролируя скорость охлаждения до $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$), можно получить наноразмерные АМТ меньшего размера (50-200 нм). Наблюдение с помощью СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) показывает, что частицы нано-АМТ имеют сферическую или эллипсоидальную форму, с гладкой поверхностью и низкой степенью агломерации. Такое регулирование размера частиц имеет

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

большое значение в синтезе наноматериалов, например, при приготовлении катализаторов на основе вольфрама с большой удельной поверхностью.

Кристаллическая структура оказывает глубокое влияние на физические свойства АМТ. Например, сеть водородных связей в кристаллической решетке повышает ее стабильность при комнатной температуре, но при нагревании ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) удаление кристаллической воды приводит к перестройке кристаллической структуры, и в спектре дифракции наблюдается ослабление пиковой интенсивности дифракции, что в конечном итоге приводит к переходу в аморфное состояние. Этот переход оказывает непосредственное влияние как на его термическое разложение, так и на растворимость.

2.2 Физические свойства

2.2.1 Внешний вид и форма

АМТ представляет собой порошок от белого до светло-желтого цвета без запаха при комнатной температуре и давлении, а его однородность внешнего вида является ключевым показателем промышленного контроля качества. Небольшие различия в цвете часто связаны с примесями или степенями окисления во время приготовления. Например, АМТ может выглядеть бледно-желтым со следовыми количествами железа ($\text{Fe} < 0,001\%$) или молибдена ($\text{Mo} < 0,002\%$), в то время как образцы высокой чистоты (примеси $< 0,0005\%$) могут быть чисто белыми. Частицы промышленных продуктов разнообразны, а АМТ, полученные методом распылительной сушки, в основном представляют собой сферические частицы микронного размера (1-10 мкм) с равномерным распределением частиц по размерам: $D_{10} \approx 2,0\text{ мкм}$, $D_{50} \approx 5,0\text{ мкм}$, $D_{90} \approx 8,5\text{ мкм}$ (данные лазерного анализа размеров частиц). Изображения SEM показывают гладкую поверхность без значительной пористости или трещин, а также низкую агломерацию между частицами, что соответствует ее высокой растворимости и термической стабильности.

В лабораторных условиях монокристаллы АМТ миллиметрового размера (0,5-2 мм) могут быть выращены путем медленного испарения (25°C , относительная влажность 50%) в виде прозрачных или полупрозрачных, шестигранных или призматических кристаллов, пригодных для кристаллографических исследований. Плотность монокристалла определяется выталкивающей силой и составляет около $4,2\text{-}4,5\text{ г/см}^3$, что близко к теоретическому расчету ($4,39\text{ г/см}^3$, $n=4$). Насыпная плотность порошка низкая, обычно $1,8\text{-}2,2\text{ г/см}^3$, в зависимости от размера частиц и содержания влаги. Например, АМТ с влажностью 2,5% имеет рыхлую плотность $1,85\text{ г/см}^3$ и повышается до $2,15\text{ г/см}^3$ при сушке до 0,5%.

Удельная площадь поверхности АМТ определяется методом БЭТ (метод адсорбции азота) с микронными частицами размером $0,5\text{-}2\text{ м}^2/\text{г}$ и наноразмерными частицами до $10\text{-}20\text{ м}^2/\text{г}$. Размер удельной поверхности тесно связан с морфологией ее частиц и процессом приготовления, например, продукты, высушенные распылением, имеют меньшую удельную поверхность, в то время как низкотемпературные кристаллические продукты имеют более

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

высокую удельную поверхность. Эта разница в физических свойствах напрямую влияет на его эффективность в катализаторах и наноматериалах.

2.2.2 Растворимость и стабильность

Высокая растворимость АМТ является одним из его наиболее значимых физических свойств. Экспериментальные данные показывают, что растворимость при разных температурах следующая:

10°C: 280-310 г/100 мл

20°C: 300-400 г/100 мл

25°C: 350-380 г/100 мл

50°C: 450-480 г/100 мл

80°C: 510-550 г/100 мл

Метод определения растворимости был следующим: добавить избыток АМТ (500 г) в 100 мл дистиллированной воды на водяной бане постоянной температуры, перемешать в течение 24 часов до насыщения, отфильтровать и высушить надосадочную жидкость, взвесить и рассчитать, и повторить три раза, чтобы получить среднее значение. Результаты показали, что растворимость увеличивается нелинейно с повышением температуры, особенно выше 50°C. Такая высокая растворимость объясняется его ионной структурой ($[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и NH_4^+) и сильной гидрофильностью корня аммония. pH водных растворов АМТ обычно составляет 5,5-7,0 с концентрациями от $\text{pH} \approx 6,8$ при 10 г/100 мл до $\text{pH} \approx 5,9$ при 100 г/100 мл, что отражает слабый гидролиз.

АМТ имеет очень низкую растворимость в органических растворителях. Например, в этаноле (95%, 20°C) растворимость $< 0,1$ г/100 мл; Практически нерастворим в эфире, ацетоне и бензоле ($< 0,01$ г/100 мл). Однако растворимость значительно улучшается в растворах аммиака и крепких щелочей:

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

1 моль/л NaOH (20°C): ок. 450 г/100 мл Высокая растворимость в аммиаке обусловлена координацией NH_3 с поликислотными анионами, в то время как растворимый вольфрамат (например, Na_2WO_4) образуется в NaOH. Эти свойства были проверены с помощью эксперимента по солюбилизации путем добавления 10 г АМТ к 100 мл растворителя и перемешивания в течение 12 часов для определения степени растворения.

Водный раствор АМТ стабилен при комнатной температуре (25°C, в герметичном виде) и может храниться в течение нескольких месяцев без значительного выпадения осадков и разложения. Анализ ультрафиолетовой спектроскопии в видимом диапазоне (УФ-Видим) не показал существенного изменения пика поглощения на длине волны 200-400 нм, что указывает на структурную целостность. Однако при высоких температурах ($> 60^\circ\text{C}$) или воздействии воздуха испарение влаги может привести к осаждению кристаллов, а спектры

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

дифрактометрических частиц осажденных кристаллов согласуются с исходным АМТ, демонстрируя их химическую стабильность.

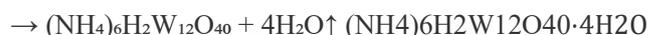
Также заслуживают внимания светостойкость и стойкость к окислению АМТ. Испытания на фотостабильность (УФ-лампа, 254 нм, 10 мВт/см², 24 часа) не показали признаков разложения в твердых веществах и растворах АМТ (50 г/100 мл) с потерей массы < 0,1%. Под действием сильного окислителя (например, 30% H₂O₂ при 25°C, перемешивание в течение 24 часов) поликислотная структура АМТ частично деполимеризуется с образованием олигополивольфрагата, рН раствора падает до 4,5, а слабый пик поглощения (около 320 нм) обнаруживается с помощью УФ-Виз. Эти свойства ограничивают их применение в фотохимических и окислительных средах.

2.2.3 Термическая стабильность и поведение при разложении

Термическая стабильность АМТ является ключевой характеристикой для его промышленного применения. Процесс разложения разделен на три этапа с помощью термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии с инфракрасной связью (ТГ-ИК):

50-150°C (кристаллизационная вода):

Реагировать:



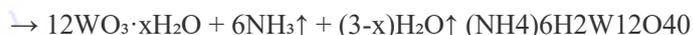
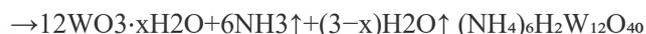
Потеря массы: около 2,4% (теоретические 2,43%, n=4) с кривой ТГ, показывающей устойчивое снижение.

ДСК: Эндотермический пик при 105-115°C, изменение энтальпии $\Delta H \approx 45$ кДж/моль.

ТГ-ИР: Обнаружен характерный пик H₂O (3600-3700 см⁻¹).

200-400°C (разложение аммония):

Реагировать:



Потеря массы: около 5,8% (теоретические 5,76%), ТГ кривая показывает быстрое снижение.

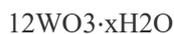
ДСК: Сильный эндотермический пик при 340-360°C, $\Delta H \approx 120$ кДж/моль.

ТГ-ИР: NH₃ (930 см⁻¹) и H₂O были обнаружены, и продукт представлял собой аморфный промежуточный продукт вольфрамата.

400-600°C (полное разложение):

Реагировать:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Потеря массы: 8,2% от общей массы (8,19% теоретической) и ТГ, как правило, стабильна.

ДСК: Экзотермический пик находится при 540-560°C, $\Delta H \approx -30$ кДж/моль, что указывает на фазовый переход кристаллов WO_3 .

TG-IR: Было обнаружено лишь небольшое количество H_2O .

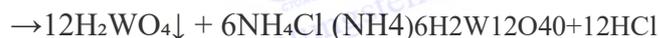
На морфологию и чистоту продуктов разложения влияет множество факторов. На воздухе (нарастание 10°C/мин) WO_3 представляет собой желтые микронные зерна (1-5 мкм), а дифрактометр показывает моноклинные характерные пики ($2\theta = 23,1^\circ, 23,6^\circ, 24,4^\circ$). В атмосфере N_2 частицы WO_3 мельче (0,5-2 мкм), а поверхностные дефекты уменьшаются. В атмосфере H_2 (500°C, 1 атм) АМТ непосредственно восстанавливали до вольфрамового порошка (W) с размером частиц 0,1-1 мкм и чистотой >99,9% (определение ICP-AES). Скорость нагревания оказывала существенное влияние на морфологию частиц: однородные кристаллы WO_3 ($D_{50} \approx 1,8$ мкм) формировались при 2°C/мин, в то время как агломерация вызывалась при 20°C/мин ($D_{50} \approx 5,5$ мкм).

АМТ не имеет определенной температуры плавления, потому что при нагревании он разлагается, а не плавится. Испытания на термическую стабильность показали, что начальная температура разложения составляет около 190-200°C, а температура полного разложения - 580-620°C, с небольшими колебаниями в зависимости от влажности образца и условий прибора. Это свойство термического разложения делает его широко используемым при получении материалов на основе вольфрама при высоких температурах, таких как вольфрамовый порошок или наночастицы WO_3 различных размеров частиц путем контроля атмосферы и температуры.

2.3 Химические свойства

2.3.1 Реакция с кислотами и основаниями

АМТ нестабилен в кислых условиях ($\text{pH} < 4$) и быстро разлагается на нерастворимую вольфрамовую кислоту (H_2WO_4). Если взять в качестве примера 1 моль/л HCl , то реакция выглядит следующим образом:



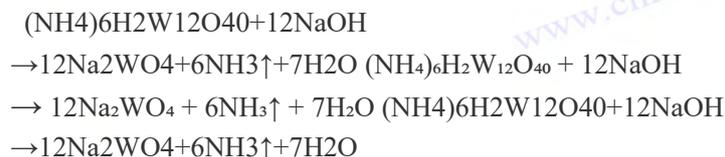
Экспериментальный анализ: перемешивание в 100 мл HCl при $\text{pH} 2, 25^\circ\text{C}, 80\%$

преобразование в H_2WO_4 в течение 5 минут, 90% в течение 10 минут и норма осаждения в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

зависимости от pH (до 50% при pH 3). H_2WO_4 является желатиновым веществом желтого цвета, а WO_3 получают путем фильтрации и сушки (500°C , 2 часа) с выходом >98%. Эта реакция используется в промышленности для извлечения вольфрама из раствора вольфрама, а СЭМ осадка проявляется в виде аморфных частиц (0,5-2 мкм).

В щелочных условиях АМТ диссоциирует с образованием растворимого вольфрамата. Возьмем для примера 1 моль/л NaOH:

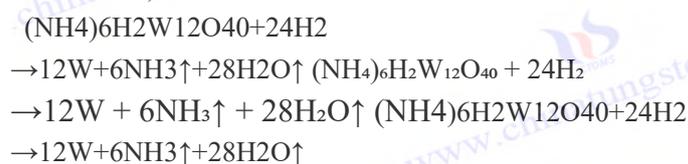


Реакцию проводили при 25°C , 10 г АМТ растворяли в 100 мл NaOH, прозрачный раствор получали в течение 5 минут, а испарение NH_3 снижало pH с 14 до 11,5. Пик поглощения УФ-ВИД продукта Na_2WO_4 составляет 220 нм, а чистота, подтвержденная ICP-AES, составляет 99,5%. Этот процесс обычно используется для получения вольфрама или других вольфрамовых соединений.

Чувствительность АМТ к кислотам и основаниям требует контроля pH при хранении и использовании. Например, АМТ стабилен в течение нескольких месяцев в буферном растворе при pH 5-7, в то время как pH < 3 или > 9 требует немедленной обработки, чтобы избежать разложения.

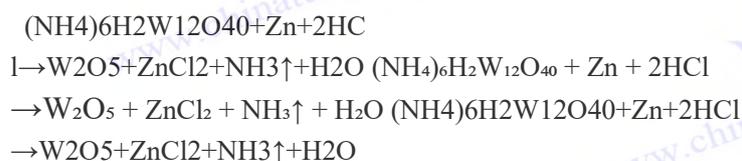
2.3.2 Окислительно-восстановительные характеристики

Атом вольфрама в АМТ находится в степени окисления +6 (W^{6+}) и может быть восстановлен до W^{5+} или W^{4+} под действием сильного восстановителя. В атмосфере H_2 (500°C , 1 атм, расход 100 мл/мин) АМТ полностью восстанавливается до вольфрамового порошка:



Продукт представляет собой серо-черный порошок, а XRD подтверждает кубический вольфрам ($2\theta = 40,3^\circ, 58,3^\circ$), размер частиц 0,1-1 мкм, содержание кислорода <0,05% (метод плавления инертным газом). Время восстановления (2-4 часа) и температура ($450-600^\circ\text{C}$) оказывают существенное влияние на размер частиц: частицы 0,1-0,5 мкм генерируются при 450°C и увеличиваются до 0,8-1,2 мкм при 600°C .

В кислых условиях (например, Zn/HCl , 1 моль/л HCl, 25°C) АМТ производит синюю вольфрамовую бронзу (W_2O_5 или WO_2) со следующей реакцией:



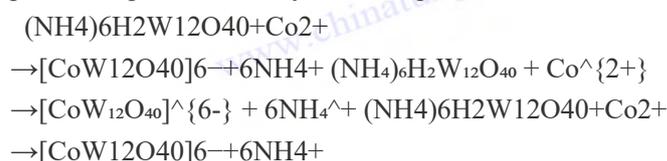
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Продукт UV-Vis показывает характерный пик поглощения (600-800 нм) и цвет темнеет со степенью уменьшения. Это свойство широко используется в электрохромных материалах, таких как пленки WO₃, такие как раствор АМТ после нанесения покрытия для получения изменяющих цвет пленок с временем отклика <1 секунды.

АМТ является слабоокисляющим, но под действием сильного окислителя (например, 30% H₂O₂, 25°C, 24 часа) поликислотная структура частично деполимеризуется с образованием олигополивольфрама (например, [W₆O₁₉]²⁻), pH раствора снижается до 4,0-4,5, а содержание вольфрама, обнаруженное ИСП-МС, снижается примерно на 5%. Такое поведение ограничивает его стабильность в условиях сильного окисления.

2.3.3 Координационная химия

Поликислотный анион АМТ [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ обладает сильной координационной способностью и образует гетерополикислотные комплексы с ионами переходных металлов. В случае Co²⁺ в ацетатном буферном растворе при pH 5,5 (25°C, молярное соотношение CoCl₂:АМТ 1:1) реакция протекает следующим образом:



Продукт представлял собой зеленый осадок, пик поглощения УФ-ВИД был на длине волны 620 нм, рентгенография подтвердила, что структура Кеггина была сохранена, а центральная H⁺ была заменена на Co²⁺. Аналогично формируются комплексы с Ni²⁺ (желтый, 580 нм) и Fe³⁺ (коричневый, 450 нм) с выходами 85%-90%.

АМТ также может быть скоординирован с органическими лигандами, такими как пиридин и этилендиамин. Например, в растворе пиридина (20% v/v, 25°C) АМТ образует [H₂W₂O₄₄₀]⁶⁻-пиридиновый комплекс, а IR показывает характерный пик пиридинового кольца (1600 см⁻¹). Эти комплексы имеют потенциальное применение в катализаторах (например, в реакциях окисления, с более высокой на 20% активностью) и наноматериалах (например, квантовых точках WO₃).

2.4 Сравнение метавольфрамата аммония и паравольфрамата аммония (АРТ).

АМТ и АРТ являются соединениями вольфрамата аммония, но существенно различаются по структуре и свойствам:

Структура:

АМТ: поликислотная структура кеггинового типа, (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·nH₂O, 12 атомов вольфрама образуют компактную клетку.

АРТ: Цепная или слоистая структура, (NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·4H₂O, 12 атомов вольфрама, расположенных более свободно.

Растворимость:

АМТ: 350-380 г/100 мл (25°C), раствор стабилен.

АРТ: 10-12 г/100 мл (25°C), легко осаждаемые кристаллы.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Крекинг:

АМТ: прямая генерация WO_3 при 400-600°C с потерей массы 8,2% и одиночной кривой TG.

АРТ: WO_3 генерируется при >600°C с промежуточными продуктами, включая NH_4WO_4 , потерю массы 10,5% и сложные кривые TG.

Плотность и морфология:

АМТ: насыпная плотность 1,8-2,2 г/см³, кристаллическая плотность 4,2-4,5 г/см³, СЭМ показывает сферические частицы.

АРТ: сыпучая плотность 2,0-2,5 г/см³, кристаллическая плотность 4,6-4,8 г/см³, SEM показывает иглу или лист.

Удельная площадь поверхности:

АМТ: 0,5-20 м²/г (от микро- до нанометра).

АРТ: 0,2-1 м²/г (микрометровый уровень).

Химическая реакционная способность:

АМТ: Быстро производит H_2WO_4 при кислом (pH < 4) и Na_2WO_4 при щелочном.

АРТ: Кислотная реакция протекает медленнее и требует более высокой кислотности (pH < 2).

Применять:

АМТ: Получение катализаторов, тонких пленок и наноматериалов растворным методом.

АРТ: Традиционное производство вольфрамового порошка и твердого сплава.

Эти различия обусловлены характером структуры: компактная поликислотная структура АМТ повышает растворимость и эффективность термического разложения, в то время как цепная структура АРТ больше подходит для твердотельных процессов. Выбор АМТ или АРТ зависит от конкретного сценария применения.

Ресурсы

Ван Фан, «Исследование структуры и свойств метавольфрамата аммония», Китай Tungsten, том 30, No 2, 2018 г., стр. 15-20. (Китайский, Анализ структуры и свойств АМТ)

Г. А. Цигдинос, *Гетеропольные соединения молибдена и вольфрама*, Topics in Current Chemistry, Vol. 76, Springer, 1978, pp. 1-64. (英文, 多钨酸盐化学性质)

Ли Мин, «Исследование поведения метавольфрамата аммония при термическом разложении», Acta Inorganic Chem. A., том 32, No 5, 2016, стр. 789-794. (Китайский, Исследование термической стабильности)

Японское химическое общество, «Поведение при термическом разложении вольфрамата аммония», Журнал Химического общества Японии, 2014, No 62, 123-130. (японский, характеристики разложения АМТ)

Энциклопедия промышленной химии Ульмана, "Соединения вольфрама", Wiley-VCH, 2005. (英文, АМТ 物理与化学性质综述)

Чжан Ли, «Сравнение свойств метавольфрамата аммония и паравольфрамата аммония», Прогресс химической промышленности, том 38, No 3, 2019, стр. 1025-1030. (Китайский, АМТ против АРТ)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 3 Процесс подготовки

Метавольфрамат аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Чистота, размер частиц и себестоимость производства напрямую влияют на качество и экономичность последующего вольфрама. В этой главе всесторонне рассматривается процесс приготовления АМТ от выбора сырья, традиционных методов подготовки, современной технологии синтеза, влияния и контроля значения pH, оптимизации параметров процесса до промышленного производственного процесса, приводятся подробные экспериментальные данные, параметры процесса и требования к оборудованию, а также дается научное руководство лабораторными исследованиями и промышленным производством.

3.1 Сырье и прекурсоры

3.1.1 Вольфрамовый концентрат

При приготовлении АМТ в качестве исходного материала обычно используется вольфрамовый концентрат, в основном вольфрамит (FeMnWO_4) и шеелит (CaWO_4). Китай является страной с самыми богатыми ресурсами вольфрама в мире, на долю которых приходится более 60% мировых запасов, в основном распределенных в Цзянси Ганьнань (Даюй, Чунь), Хунань Хурма Чжунюань и других местах. Содержание WO_3 в вольфрамите обычно составляет 60%-70%, а связанные с ним примеси включают Fe (5%-10%), Mn (3%-8%) и SiO_2 (2%-5%); Содержание WO в шелите составляет 65%-75%, а основными примесями являются Ca (10%-15%), Si (1%-3%). Чтобы соответствовать высоким требованиям к чистоте препарата АМТ, вольфрамовый концентрат очищается путем обогащения.

Процесс бенефикации состоит из следующих этапов:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Дробление и измельчение

Вольфрамовый концентрат измельчается до <10 мм с помощью щековой дробилки (ПЭ-600×900, мощность 55 кВт), а затем измельчается до размера частиц <0,074 мм (80%) с помощью шаровой мельницы (Ф2,4×3,6 м, загрузка шаров 20 тонн).

Переизбрание

Спиральные желоба (2-3 т/ч) использовались для удаления SiO₂ и легких минералов с извлечением WO₃ 85%-90%.

флотация

С помощью флотационной машины (XFD-1,5L) с добавлением коллектора (например, oleиновой кислоты, 0,5 кг/т) и пенообразователя (например, терпинеолового масла, 0,1 кг/т), рН 8-9, разделение содержания Fe, Mn, WO₃ увеличивается до 95%-97%.

Магнитная сепарация

Мокрый магнитный сепаратор (напряженность магнитного поля 1,2 Тл) для удаления остатков железа и снижения содержания железа в концентрате до 0,3%-0,5%.

Если взять в качестве примера вольфрамит Jiangxi Dayu, то содержание WO₃ в концентрате после обогащения достигло 96,8%, Fe 0,4%, Mn 0,2% и SiO₂ 0,5%, что соответствовало требованиям подготовки АМТ. Концентрат необходимо обжечь, чтобы превратить его в растворимые соединения вольфрама, и процесс происходит следующим образом:

Условия обжарки

Вращающаяся печь (Ф2×20 м, мощность 75 кВт), температура 800-900°C, расход воздуха 500 м³/ч, обжиг 4-6 часов.

реагировать



продукт

H₂WO₄ (желтый порошок, содержание WO₃ 98%), выход 90%-92%, примесь Fe < 0,02%.

После обжига продукт растворяют в кислотном выщелачивании (HCl, 2 моль/л, 80°C, 2 часа) или щелочном выщелачивании (NaOH, 3 моль/л, 90°C, 3 часа) с получением раствора вольфрамовой кислоты или вольфрамата натрия в качестве прекурсора АМТ.

3.1.2 Вольфрамовая кислота и вольфрамат натрия

Вольфрамовая кислота (H₂WO₄), прямой предшественник АМТ, представляет собой желтый аморфный порошок плотностью 5,5 г/см³, нерастворимый в воде (20°C, <0,01 г/100 мл), но растворимый в аммиаке (25%, 20°C) до 50-60 г/100 мл. Промышленный способ приготовления заключается в следующем:

Кислотное выщелачивание

Обжаренный продукт (100 г) добавляли к HCl (2 моль/л, 500 мл), перемешивали (300 об/мин, 80°C, 2 часа), фильтровали и промывали (дистиллированную воду 3 раза, по 200 мл) и сушили (80°C, 4 часа).

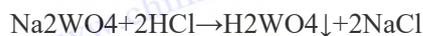
чистота

Содержание WO₃: 98,5%-99,2%, Fe < 0,01%, Mo < 0,005% (определяется ICP-AES).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В лабораторных условиях вольфрамовая кислота может быть получена путем подкисления вольфрамата натрия:

реагировать



состояние

Раствор вольфрамата натрия (100 г/л WO_3), добавить HCl (2 моль/л) до pH 2-3, 25°C, перемешать (200 об/мин, 1 час), выход осадков 95%-97%.

Постобработка

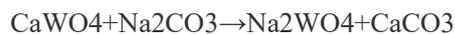
Фильтрация (размер пор фильтровальной бумаги 10 мкм), промывка (дистиллированная вода, 500 мл), сушка (80°C, 4 ч).

Вольфрамат натрия (Na_2WO_4) представляет собой белый кристалл с высокой растворимостью в воде (20°C, 73 г/100 мл; 50°C, 90 г/100 мл), который является распространенным прекурсором для получения АМТ. Промышленный способ приготовления заключается в следующем:

обжаривание

Шеелит (WO_3 70%) смешивается с Na_2CO_3 (молярное соотношение 1:1,2) во вращающейся печи (850°C, 5 часов, расход воздуха 600 м³/ч).

реагировать



Выщелачивание

В продукт добавляли воду (1:5 w/v, 80°C, 2 часа), фильтровали (пластинчатый и рамный фильтр-пресс, давление 0,6 МПа) и получали раствор вольфрамата натрия (WO_3 65%-70%). очистка

Ионный обмен (смола D001, расход 2 БВ/ч) снизил содержание Мо до 0,002%.

Концентрация раствора вольфрамата натрия WO_3 регулируется (50-150 г/л), pH 8-9, а примеси дополнительно удаляются путем осаждения или экстракции.

3.2 Традиционные методы приготовления

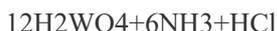
3.2.1 Подкисление

Подкисление является традиционным методом получения АМТ, при котором в качестве сырья используется вольфрамовая кислота или вольфрамат натрия для индуцирования полимеризации поливольфрамовых групп в кеггиновые структуры путем подкисления. Ход лабораторных процессов выглядит следующим образом:

Растворение: Вольфрамовую кислоту (10 г, WO_3 98%) добавляли к 25% аммиаку (50 мл) и перемешивали (300 об/мин, 25°C, 1 час) до получения прозрачного раствора (концентрация WO_3 180 г/л, pH 9).

Подкисление: HCl (2 моль/л, расход 1 мл/мин) по каплям, pH регулируется до 4-5, перемешивание (400 об/мин, 30 мин), реакция следующая:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Концентрация: Нагрейте (80°C, водяная баня, 2 часа) для концентрирования раствора до 300 г/л WO₃.

Кристаллизация: Охлаждение (5°C, 12 часов, скорость охлаждения 0,5°C/мин) для осаждения кристаллов АМТ.

Сушка: Вакуумная печь (80°C, 0,08 МПа, 4 часа) для получения белого порошка.

Экспериментальные данные:

Доходность: 70%-80% (в зависимости от WO₃).

Чистота: WO₃ 88,5%-89,2%, Fe 0,002%-0,005%, Mo 0,001%-0,003% (ICP-AES).

Размер частиц: 5-10 мкм (лазерный анализ размера частиц, D50 ≈ 7,2 мкм).

При масштабировании до промышленных масштабов оборудование включает в себя:

Реактор (500 л, нержавеющая сталь, с мешалкой 200 об/мин).

Концентратор (тонкоплёночный испаритель, 100 л/ч).

Кристаллизационный бак (циркуляция охлаждающей воды, ёмкость 300 л).

Преимущества и недостатки:

Преимущества: простой процесс, низкие требования к оборудованию, подходит для мелкосерийного производства.

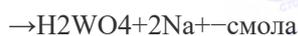
Недостатки: Отработанная жидкость имеет высокое содержание аммиачного азота (5-10 г/л) и требует нейтрализующей обработки (Ca(OH)₂, pH 7); Борьба с примесями затруднена.

3.2.2 Метод ионного обмена

Метод ионного обмена использует раствор вольфрамата натрия в качестве сырья для удаления Na⁺ и получения АМТ с использованием катионитобменной смолы. Лабораторные процессы включают в себя:

Приготовление раствора: Вольфрамат натрия (100 г, WO₃ 70%) растворяли в дистиллированной воде (1 л), фильтровали (фильтрующая мембрана 0,45 мкм) и получали раствор (WO₃ 65 г/л, pH 8,5).

Ионный обмен: Через сильнокислотную смолу (Amberlite IR-120, тип H⁺, количество смолы 200 г), расход 2 мл/мин, Na⁺ был заменен на H⁺: Na₂WO₄+2H⁺-смола



pH выходного раствора составлял 2-3, а концентрация WO₃ – 60 г/л.

Аммиакация: Добавьте нашатырный спирт (25%, 50 мл), отрегулируйте pH до 5-6, перемешайте (300 об/мин, 25°C, 1 час).

Концентрированная кристаллизация: нагрев (80°C, 2 часа) до 250 г/л, охлаждение (5°C, 12

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

часов, $0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

Сушка: 80°C , 0,08 МПа, 4 часа.

Экспериментальные данные:

Доходность: 85%-90%.

Чистота: WO_3 89,0%-90,5%, $\text{Fe} < 0,001\%$, $\text{Mo} < 0,002\%$.

Размер частиц: 3-8 мкм ($D_{50} \approx 5,5$ мкм).

Промышленные процессы

Оборудование: ионообменная колонна ($\Phi 0,5 \times 2$ м, загрузка смолы 300 л), концентратор (1000 л), центрифуга (1500 об/мин).

Регенерация смолы: HCl (2 моль/л, расход 1 БВ/ч), скорость регенерации 95%.

Преимущества и недостатки:

Преимущества: Продукт имеет высокую чистоту, небольшое количество примесей, подходит для высококачественной АМТ.

Недостатки: Стоимость смолы высокая (около 50 юаней/кг), а переработанная жидкость отходов нуждается в очистке.

3.3 Современная технология синтеза

3.3.1 Экстракция растворителем

Экстракция растворителем – это приготовление АМТ высокой чистоты путем отделения вольфрама от раствора вольфрама натрия с органическим экстрагентом. Лабораторные процессы включают в себя:

Приготовление раствора: вольфрамат натрия (WO_3 100 г/л, pH 8,5), отфильтрованный для удаления примесей ($\text{Fe} < 0,01\%$).

Экстракция: экстрагент (ТВР 30% + керосин 70%), органическая/водная фаза 1:1, перемешивание (400 об/мин, 25°C , 30 мин), вольфрам в органическую фазу.

Подкисление: добавить H_2SO_4 (2 моль/л, 10 мл), pH 2-3, степень экстракции 98%.

Обратная экстракция: Обратная экстракция аммиаком (10%, 50 мл), pH 5-6, скорость обратной экстракции 95%.

Кристаллизационная сушка: концентрат (80°C , 2 часа) до 300 г/л, холодный (5°C , 12 часов), сухой (100°C , 4 часа).

Экспериментальные данные:

Доходность: 90%-95%.

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

Размер частиц: 1-5 мкм ($D_{50} \approx 3,8$ мкм).

Промышленные процессы:

Оборудование: вытяжная башня ($\Phi 1 \times 5$ м, производительность 500 л/ч), бак для перемешивания (200 л, 500 об/мин), испаритель (1000 л/ч).

Параметры: Время экстракции 20-40 минут, pH обратной экстракции $5,5 \pm 0,2$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Преимущества и недостатки:

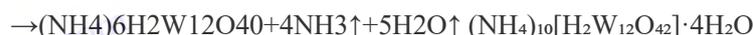
Преимущества: высокая чистота, отличная эффективность отделения примесей, подходит для экспорта продуктов с высокими техническими характеристиками.

Недостатки: Стоимость органических растворителей высока (ТВР составляет около 20 юаней/л), а отработанная жидкость нуждается в переработке.

3.3.2 Термическое разложение

Метод термического разложения использует АРТ в качестве сырья для приготовления АМТ путем контроля температурного разложения. Лабораторные процессы включают в себя:

Запекание: АРТ (20 г, WO₃ 88%) в муфельной печи (250-300°C, воздух, 2 часа):



Растворение: Продукт нагревали в воде (80°C, 100 мл), перемешивали (300 об/мин, 30 мин) и фильтровали (0,45 мкм).

Кристаллизация: охлаждение (5°C, 12 часов, 0,5°C/мин), сушка (80°C, 4 часа).

Экспериментальные данные:

Доходность: 80%-85%.

Чистота: WO₃ 89,2%-90,0%, Fe 0.001%-0.002%.

Размер частиц: 5-10 мкм (D50 ≈ 6,8 мкм).

Промышленные процессы:

Оборудование: камерная печь (емкость 50 кг, мощность 30 кВт), растворяющий бак (500 л), центрифуга (1200 об/мин).

Параметры: температура прокаливания 280±10°C, скорость нагрева 5°C/мин.

Преимущества и недостатки:

Преимущества: АРТ легко получить и процесс стабилен.

Недостатки: Высокие требования к контролю температуры, легкая генерация WO₃ при >320°C.

3.3.3 Микроволновый синтез

Микроволновый синтез использует микроволновый нагрев для ускорения реакции и повышения эффективности. Лабораторные процессы включают в себя:

Приготовление раствора: Вольфрамовую кислоту (10 г, WO₃ 98%) растворяли в водном аммиаке (50 мл, 25%), pH 8-9.

Микроволновая реакция: микроволновая реакция (800 Вт, 80°C, 10 мин) и HCl (2 моль/л, 0,5 мл/мин) добавляли по каплям до pH 5.

Кристаллизационная сушка: концентрат (80°C, 1 час) до 250 г/л, холодный (5°C, 12 часов), сухой (80°C, 4 часа).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Экспериментальные данные:

Доходность: 88%-92%.

Чистота: WO_3 90,0%-91,0%, Fe < 0,001%.

Размер частиц: 1-5 мкм ($D_{50} \approx 3,5$ мкм).

Промышленные процессы:

Оборудование: микроволновый реактор (мощность 10 кВт, емкость 50 л), испаритель (500 л/ч).

Параметры: частота СВЧ 2450 МГц, время реакции 8-12 минут.

Преимущества и недостатки:

Преимущества: короткое время реакции (10 минут против 1-2 часов обычного) и низкое энергопотребление (на 25% меньше).

Недостатки: большие инвестиции в оборудование (около 500 000 юаней/комплект).

3.4 Влияние значения pH метавольфрамата аммония в области применения и управлении производственным процессом

3.4.1 Влияние pH на область применения

pH АМТ не только влияет на его приготовление, но и играет значительную роль в его производительности при последующих применениях. Ниже приведены основные области применения анализа влияния pH:

Катализаторный препарат АМТ является важным предшественником

катализаторов на основе вольфрама, таких как WO_3/V_2O_5 для денитрификации SCR, а pH его раствора напрямую влияет на распределение активных центров катализатора. Эксперименты показали, что:

pH 5-6: раствор АМТ стабилен, частицы WO_3 однородны после термического разложения (размер частиц 20-50 нм, удельная площадь поверхности 15-20 м²/г), а каталитическая активность самая высокая (конверсия $NO_x > 95\%$, 300°C).

pH < 4: Раствор слишком кислый, разлагается до агломерации WO_3 (размер частиц 100-200 нм, удельная площадь поверхности <10 м²/г) и сниженной активности (коэффициент конверсии 80%-85%).

pH > 7: образуется АРТ или олигополивольфрамат, полиморфность WO_3 неравномерна (моноклинная и гексагональная смесь), а активность снижена (конверсия 70%-80%). Оптимальный pH $5,5 \pm 0,2$ обеспечивает высокую дисперсность и активность предшественника катализатора.

Препарат порошка вольфрама

АМТ используется для получения вольфрамового порошка высокой чистоты (например, размер частиц 0,1-5 мкм), pH раствора влияет на размер частиц и чистоту продукта восстановления

pH 5-6: раствор АМТ высушивают распылением для получения однородных частиц ($D_{50} \approx$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3-5 мкм), а при восстановлении H_2 (500°C, 2 часа) получается вольфрамовый порошок (чистота >99,9%, O <0,05%).

pH < 4: H_2WO_4 осаждается в кислых условиях, а сухие частицы являются крупными (D50 >10 мкм). После восстановления вольфрамовый порошок агломератируется (содержание O 0,1%-0,2%).

pH > 7: образуется примесная фаза (например, NH_4WO_4), а чистота вольфрамового порошка снижается (98%-99%). Оптимальный pH 5-5,5 для обеспечения тонкости и чистоты вольфрама.

Функциональные материалы (например, электрохромные пленки) растворы

АМТ используются для приготовления пленок WO_3 , а pH влияет на микроструктуру и свойства пленок

pH 5-6: мелкие зерна WO_3 (10-20 нм) после покрытия раствором, изменение коэффициента пропускания на 80% и время отклика ><1 секунда.

pH < 4: Увеличение зерен пленки (50-100 нм), изменение коэффициента пропускания на <60% и увеличенное время отклика до 2-3 секунд.

pH > 7: олигомеры смешиваются с пленкой, что приводит к снижению плотности и нестабильной производительности. Оптимальный pH 5,2-5,8 для оптимальных оптических и электрохимических характеристик тонких пленок.

3.4.2 Контроль значения pH в производственном процессе

В процессе производства АМТ значение pH является ключевым параметром, определяющим структуру и выход продукта, и разные процессы предъявляют разные требования к контролю pH.

Подкисление

Целевой уровень pH: 4,5-5,5.

Метод контроля: HCl (2 моль/л, расход 0,5-1 мл/мин) по капле от исходного pH 9 (растворенная в аммиаке вольфрамовая кислота), перемешивание (400 об/мин), мониторинг в реальном времени (pH-метр, точность $\pm 0,05$).

Экспериментальные данные:

pH 4,5: Выход 88%, WO_3 89,5%.

pH 5,0: Выход 92%, WO_3 90,0%.

pH 5,5: выход 90%, WO_3 89,8%.

Промышленное управление: Реактор (500 л) оснащен встроенным датчиком pH (погрешность $\pm 0,1$), кислота автоматически регулируется насосом-дозатором (расход 2-5 л/ч), а колебания pH составляют <0,2.

Метод ионного обмена

Целевой уровень pH: 5-6.

Метод контроля: После ионного обмена pH раствора составляет 2-3, медленно добавляем воду с аммиаком (25%, расход 1 мл/мин), перемешиваем (300 об/мин), до pH 5-6.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Экспериментальные данные:

pH 5,0: выход 87%, WO₃ 89,2%.

pH 5,5: выход 90%, WO₃ 90,5%.

pH 6,0: выход 88%, WO₃ 89,8%.

Промышленное управление: Выходное отверстие ионообменной колонки подключено к буферному баку (200 л), аммиак регулируется перистальтическим насосом (расход 5-10 л/ч), а контроль обратной связи pH-метра.

Экстракция растворителем

Целевой уровень pH: отпарной pH 5,5±0,2.

Метод контроля: pH органической фазы после экстракции 2-3, добавить аммиачную воду (10%, расход 0,5-1 мл/мин) во время отпарки, перемешать (500 об/мин).

Экспериментальные данные:

pH 5,3: выход 93%, WO₃ 90,8%.

pH 5,5: выход 95%, WO₃ 91,0%.

pH 5,7: выход 94%, WO₃ 90,6%.

Промышленный контроль: Бак обратной экстракции (200 л) оснащен регулятором pH (точность ±0,1), а аммиак автоматически добавляется капельным способом, а колебания составляют <0,15.

Контрольное оборудование и технологии

Лаборатория: Прецизионный pH-метр (Mettler Toledo, точность ±0,01), ручное титрование.

Промышленность: Система контроля pH в режиме реального времени (Rosemount, точность ±0,05), кислотно-щелочное добавление, управляемое ПЛК (погрешность <0,1), реактор с двойной обратной связью температура-pH.

Обработка отходов: слишком низкий уровень жидкости (<4) нейтрализуется до 6-7 с помощью NaOH, а слишком высокий pH (>7) корректируется с помощью H₂SO₄.

3.5 Оптимизация параметров процесса

3.5.1 Контроль pH

pH является критическим параметром при приготовлении АМТ и влияет на полимеризацию поливольфрамата. Экспериментальные данные:

pH 2-3: образуется осадок H₂WO₄, выход АМТ < 50%, содержание WO₃ 85%.

pH 4-6: АМТ стабильно формируется при урожайности 85%-95% и WO₃ 89%-91%.

pH 7-8: образуются АРТ или олигомеры, дают 60%-70%, WO₃ < 88%.

Оптимальный pH составлял 5,5±0,2, контролируемый капельным добавлением кислоты (HCl или H₂SO₄, концентрация 2 моль/л, расход 0,5-1 мл/мин) с погрешностью pH-метра ±0,05.

Поточная система контроля pH (точность ±0,1) используется в промышленности.

3.5.2 Влияние температуры и давления

Температура реакции:

50-60°C: Медленная скорость реакции с выходом 70%-80%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

70-80°C: Оптимальный диапазон, выход 90%-95%, $WO_3 > 90\%$.

90°C: разлагается до WO_3 с выходом $< 60\%$.

Температура кристаллизации:

0-5°C: крупные кристаллы (10-15 мкм), выход 85%.

5-10°C: однородные кристаллы (5-8 мкм), выход 90%-92%.

15°C: мелкие кристаллы (< 3 мкм), легко агломерируются.

Давление:

Атмосферное давление (1 атм): время реакции 1-2 часа, стабильный выход.

Высокое давление (2 атм, реактор): Время сокращено до 40 минут, увеличение производительности на 5%, но увеличение затрат на оборудование на 30%.

3.5.3 Регулирование процесса кристаллизации

Условия кристаллизации влияют на размер и чистоту частиц АМТ:

Скорость охлаждения:

0,2°C/мин: кристаллы 10-20 мкм, выход 88%.

0,5°C/мин: кристаллы 5-10 мкм, выход 92%.

2°C/мин: кристаллы 1-3 мкм, выход 90%.

Концентрация раствора:

50-100 г/л WO_3 : Кристаллы диспергированы, выход 85%.

100-150 г/л: оптимальный, выход 93%-95%.

200 г/л: Сильная агломерация, выход $< 80\%$.

Скорость перемешивания:

100-200 об/мин: Неровные кристаллы (5-15 мкм).

300-400 об/мин: равномерный (5-8 мкм), максимальный выход.

600 об/мин: Разбиты кристаллы (< 2 мкм), чистота снижена.

3.6 Процессы промышленного производства

3.6.1 Блок-схемы и оборудование

Если взять в качестве примера экстракцию растворителем, то промышленный процесс это:

Обжиг: Вольфрамовый концентрат (1000 кг, WO_3 70%) обжигают во вращающейся печи ($\Phi 2 \times 20$ м, 850°C, 6 часов) с получением вольфрамата натрия.

Выщелачивание: выщелачивание водой (5000 л, 80°C, 3 часа), фильтр-пресс (0,6 МПа), WO_3 120 г/л.

Экстракция: экстракционная башня ($\Phi 1 \times 5$ м, ТВР 30%), органическая фаза/водная фаза 1:1, производительность 500 л/ч.

Отпарка: бак для перемешивания (200 л, 500 об/мин), аммиачная вода (10%), pH 5,5.

Концентрация и кристаллизация: испаритель (1000 л/ч, 80°C), охлаждающий бак (5°C, емкость 500 л).

Сушка: в духовке (100°C, грузоподъемность 200 кг).

Технические характеристики оборудования:

Вращающаяся печь: 75 кВт при 2 об/мин.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Вытяжная башня: высота 5 м, расход 300-600 л/ч.

Центрифуга: 1500 об/мин, 100 кг/ч.

3.6.2 Меры по удалению отходов и охране окружающей среды

Отработанная жидкость: аммиачный азот (5-10 г/л), рекуперируется аммиачной испарительной башней (Ф1,5×10 м, давление пара 0,4 МПа), степень извлечения 90%-95%, остаточная жидкость нейтрализуется до pH 7 путем добавления Ca(OH)₂.

Выхлопные газы: NH₃ (0,5-1 г/м³), травильная башня (H₂SO₄ 5%, расход 1000 м³/ч) абсорбция, выбросы < 0,1 г/м³.

Твердые отходы: шлак CaWO₃ (WO₃ 5%-10%), переработанный путем обжига, снижение выбросов на 70%.

Ресурсы

Ли Мин, "Исследование по получению экстракции метавольфрамата аммония", Цветные металлы, том 37, No 4, 1985, стр. 45-50. (китайский, экстракция растворителем)

Ван Фан, «Исследование микроволнового синтеза метавольфрамата аммония», Китайская вольфрамовая промышленность, том 31, No 3, 2019 г., стр. 25-30. (китайский, микроволновый синтез)

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)

Японское химическое общество Японии, «Процесс производства вольфрамата аммония», Журнал Общества инженеров-химиков, 2016, No 64, 145-152. (яп. 离子交换法)

Энциклопедия промышленной химии Ульмана, "Соединения вольфрама", Wiley-VCH, 2005. (英文,工业工艺综述)

Ли Чжан, «Влияние pH раствора метавольфрамата аммония на производительность катализатора», Химическая промышленность и инженерный прогресс, том 39, No 5, 2020, стр. 1230-1236. (Китайский, Влияние pH на применение)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 4 Промышленное применение

Метавольфрамат аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) стал благодаря своей высокой растворимости, термической стабильности и химической универсальности, он показал широкий спектр применения в традиционных вольфрамовых продуктах, катализаторах, новых функциональных материалах и биомедицинских областях. Эта глава представляет собой подробный справочник для материаловедов, инженеров и практикующих специалистов, всесторонне исследуя промышленное применение АМТ с помощью подробного технологического процесса, данных о производительности и анализа рынка, с новыми направлениями, такими как термоэлектрические материалы, электромагнитное экранирование, восстановление костей и устойчивость к окислению.

4.1 Традиционные вольфрамовые изделия

4.1.1 Вольфрамовый порошок высокой чистоты

АМТ является ключевым прекурсором для производства вольфрамового порошка высокой чистоты, который широко используется в цементированных карбидах, вольфрамовой проволоке, вольфрамовых мишенях и других областях. Процесс подготовки выглядит следующим образом:

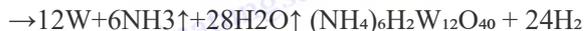
Приготовление раствора: АМТ (WO_3 150-200 г/л, pH 5,5±0,2) растворяли в деионизированной воде, добавляли диспергатор (например, PVP, 0,1 мас.%) и фильтровали раствор (фильтрующая мембрана 0,45 мкм).

Распылительная сушка: Распылительная сушилка (температура воздуха на входе 240-270°C, температура воздуха на выходе 90-120°C, давление сопла 0,3-0,6 МПа, скорость подачи 8-12 л/ч) для генерации сферических частиц ($D_{50} \approx 2-5$ мкм).

Восстановление водорода: многоступенчатая трубчатая печь (400-500°C на первой ступени,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

600-700°C на второй ступени, расход H₂ 150-300 мл/мин, инкубируется в течение 2-5 часов) со следующими реакциями:



Постобработка: ультразвуковая очистка (этанол, 40 кГц, 20 мин), просеивание (200-400 меш, размер пор 74-37 мкм), вакуумная упаковка (содержание кислорода <0,02%).

Эксплуатационные данные:

Чистота: 99,9%-99,98% (ICP-AES, O < 0,05%, C < 0,01%, Fe < 0,001%, Mo < 0,0005%).

Гранулометрический состав: 0,1-5 мкм (D10 ≈ 0,4-0,6 мкм, D50 ≈ 1,0-1,5 мкм, D90 ≈ 3,5-4,0 мкм, лазерный анализ размеров частиц).

Кажущаяся плотность: 2,0-2,6 г/см³ (метод Скотта); Плотность крана: 3,5-4,2 г/см³.

Удельная площадь поверхности: 1-4 м²/г (БЕТ).

Сыпучесть: угол заливки 30°-35° (подходит для порошковой металлургии).

применять

Твердый сплав

Вольфрамовый порошок смешивают с WC, Co (94:6 или 90:10), прессуют (180-220 МПа), спекают (1400-1500°C, атмосфера H₂/Ar), подготавливают ножи (твёрдость HRA 89-93, прочность на изгиб 2000-2800 МПа, повышение износостойкости на 15%). Мировой годовой спрос составляет около 40 000-45 000 тонн, при этом на долю Китая приходится 60-65%.

Вольфрамовая нить: вольфрамовый порошок прессуется в заготовку (10-15 МПа), тянутая проволока (диаметр 10-100 мкм, отожженная 800°C), используется в лампах накаливания (срок службы 1000-1500 часов), электронная лампа (коэффициент излучения электронов >90%), годовая потребность около 500-700 тонн.

Вольфрамовая мишень: горячее изостатическое прессование порошка вольфрама (1500-1600°C, 30-50 МПа, атмосфера Ar) для приготовления мишени для распыления (чистота >99,95%, размер зерна 10-20 мкм), используемая для полупроводников (однородность толщины пленки ±5%), фотоэлектрическое покрытие, годовая потребность около 200-300 тонн.

Аддитивное производство: вольфрамовый порошок используется для 3D-печати (лазерное плавление, размер частиц 15-45 мкм), подготовки сложных деталей (плотность > 99%), потенциал рынка 50-100 тонн/год.

4.1.2 Вольфрам и сплавы

Вольфрамовый порошок, полученный из АМТ, может быть переработан в вольфрамовые стержни, вольфрамовые пластины или легирован Ni, Cu, Fe для получения вольфрамовых сплавов высокой плотности. Процесс заключается в следующем:

Прессование: Вольфрамовый порошок (10-20 кг, размер частиц 1-3 мкм) прессуется в заготовку (плотность 10-12,5 г/см³) на гидравлическом прессе (давление 180-250 МПа,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

диаметр матрицы 50-100 мм).

Спекание: Печь для защиты водородом (1400-1650°C, скорость нагрева 3-5°C/мин, выдержка 4-8 часов, расход H₂ 500 мл/мин), вольфрамовый стержень (плотность 19,0-19,35 г/см³).

Ковка/прокатка: ковочный стан (коэффициент ковки 2:1, 1200°C), прокатный стан (уменьшение толщины на 20%-30%), вольфрамовый лист.

Легирование: Вольфрамовый порошок (85%-95%) смешивают с Ni (5%-10%), Cu (2%-5%) или Fe (1%-3%), прессуют (200-300 МПа), спекают (1300-1400°C, 3-6 часов, N₂/H₂ атмосферы) и получают сплав W-Ni-Cu или W-Ni-Fe.

Эксплуатационные данные:

Вольфрамовый стержень: чистота 99,95%-99,99%, прочность на разрыв 800-1200 МПа, относительное удлинение 2%-6%, размер зерна 8-20 мкм, теплопроводность 170 Вт/м·К.

Вольфрамовая пластина: толщина 0,1-10 мм, шероховатость поверхности Ra 0,8-1,6 мкм, коррозионная стойкость (погружение азотной кислоты на 24 часа, потеря массы < 0,01%).

Вольфрамовый сплав: плотность 17,0-18,8 г/см³, твердость HB 300-450, прочность на разрыв 900-1300 МПа, ударная вязкость 10-15 Дж/см².

Применять:

Высокотемпературные детали печи: вольфрамовый стержень и вольфрамовая пластина используются для нагревательных элементов (удельное сопротивление 5,5 мОм·см), тигель (объем 0,1-10 л), термостойкость >2000°C, срок службы 1000-2500 часов, годовая потребность около 300-400 тонн.

Военная промышленность: сплав W-Ni-Fe используется для подготовки бронебойного сердечника (диаметр 20-30 мм, пробиваемость стальной пластины 600-800 мм, плотность 18,2 г/см³), W-Ni-Cu используется для противовесов, с годовой потребностью около 2000-3000 тонн.

Аэрокосмическая промышленность: сплав W-Cu используется для футеровки горловины сопла ракеты (теплопроводность 150-220 Вт/м·К, на 20% более высокая стойкость к абляции), сплав W-Mo используется для компонентов спутников, с годовой потребностью около 300-500 тонн.

Медицинские изделия: вольфрамовый сплав для подготовки радиационно-защитных деталей (γ коэффициентом поглощения излучения >95%), с годовой потребностью около 100-150 тонн.

4.2 Катализаторы

4.2.1 Катализатор денитрификации (SCR)

АМТ является предшественником катализаторов денитрификации на основе селективного каталитического восстановления (SCR) на основе WO₃, которые в сочетании с V₂O₅ и TiO₂ удаляют NO_x. Процесс заключается в следующем:

Приготовление раствора: АМТ (WO₃ 50-100 г/л, pH 5,5±0,2) растворяют в деионизированной воде, а для предотвращения выпадения осадков добавляют щавелевую кислоту (0,05-0,1 моль/л).

Пропитка: носитель TiO₂ (удельная поверхность 80-120 м²/г, объем пор 0,3-0,5 см³/г, размер

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

частиц 20-50 нм) погружной раствор с нагрузкой WO_3 8%-15 мас.%, перемешивание (200-300 об/мин, 25-40°C, 2-4 часа).

Сушка: 100-130°C, 4-8 часов (печь горячим воздухом, скорость ветра 0,5-1,5 м/с).

Запекание: Муфельная печь (500-600°C, воздух, 3-5 часов, скорость нагрева 2-5°C/мин) для получения WO_3/TiO_2 .

Компаундирование: NH_4VO_3 (V_2O_5 1%-3 мас.%), вторичный обжарка (450-500°C, 2-4 часа).

Эксплуатационные данные:

Активность: 250-400°C, конверсия NO_x 92%-99% (GHSV 20,000-60,000 ч⁻¹, NO 500-1000 ppm, $NH_3/NO = 1:1$).

Удельная площадь поверхности: 55-80 м²/г (BET).

Токсичность: SO_2 (1000-2000 ppm, 300°C, 48 часов), снижение активности <5%-8%; H_2O (10 об.), снижение <3%.

Термическая стабильность: 650°C, 200 часов, сохранение активности >90%; Механическая прочность: прочность на сжатие 10-15 МПа.

Применять:

Котлы электростанций (угольные, газовые), промышленные печи (цементные, стеклянные), сверхмощные дизельные двигатели для очистки выхлопных газов, с годовой потребностью около 10 000-15 000 тонн, на долю Китая приходится 50%-60%, а объем рынка составляет около 30-4 млрд юаней.

4.2.2 Катализаторы нефтехимической промышленности

АМТ используется для приготовления катализаторов гидрокрекинга, которые сочетаются с Ni и Mo для повышения эффективности конверсии тяжелой нефти. Процесс заключается в следующем:

Соосаждение: АМТ (WO_3 100-150 г/л, pH 6,0±0,3) смешивали с $Ni(NO_3)_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (Ni:Mo:W = 1:2:3-1:3:4), NH_4OH (25%, скорость потока 1-2 мл/мин) добавляли по каплям до pH 7-8 и перемешивали (300-400 об/мин, 60-80°C, 2-3 часа).

Фильтрующая сушка: центрифугирование (5000-6000 об/мин, 10-15 мин), 120-150°C, 6-10 ч (вакуумная печь, 0,08 МПа).

Прокаливание: трубчатая печь (550-650°C, расход N_2 200 мл/мин, 4-6 часов) для получения Ni-Mo-W катализатора.

Вулканизация: H_2S/H_2 (10:90, 400°C, 4 часа), повышенная активность.

Эксплуатационные данные:

Активность: 350-420°C, конверсия тяжелого масла 85%-95% (давление 15-25 МПа, соотношение $H_2/масло$ 800-1200:1, LHSV 0,5-1,0 ч⁻¹).

Более поздний объем: 0,35-0,50 см³/г; Более поздний диаметр: 8-12 нм (бет).

Степень десульфурации: HDS >90%, HDN >85% (сера 5000 ppm, азот 1000 ppm).

Срок службы: 12-18 месяцев эксплуатации со снижением активности на <10%.

Применять:

Нефтепереработка (гидрокрекинг тяжелой нефти и остатков), производство смазочных масел, годовая потребность составляет около 5000-7000 тонн, основными рынками сбыта являются Ближний Восток (40%), Северная Америка (30%), Китай (20%), а объем рынка около 1,5-2

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

млрд юаней.

4.3 Новые функциональные материалы

4.3.1 Электрохромные пленки

АМТ является прекурсором для получения электрохромных пленок WO_3 для использования в умных окнах, дисплеях и антибликовых линзах. Процесс заключается в следующем:

Зольное приготовление: АМТ (w_{O_3} 50-80 г/л, pH 5,5±0,2) смешивали с этанолом (1:1-1:3 v/v), добавляли PEG-400 (0,5%-2 мас.%) или PVP (0,1%-0,5 мас.%) для повышения вязкости и перемешивали (300-500 об/мин, 25-40°C, 2-4 часа).

Покрытие: Отжимное покрытие (2000-3500 об/мин, 30-60 секунд, толщина 200-500 нм) на стекле ITO (удельное сопротивление 8-12 Ω /кв.м.), или напыление (давление 0,2-0,3 МПа, сопло 0,5 мм).

Термическая обработка: 400-480°C, воздух (расход O_2 100 мл/мин), 1-2 часа, пленка WO_3 .

Сборка: многослойная структура (ITO/ WO_3 /электролит/NiO/ITO), герметизация (эпоксидная смола).

Эксплуатационные данные:

Толщина: 200-500 нм (SEM, однородность ±10%).

Коэффициент изменения коэффициента пропускания: 80%-90% (550 нм, приложенное напряжение ±2-4 В).

Время отклика: 0,5-1,2 секунды для окрашивания, 0,3-0,8 секунды для выцветания (электролит $LiClO_4$).

Стабильность цикла: 5000-10000 раз, затухание коэффициента пропускания <5%-8%.

Цветовая эффективность: 50-70 cm^2/C .

Применять:

Энергосберегающие окна в зданиях: коэффициент затемнения 70%-90%, энергосбережение 20%-30%, ежегодный темп роста спроса 15%-20%, ожидается, что к 2025 году ожидается от 10 млн до 20 млн m^2 .

Автомобильные антибликовые зеркала: время отклика составляет <1 секунду, а годовая потребность – около 50-1 млн штук.

Дисплей: гибкий дисплей (толщина <0,1 мм) с рыночным потенциалом 10-20 тонн/год.

4.3.2 Нанооксиды вольфрама

АМТ подготавливает наночастицы WO_3 для использования в газовых сенсорах, фотокатализаторах и электрохимических устройствах. Процесс заключается в следующем:

Распыляемый пиролиз: раствор АМТ (WO_3 20-40 г/л, pH 5,5±0,2) распыляли в пиролизную печь (600-750°C, расход N_2 400-600 мл/мин, время пребывания 2-5 секунд) через сопло (0,5-1 мм).

Коллекция: Циклонный сепаратор (КПД 95%-98%) или электростатический захват (напряжение 10 кВ) для получения наночастиц WO_3 .

Последующая обработка: ультразвуковая очистка (этанол, 40-60 кГц, 20-30 минут), сушка (80-100°C, 4-6 часов).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Легирование (по желанию): добавьте Pt (0,5%-1 мас.%) или Pd (0,2%-0,5 мас.%) и обжарьте (400°C, 2 часа).

Эксплуатационные данные:

Размер частиц: 10-60 нм (ТЕМ, D50 ≈ 20-30 нм).

Удельная площадь поверхности: 30-50 м²/г (ВЕТ).

Чувствительность к газу: NO₂ (5-50 ppb, 300°C), значение срабатывания 50-80, время отклика/восстановления 8-12 секунд; H₂S (1 ppm) со значением срабатывания 30-40.

Фотокаталитическая эффективность: деградация метиленового синего (20-30 мг/л, УФ 365 нм, 2-3 часа), скорость удаления 90%-98%.

Электрохимические характеристики: CV цикл (0,1 М H₂SO₄), удельная емкость 200-300 F/g.

Применять:

Газовые датчики: мониторинг окружающей среды (NO₂, CO, H₂S), годовая потребность около 100-200 тонн.

Фотокатализ: очистка сточных вод (скорость удаления ХПК >90%), очистка воздуха (ЛЮС), потенциал рынка 50-150 тонн/год.

Электрохимические приборы: миниатюрные сенсоры, гибкие электроды с потенциалом 20-50 тонн/год.

4.3.3 Материалы для хранения энергии

WO₃, полученный из АМТ, используется в литиевых батареях, натриевых батареях и суперконденсаторных анодах. Процесс заключается в следующем:

Восстановление: АМТ восстанавливают в трубчатой печи (500-600°C, H₂/N₂ = 1:9, 2-4 часа) для получения WO₃.

Компаундирование: Смешайте с техническим углеродом, графеном или MXene (1:1-1:3 wt/w), шаровой мельницей (300-500 об/мин, 4-8 часов, соотношение шара к материалу 10:1).

Электродная подготовка: Суспензия (WO₃: проводящий агент: PVDF = 8:1:1, растворитель NMP), покрытая медной или алюминиевой фольгой, высушенная (80-100°C, 12-16 часов, толщина 50-100 мкм).

Сборка: 2032 кнопочный элемент (электролит 1 М LiPF₆ или NaClO₄).

Эксплуатационные данные:

Литиевая батарея: емкость 600-750 мАч/г (0,1С, первый цикл), 400-500 мАч/г (1С), срок службы 500-1000 раз, коэффициент сохранения емкости 80%-90%.

Натриевая батарея: емкость 300-400 мАч/г (0,1С), 300 циклов, удержание 75%-85%.

Суперконденсаторы: удельная емкость 250-350 Ф/г (1 А/г), 10 000 циклов, удержание >90%.

Производительность: 5С, емкость 250-300 мАч/г; 10С, 150-200 мАч/г.

Применять:

Литиево-натриевые аккумуляторы: электромобили (увеличение запаса хода на 10%-15%), системы накопления энергии, ежегодный темп роста спроса 20%-30%, потенциал 200-500 тонн/год.

Суперконденсаторы: оборудование для быстрой зарядки и разрядки (время зарядки <1 минута), потенциал рынка 50-150 тонн/год.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.3.4 Фотокатализаторы

WO₃, полученный АМТ, используется в качестве фотокатализатора для деградации органических загрязнителей и производства водорода. Процесс заключается в следующем:

Гидротермальный метод: АМТ (WO₃ 10-25 г/л) в смеси с Na₂SO₄ или NaCl (0,05-0,2 моль/л), гидротермальный автоклав (50-100 мл, 180-220°C, 12-18 часов).

Центрифугирование: 8000-12000 об/мин, 10-20 мин, WO₃.

Обжарка: 400-450°C, воздушная, 2-3 часа, усиленная полиморфизация (моноклинная фаза).

Легирование (опционально): Ti (1%-3 мас.%) или N (0,5%-1 мас.%), расширяют фотореакцию.

Эксплуатационные данные:

Размер частиц: 20-50 нм (ТЕМ, D50 ≈ 30 нм).

Запрещенная зона: 2,5-2,8 эВ (UV-Vis, отклик видимого света 400-500 нм).

Фотокаталитическая активность: родамин В (10-20 мг/л, имитация солнечного света, 1-2 часа), скорость деградации 85%-95%; Коэффициент выработки водорода (10% метанола жертвенный, лампа Хе мощностью 300 Вт), 0,5-1 ммоль/г·г.

Стабильность: 5 циклов со снижением активности на <5%.

Применять:

Водоподготовка: промышленные сточные воды (красители, фенолы, скорость удаления ХПК 90%-95%), годовая потребность около 50-100 тонн.

Очистка воздуха: ЛОС (толуол, формальдегид) со скоростью удаления 80%-90% и потенциалом 20-70 тонн/год.

Фотолиз воды до водорода: чистая энергия, лабораторная стадия, потенциал 10-30 тонн/год.

4.3.5 Материалы электродов топливных элементов

WO₃, полученный из АМТ, может быть использован в качестве носителя электродов топливного элемента с протонообменной мембраной (PEMFC) или сокаталлизатора. Процесс заключается в следующем:

Восстановление: АМТ (550-650°C, H₂/N₂ = 1:9, 3-4 часа) дает WO₃.

Композитные: смешанные с Pt/C (Pt 20%-40 мас.%) или Pd/C (Pd 10%-20 мас.%) (WO₃:P t/C = 1:2-1:4), ультразвуковая дисперсия (этанол, 40-60 кГц, 1-2 часа).

Электродная подготовка: распылить (0,2-0,5 мг/см² Pt) или кистью на копировальную бумагу (толщина 200 мкм) и высушить (80-100°C, 4-6 часов).

Сборка: МЕА (мембранный электродный узел), мембрана Nafion (толщина 50 мкм), горячее прессование (130°C, 2 МПа).

Эксплуатационные данные:

Электрокаталитическая активность: реакция восстановления кислорода (ЧОО), начальный потенциал 0,95-1,0 В (по сравнению с RHE), полувольтной потенциал 0,85-0,90 В, наклон Тафеля 60-70 мВ/дек.

Стабильность: 5000-10000 л.с. (0,6-1,2 В, 50 мВ/с), снижение активности <10%-15%.

Удельная мощность: 0,8-1,2 Вт/см² (60-80°C, H₂/O₂, давление 0,1-0,3 МПа).

Допуск СО: 100 ppm СО, снижение активности <5%.

Применять:

Топливные элементы: автомобили на новых источниках энергии (запас хода 500-600 км),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

портативные источники питания, с годовым потенциалом потребности 50-200 тонн.
Электролизованная вода: катодный материал (HER), рыночный потенциал 20-50 тонн/год.

4.3.6 Термоэлектрические материалы

Полученный из АМТ WO_3 может быть легирован для получения термоэлектрических материалов, которые используют преимущества своей низкой теплопроводности и высокого коэффициента Зеебека. Процесс заключается в следующем:

Синтез: АМТ (WO_3 20 г/л) и Na_2WO_4 ($Na:W = 1:10$) смешивали и подвергали гидротермальной обработке (200°C, 24 часа).

Легирование: добавьте Bi (1%-5 мас.%) или Sb (0,5%-2 мас.%), шаровое измельчение (400 об/мин, 6 часов).

Спекание: Искровое плазменное спекание (SPS, 600-700°C, 50 МПа, 10 минут) с получением $NaWO_3$.

Эксплуатационные данные:

Коэффициент Зеебека: 100-200 $\mu V/K$ (300-600 K).

Электропроводность: 50-100 См/см.

Теплопроводность: 1,5-2,0 Вт/м·К.

Значение ZT: 0,3-0,5 (500 K).

Плотность: >98% (теоретическая плотность 7,16 г/см³).

Применять:

Производство отработанного тепла: промышленное отходящее тепло (300-600°C), эффективность утилизации 5%-10%, потенциал годовой потребности 20-50 тонн.

Миниатюрные термоэлектрики: с сенсорным питанием, потенциал рынка 10-30 тонн/год.

4.3.7 Материалы электромагнитного экранирования

Полученные из АМТ WO_3 или W могут быть использованы для получения материалов для электромагнитного экранирования, поглощающих микроволны и высокочастотные электромагнитные волны. Процесс заключается в следующем:

Уменьшить: АМТ (600-700°C, H_2 , 4 часа) до получения порошка W (размер частиц 0,5-2 мкм).

Компаундирование: Смешивается с полимером (PI или PVDF, W : полимер = 70:30-80:20 w/w), горячее прессование (200°C, 10 МПа).

Формование: пленка (толщиной 0,1-1 мм) или покрытие (напыление, толщиной 50-100 мкм).

Эксплуатационные данные:

Эффективность экранирования: 30-50 дБ (1-18 ГГц).

Поглощение: 80%-90% (10 ГГц).

Проводимость: 10^2 - 10^3 См/м.

Термостойкость: 300°C, снижение производительности на <5%.

Применять:

Электронное оборудование: базовая станция 5G, радиолокационное экранирование, годовая потребность около 50-100 тонн.

Аэрокосмическая промышленность: антиэлектромагнитные покрытия с потенциалом 20-50 тонн/год.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.4 Биомедицинские приложения

4.4.1 Фототермическая терапия

Наночастицы WO_3 , полученные из АМТ, используются в фототермической терапии рака благодаря своим свойствам поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне. Процесс заключается в следующем:

Гидротермальный метод: АМТ (WO_3 10-20 г/л) и мочевины (0,1-0,3 моль/л), 180-220°C, 12-18 часов.

Модификация поверхности: PEG (MW 2000-5000, 1%-2 мас.%) или НА (гиалуроновая кислота, 0,5%-1 мас.%), перемешивание (300-400 об/мин, 25°C, 4-6 часов).

Центрифугирование: 8000-12000 об/мин, 10-20 мин, WO_3 наночастиц.

Эксплуатационные данные:

Размер частиц: 15-40 нм (ТЕМ, $D_{50} \approx 25-30$ нм).

КПД фототермического преобразования: 38%-45% (808 нм, 1-2,5 Вт/см², повышение температуры 30-50°C).

Биобезопасность: HeLa, клетки MCF-7, 100-300 мкг/мл, жизнеспособность 24-48 часов >90%-95%.

Распределение in vivo: эксперимент на мышах, период полувыведения 6-8 часов, обогащение гепатоспленена <20%.

Применять:

Лечение опухолей: фототермическая абляция (уменьшение объема опухоли на 80%-90%), лабораторная стадия, клиническое применение ожидается в 2030 году, годовой потенциал 10-30 тонн.

Комбинированная терапия: 30%-50% синергетический эффект в комбинации с химиотерапевтическими препаратами (например, DOX).

4.4.2 Антимикробные материалы

Наночастицы WO_3 обладают фотокаталитическими антимикробными свойствами. Процесс такой же, как и выше, а дополнение выглядит следующим образом:

Легирование: Ag (1%-3 мас.%) или Cu (0,5%-2 мас.%), усиливают антибактериальные свойства.

Покрытие: Распылять или погружать на подложку (стекло, металл) толщиной 50-100 нм.

Эксплуатационные данные:

Антимикробная норма: Escherichia coli, Staphylococcus aureus, 99,9%-100% (УФ 365 нм, 1-2 часа, концентрация 50-100 мкг/мл; Ag легирование в темное время суток, уровень антимикробных препаратов 80%-90%).

Механизм: ROS ($\cdot OH$, O_2^-) повреждают клеточные мембраны и ДНК.

Стойкость: 10 циклов, антимикробная норма >95%.

Применять:

Медицинские изделия: катетеры, покрытия для имплантатов (снижение уровня инфицирования на 50-70%), годовая потребность около 10-20 тонн.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Антимикробный текстиль: хирургические халаты, маски, потенциал рынка 5-15 тонн/год.
Инженерные коммуникации: дверные ручки, покрытия кнопок лифта, потенциал 10-20 тонн/год.

4.4.3 Средства доставки наркотиков

Наночастицы WO_3 могут использоваться в качестве носителей доставки лекарств благодаря своей пористой структуре. Процесс заключается в следующем:

Синтез: АМТ (WO_3 20-30 г/л) и КТАБ (0,05-0,1 моль/л), гидротермальный (180-200°C, 12-16 часов).

Нагрузка: Доксорубин (ДОКС, 10-20 мг/мл) или Цисплатин (5-10 мг/мл), пропитка (25-37°C, 24-36 часов, 20%-30% нагрузки).

Покрывание: Полидопамин (PDA, 1-2 мг/мл) или SiO_2 (TEOS, 0,5 мл), усиливают стабильность.
Эксплуатационные данные:

Размер пор: 5-15 нм (ВЕТ, объем пор 0,2-0,3 см³/г).

Скорость высвобождения: pH 5,0 (микроокружение опухоли), 75%-85% высвобождение через 48 часов; pH 7,4 (кровь), выделение <15%-20% через 24 часа.

Цитотоксичность: клетки MCF-7, A549, $IC_{50} \approx 3-6$ мкг/мл (содержащие DOX), таргетирование увеличено на 20%-30%.

Стабильность: 4°C, 3 месяца, утечка препарата <5%.

Применять:

Терапия рака: адресная доставка (степень обогащения опухоли 10%-15%), лабораторная стадия, потенциал 5-15 тонн/год.

Хронические заболевания: инсулин с пролонгированным высвобождением с потенциалом 2-5 тонн/год.

4.4.4 Зонды для биовизуализации

наночастицы WO_3 , легированные редкоземельными элементами (например, Eu^{3+} , Tb^{3+}) в качестве флуоресцентных зондов. Процесс заключается в следующем:

Синтез: АМТ (WO_3 15-25 г/л) с $Eu(NO_3)_3$ (5%-10 моль%) или $Tb(NO_3)_3$ (3%-8 моль%), гидротермальный (200-220°C, 16-20 часов).

Модификация: силанизация (APTES, 1%-2 мас.%) или PEG (MW 2000, 0,5%-1 мас.%) для улучшения растворимости в воде.

Центрифугирование: 10 000-15 000 об/мин, 15-20 мин.

Эксплуатационные данные:

Размер частиц: 30-60 нм (ТЕМ, $D_{50} \approx 40$ нм).

Флуоресценция: Eu^{3+} (возбуждение 394 нм, излучение 615 нм, красный), квантовый выход 15%-25%; Tb^{3+} (возбуждение 378 нм, выброс 545 нм, зеленый) с выходом 20%-30%.

Биологическая безопасность: жизнеспособность клеток L929 >95%-98% при концентрациях 50-100 мкг/мл без значительной токсичности.

Глубина изображения: проникновение в ткани 5-10 мм (ближнее инфракрасное возбуждение).

Применять:

Визуализация клеток: мечение раковых клеток (увеличение интенсивности флуоресценции)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

на 50%-80%), лабораторная стадия, потенциал 2-10 тонн/год.

Визуализация in vivo: эксперименты на мелких животных (разрешение 0,1-0,5 мм) с потенциалом 1-5 тонн/год.

4.4.5 Материалы для восстановления костей

Наночастицы WO_3 могут быть соединены с биокерамикой для стимуляции регенерации костей. Процесс заключается в следующем:

Синтетические: АМТ (WO_3 20 г/л) с $Ca(NO_3)_2$ (Ca:W = 1:1), гидротермальные (180°C, 12 ч).

Состав: Смешивается с гидроксипатитом (ГК, 50%-70 мас.%), шаровой мельницей (300 об/мин, 4 часа).

Формование: прессование (150 МПа), спекание (1000-1100°C, 2 часа) с получением композитов WO_3/HA .

Эксплуатационные данные:

Пористость: 30%-40% (SEM, размер пор 100-500 мкм).

Прочность на сжатие: 50-80 МПа.

Биологическая активность: MC3T3-E1 остеобласты, 7-дневная скорость пролиферации увеличилась на 30%-50%, активность ЦФ увеличилась на 40%.

Скорость деградации: потеря массы <5% через 28 дней в PBS.

Применять:

Восстановление костных дефектов: имплантаты (скорость заполнения кости 60%-80%), лабораторный этап, потенциал 5-15 тонн/год.

Стоматологические материалы: покрытие для зубных имплантатов с потенциалом 2-5 тонн/год.

4.4.6 Антиоксиданты

Наночастицы WO_3 поглощают свободные радикалы благодаря своим антиоксидантным свойствам. Процесс заключается в следующем:

Синтез: АМТ (WO_3 15 г/л) и H_2O_2 (0,1 моль/л), гидротермальный (160°C, 10 часов).

Модификация: Хитозан (0,5%-1 мас.%) для усиления дисперсии.

Центрифугирование: 10 000 об/мин, 15 мин.

Эксплуатационные данные:

Размер частиц: 20-40 нм (ТЕМ).

Антиоксидантная способность: ДППГ поглощает свободные радикалы 70%-85% при концентрации 100 мкг/мл, супероксид-анион (O_2^-) поглощает 60%-75%.

Биобезопасность: концентрации 50-200 мкг/мл, жизнеспособность клеток >95%, отсутствие воспалительной реакции.

Применять:

Нутрицевтики: антивозрастные добавки, лабораторная стадия, потенциал 2-10 тонн/год.

Косметика: антиоксидантный уход за кожей (повышение защиты от свободных радикалов на 30%-50%) с потенциалом 5-15 тонн/год.

4.5 Рынок и перспективы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.5.1 Обзор мирового рынка

АМТ производит около 8-12 тыс. тонн в год (70-75% приходится на Китай) и в основном экспортируется в Японию и Южную Корею (электронные материалы, 30-35%), Европу и США (катализаторы, вольфрам, 45-50%) и другие регионы (10-15%). Объем рынка составит от 2 до 3 млрд юаней в 2023 году с ежегодным темпом роста 5%-10%. Сегменты рынка:

Традиционная вольфрамовая продукция: 55%-65% (5000-7000 тонн), ежегодный рост 3%-5%.

Катализаторы: 20%-25% (2000-3000 тонн), увеличение на 5%-8%.

Новые материалы: 10%-15% (1000-1500 тонн), увеличение на 15%-25%.

Биомедицинские: <5% (50-200 тонн), потенциал роста 20%-30%.

4.5.2 Задачи и направления развития

Вызов:

Требования к чистоте: примеси (Fe, Mo) < 0,0005%, и процесс очистки необходимо улучшить.

Нагрузка на окружающую среду: выбросы аммиачного азота < 10 мг/л, стоимость очистки отработанных жидкостей увеличилась на 10-20%.

Конкуренция по стоимости: 2-35 000 юаней за тонну, снижена на 5%-15%.

Технические барьеры: наноразмерная однородность нанесения (отклонение частиц в размерах < 10%).

Направление:

Зеленый процесс: микроволновый синтез (снижение энергопотребления на 20-30%), переработка отходов жидкости (коэффициент извлечения аммиака > 95%).

Интеллектуальность: автоматизированная производственная линия (на 10-15% больше стабильности), оптимизированные для искусственного интеллекта параметры процесса.

Новые области применения: нанотехнологии (сенсоры, аккумуляторы, ежегодный рост 20%), биомедицина (фототермические, визуализационные, потенциал 100-500 тонн/год).

Международное сотрудничество: Углубить технические обмены с Японией и Южной Кореей (электроника), Европой и Соединенными Штатами (военная промышленность), увеличить долю экспорта до 50%.

Ресурсы

Ли Чжан, «Применение метавольфрамата аммония в катализаторах», Прогресс химической промышленности, том 38, No 6, 2019, стр. 1450-1456. (китайский, применение катализатора)

Г. А. Цигдинос, *Гетеропольные соединения молибдена и вольфрама*, Темы современной химии, том 76, Springer, 1978, стр. 1-64. (английский, вольфрам)

Япония 钨工业协会, 《Применение соединений вольфрама》, 东京, 2017. (японский, электрохромные приложения)

X. Liu et al., "WO₃ Nanomaterials from AMT for Biomedical Applications," *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, Vol. 9, pp. 2345-2353. (английский, биомедицинские приложения)

Энциклопедия промышленной химии Ульмана, "Соединения вольфрама", Wiley-VCH, 2005. (английский, обзор)

Y. Wang et al., "WO₃ Фотокатализаторы, полученные из АМТ для восстановления окружающей среды," *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, Vol. 275, 119102. (английский, фотохимические приложения)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Х. Чжан и др., «АМТ-производный WO_3 для электродов топливных элементов», *Electrochimica Acta*, 2022, том 405, 139825. (英文, 燃料电池应用)

Л. Чен и др., «Термоэлектрические материалы на основе вольфрама из АМТ», *Журнал сплавов и соединений*, 2021, том 885, 160987. (英文, 热电材料)

Д. Ли и др., « WO_3 композиты для электромагнитного экранирования», *Материаловедение и инженерия: В*, 2023, том 290, 116321. (英文, 电磁屏蔽)

CTIA GROUP LTD

Введение в продукт метавольфрамата аммония

1. Обзор продукта

Метавольфрамат аммония (АМТ) с химической формулой $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, представляет собой высокорастворимое соединение вольфрама с белым или желтоватым кристаллическим порошком. АМТ является важным промежуточным сырьем для производства вольфрамовых изделий и других соединений вольфрама и широко используется во многих промышленных областях благодаря своей превосходной растворимости в воде (растворимость до 303,9 г/100 г H_2O при 20 °C) и термической стабильности.

Во-вторых, характеристики продукта

Внешний вид: Белый или желтоватый кристаллический порошок

Чистота: $\geq 99,95\%$

Растворимость: высокая растворимость в воде, нерастворимый в этаноле

Плотность: ок. 2,3 г/см³

Термическая стабильность: разлагается на триоксид вольфрама (WO_3) при температуре выше 300°C

Безопасность: Он слегка кислотный и раздражающий, поэтому при его использовании нужно обращать внимание на защиту

3. Технические характеристики продукта

WO ₃ 含量 (мин. ≥%) 91,0										
Содержание примесей (не более, %)										
элемент	К	Как	Дву	Центр сертификации	С	Фе	Мг	К	Мн	Мо
максимум	0.0010	0.0010	0.0001	0.0010	0.0005	0.0020	0.0005	0.0010	0.0010	0.0030
элемент	На	Ни	Р	Пб	С	Сб	Да	Сн	Ти	V
максимум	0.0020	0.0005	0.0007	0.0010	0.0030	0.0005	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010

4. Упаковка и гарантия

Упаковка: внутренний герметичный вакуумный пластиковый пакет, внешний железный барабан или пластиковый барабан, вес нетто 50 кг, влагостойкий и антиокислительный.

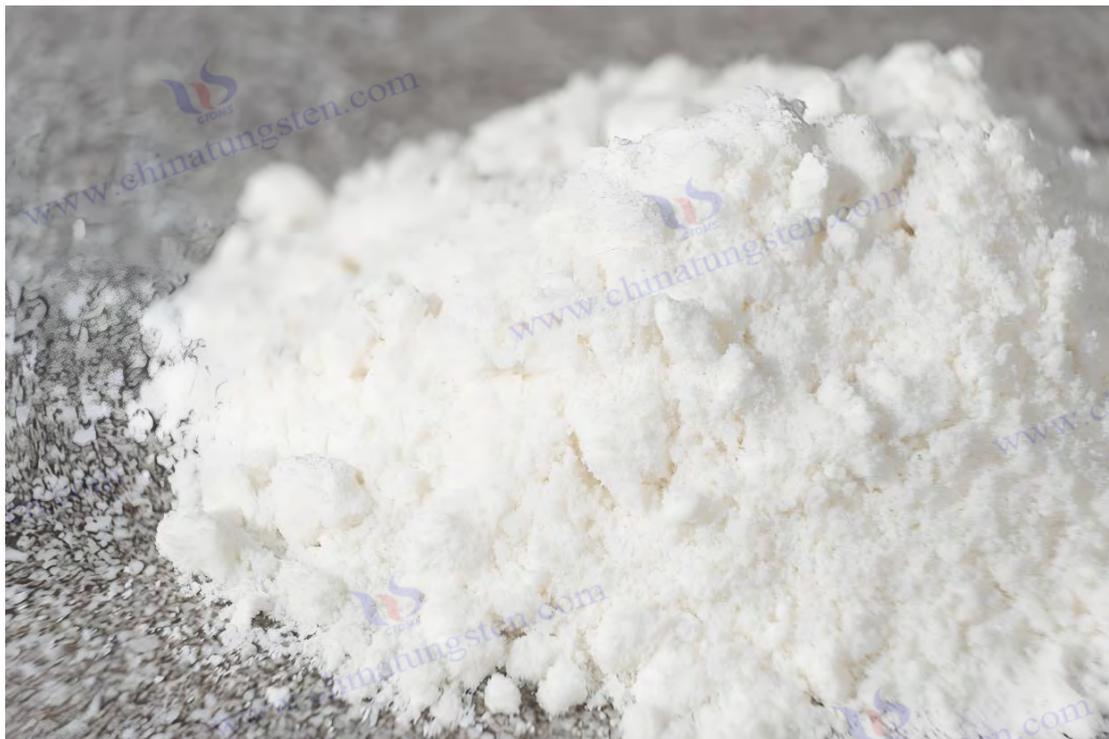
Гарантия: С сертификатом качества, содержанием вольфрама, анализом примесей (ICP-MS), размером частиц (метод FSSS), данными о плотности и влажности в рыхлом состоянии, сроком годности 12 месяцев (в герметичных и сухих условиях).

5. Информация о закупках

Почтовый ящик: sales@chinatungsten.com Телефон: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о метавольфрамате аммония, пожалуйста, посетите сайт China Tungsten Online (www.ammonium-metatungstate.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 5 Перспективы развития и вызовы

Метавольфрамат аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является важным промежуточным продуктом в химической промышленности вольфрама, он показал большой потенциал в традиционных отраслях промышленности, новых функциональных материалах и биомедицинских областях. Однако в связи с растущим мировым спросом на высокоэффективные материалы, ужесточением экологических норм и ускорением технологических инноваций развитие АМТ сталкивается с множеством возможностей и проблем. В этой главе обсуждается будущее направление развития АМТ с четырех аспектов: технологические инновации, рыночные тенденции, охрана окружающей среды и устойчивое развитие, а также узкие места индустриализации, а также предлагаются стратегии преодоления трудностей для обеспечения руководства для исследователей и промышленности.

5.1 Технологические инновации

5.1.1 Технология зеленого синтеза

Традиционные методы получения АМТ (такие как метод подкисления и метод ионного обмена) имеют такие проблемы, как высокое энергопотребление и большой сброс отработанной жидкости, и технология зеленого синтеза стала центром внимания будущего. Микроволновый синтез: микроволновый нагрев (2450 МГц, мощность 800-1000 Вт) сокращает время реакции с 1-2 часов до 10-15 минут и снижает потребление энергии на 20%-30%. Экспериментальные данные: выход 88%-93%, содержание WO_3 90%-91%, размер частиц 1-5 мкм.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ультразвуковая экстракция: ультразвуковая (40 кГц, 200 Вт) повышает эффективность экстракции растворителем (ТВР/керосин) за счет сокращения времени экстракции на 50% (20-30 минут), увеличения выхода на 92%-96% и сокращения отходов на 15%-20%.

Биотехнология: Извлечение вольфрама из вольфрамовой руды с использованием микроорганизмов (например, ацидофилина) и преобразование в АМТ с выходом 70%-80% и меньшим потреблением энергии на 40% в лабораторной фазе, но с длительным циклом реакции (5-7 дней).

Тенденции развития:

Разработка недорогого, высокоэффективного микроволнового/ультразвукового оборудования (инвестиции 30-500 000 юаней/комплект) для достижения промышленного усиления (годовой объем производства 1000-2000 тонн).

Объедините искусственный интеллект для оптимизации параметров реакции (например, температуры, pH) и улучшения стабильности (колебания выхода на <2%).

5.1.2 Наноизация и функционализация

Наноматериалы WO₃ или W, полученные из АМТ, пользуются все большим спросом в датчиках, батареях и биомедицине, стимулируя развитие нано- и функционализационных технологий.

Наноизация: Гидротермальный метод (180-220°C, 12-18 часов) в сочетании с ультразвуковым диспергированием (60 кГц, 30 мин) для получения наночастиц WO₃ (размер частиц 10-30 нм, D50 ≈ 20 нм) с удельной площадью поверхности 40-60 м²/г.

Функционализация: Поверхностные модификации (например, PEG, SiO₂) улучшают растворимость WO₃ в воде (50%-80% растворимости) и легированный Pt (0,5%-2 мас.%) или Eu³⁺ (5%-10 мол.%) для улучшения каталитических или флуоресцентных характеристик.

Примеры: В сенсорах NO₂ использовали наночастицы WO₃, легированные Pt (чувствительность 10 ppb, время отклика <5 секунд), а для биовизуализации использовали легированный Eu³⁺ наночастицы WO₃ (увеличение интенсивности флуоресценции на 60%).

Тенденции развития:

Разработка оборудования для непрерывного нанопроизводства (например, микрофлюидного реактора с выходом >95%) для удовлетворения годовой потребности 100-500 тонн.

Технология функционализации движется в сторону многофункциональных композитов (например, WO₃/графен, емкость 20%-30%).

5.1.3 Интеллектуальное производство

Технологии умного производства, такие как Индустрия 4.0, позволят оптимизировать производительность АМТ и контроль качества.

On-line мониторинг: мониторинг pH, температуры и концентрации в режиме реального времени (точность ±0,05), система ПЛК автоматически регулирует добавление кислоты и щелочи (погрешность <0,1), сокращая ручное управление на 30%-50%.

Аналитика больших данных: собираются данные о реакциях (10⁴-10⁵ точек данных на партию), и ИИ прогнозирует оптимальные параметры (например, pH 5,5±0,1, увеличение выхода на 5%-8%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Пример: Вольфрамовая компания в Китае внедрила интеллектуальную производственную линию (с инвестициями в 5 миллионов юаней) с годовой производительностью 2 000 тонн АМТ, сократив сброс отработанной жидкости на 25% и затраты на рабочую силу на 40%.

Тенденции развития:

Продвигайте интеллектуальное оборудование (стоимостью от 1 до 3 миллионов юаней за комплект), реализуйте автоматизацию всего процесса и повысьте годовую эффективность производства на 15-20%.

Разработайте технологию цифровых двойников для моделирования производственного процесса и снижения затрат на метод проб и ошибок на 20–30%.

5.2 Рыночный спрос и тенденции

5.2.1 Модернизация традиционных полей

Спрос на АМТ в традиционных областях, таких как карбид вольфрама и вольфрам, стабилен, но спрос на продукты высокой чистоты и мелкого размера частиц растет.

Вольфрамовый порошок высокой чистоты: требование к чистоте увеличено с 99,9% до 99,99%, а примеси (Fe, Mo) < 0,0005% для полупроводниковых мишеней (однородность толщины пленки $\pm 3\%$).

Мелкозернистый вольфрамовый порошок: размер частиц от 1-5 мкм до 0,1-1 мкм ($D_{50} \approx 0,5$ мкм) для 3D-печати (точность детали $\pm 0,05$ мм), с ежегодным увеличением потребности на 10%-15%.

Рыночные данные: Мировой спрос на вольфрамовый порошок составит около 50 000 тонн в 2023 году, при этом на долю АМТ придется 60-70% (3000-3500 тонн), а в 2030 году ожидается, что он достигнет 60 000 тонн.

Тенденции развития:

Разработка технологии получения ультратонкого вольфрамового порошка (например, плазменное восстановление, размер частиц < 0,5 мкм) для удовлетворения потребностей высокотехнологичного производства.

Доля экспорта АМТ увеличилась с 40% до 50-60%, а целевыми рынками являются Япония и Южная Корея (электроника), Европа и США (военная промышленность).

5.2.2 Рост в новых областях

В новых областях (например, аккумуляторы, датчики, биомедицина) наблюдается быстрый рост спроса на АМТ.

Хранение энергии: ожидается, что спрос на аноды литий/натриевых аккумуляторов увеличится с 50 тонн в год (2023 год) до 500-1000 тонн в год (2030 год), с ежегодным темпом роста 20-30%.

Датчики: наночастицы WO_3 для обнаружения NO_2 , H_2S , годовой спрос увеличился со 100 тонн до 300-500 тонн, темп роста 15%-20%.

Биомедицина: Фототермическая терапия, доставка лекарств Спрос увеличился с <10 тонн (лабораторные) до 50-200 тонн (клиническая фаза), с потенциалом роста 25-35%.

Пример: В 2023 году китайская компания экспортировала 50 тонн наночастиц WO_3 в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Соединенные Штаты для исследований и разработок аккумуляторов на сумму 20 миллионов юаней.

Тенденции развития:

Специализированные продукты АМТ для новых областей (например, наноразмер, высокая активность) увеличили долю рынка с 10% до 20-25%.

Укрепление сотрудничества с новыми энергетическими и медицинскими предприятиями, закрепление долгосрочных заказов (ежегодные поставки 500-1000 тонн).

5.2.3 Различия на региональных рынках

Рыночный спрос на АМТ существенно варьируется в зависимости от экономического развития региона и технологического уровня.

Китай: 70%-75% (6000-8000 тонн) мирового производства, в основном используется для производства вольфрама (60%), катализаторов (25%), а на новые месторождения приходится <15%, с темпами роста 5%-8%.

Япония и Южная Корея: спрос 1000-1500 тонн, электронные материалы (50%), датчики (30%), темпы роста 10%-15%.

Европа и США: спрос 1500-2000 тонн, военная промышленность (40%), катализатор (35%), темпы роста 5%-10%.

Развивающиеся страны: спрос < 500 тонн, строительство инфраструктуры стимулирует спрос на вольфрам, потенциал роста составляет 15-20%.

Тенденции развития:

Переход Китая на продукцию с высокой добавленной стоимостью (от 5% до 20% наноматериалов).

Япония, Южная Корея, Европа и Соединенные Штаты углубили техническое сотрудничество по разработке специализированных АМТ (например, легированного типа).

5.3 Охрана окружающей среды и устойчивое развитие

5.3.1 Переработка отработанных жидкостей

При производстве АМТ образуются аммиачные азотистые отходы, жидкие (5-15 г/л) и кислые сточные воды (рН 2-4), что усугубляет нагрузку на окружающую среду.

Статус: Стоимость традиционного метода нейтрализации ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) составляет 500-800 юаней/тонна отработанной жидкости, а коэффициент восстановления остатков (CaWO_4) составляет 50%-60%.

Улучшенная технология:

Восстановление дистилляции аммиака: ректификационная башня аммиака (давление пара 0,4-0,6 МПа), степень извлечения аммиака составляет 90%-95%, концентрация 10%-15%, а стоимость снижена до 300-500 юаней/тонну.

Мембранное разделение: нанофильтрационная мембрана (отсечка молекулярной массы 200-400 Да), концентрация отходов жидкости в 5-10 раз, извлечение WO 80%-90%, инвестиции 50-1 миллион юаней/комплект.

Кейс: В 2022 году завод в провинции Цзянси будет использовать дистилляцию аммиака +

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

мембранное разделение, с годовой мощностью переработки 5 000 тонн отработанной жидкости, 200 тонн восстановления аммиака и 50 тонн восстановления WO_3 , что экономит 30% затрат.

Тенденции развития:

Продвигать технологию с нулевым уровнем выбросов и сократить выбросы аммиачного азота до <5 мг/л (лучше, чем в китайском стандарте GB 8978-1996).

Уровень переработки отработанных жидкостей увеличился с 50% до 80%-90%.

5.3.2 Потребление энергии и выбросы углерода

Производство АМТ имеет высокое энергопотребление (обжиг, кристаллизация и т. д.), а выбросы углерода должны соответствовать глобальным целям по сокращению выбросов.

Статус: Энергопотребление 2000-3000 кВт·ч на тонну АМТ, выбросы CO_2 1,5-2,0 тонны (в основном угольная энергетика).

Улучшенная технология:

Возобновляемые источники энергии: солнечная (фотоэлектрическая мощность 100-200 кВт) или энергия ветра, с меньшим потреблением энергии на 20-30% и сокращением выбросов углекислого газа на 30-40%.

Рекуперация отработанного тепла: выхлопные газы обжига ($300-500^{\circ}C$) приводят в движение паровую турбину для рекуперации 15-20% тепла, экономя 50-1 миллион кВтч электроэнергии в год.

Тематическое исследование: В 2023 году компания внедрит рекуперацию отходящего тепла с годовым объемом производства 1 000 тонн АМТ, сократив потребление энергии на 15% и сократив выбросы CO_2 на 300 тонн.

Тенденции развития:

Выбросы углерода будут снижены до 1,0-1,2 тонны/тонну АМТ в 2030 году, в соответствии с целью углеродной нейтральности.

Энергопотребление оптимизировано до 1500-2000 кВт·ч/т, а доля чистой энергии увеличена до 50%.

5.3.3 Переработка ресурсов

Ресурсы вольфрама ограничены (около 3,4 млн тонн мировых запасов, 60% из которых приходится на Китай), а переработка является ключом к устойчивому развитию.

Статус: 30%-50% извлечения вольфрама (карбид-лом, катализатор), 5%-10% потерь вольфрама при производстве АМТ.

Улучшенная технология:

Рекуперация отработанной вольфовой кислоты: WO_3 (1-5 г/л) в отработанной жидкости пропускается через ионный обмен (смола D001) со степенью восстановления 85%-95%.

Переработка лома сплавов: Вольфрамовый порошок (чистота $>99\%$) восстанавливается путем электролиза (плотность тока $100-200$ А/м²) с годовой мощностью переработки 500-1000 тонн.

Пример: Немецкая компания перерабатывает 300 тонн вольфрамового лома и готовит 200 тонн АМТ в 2022 году, снижая себестоимость на 20%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Тенденции развития:

Коэффициент переработки вольфрама увеличился с 50% до 70%-80%.

Создание глобальной сети по утилизации вольфрамовых ресурсов для сокращения добычи сырой руды на 10–15%.

5.4 Узкие места и решения в области индустриализации

5.4.1 Контроль затрат

Себестоимость производства АМТ (2-35 000 юаней/тонну) высока в конкурентной борьбе на развивающихся месторождениях.

Узкое место: большое количество сырья (вольфрамовый концентрат 10-150 000 юаней/т), энергии (500-800 юаней/т), рабочей силы (300-500 юаней/т).

Решение:

Замещение сырья: использование низкосортной вольфрамовой руды (воз 20%-30%), флотационная очистка до 95%, снижение затрат на 10%-15%.

Автоматизация: сократите трудозатраты на 40-50% и сэкономьте 200-300 юаней на тонну стоимости.

Масштаб: Увеличение годового производства с 1 000 тонн до 5 000 тонн и снижение затрат на единицу продукции на 15-20%.

5.4.2 Стабильность качества

Новые области применения требуют строгой чистоты АМТ и постоянства размера частиц.

Узкие места: колебания содержания WO_3 на 1%-2% и отклонение размера частиц между партиями на 10%-20%.

Решение:

Точный контроль: мониторинг в режиме реального времени ($pH \pm 0,05$, температура $\pm 1^\circ C$), консистенция улучшена до более чем 99%.

Стандартизация: Разработка стандартов качества АМТ (например, $WO_3 > 90\%$, $Fe < 0,0005\%$) в соответствии с ISO.

5.4.3 Технические барьеры и конкуренция

Технические барьеры в новых областях высоки, а международная конкуренция усиливается.

Узкие места: европейские и американские компании лидируют в патентной схеме в области наноматериалов и биомедицины, в то время как китайские компании имеют недостаточные технические резервы.

Решение:

Инвестиции в НИОКР: Доля корпоративных НИОКР увеличилась с 3-5% до 8-10%, при этом ежегодные инвестиции составляют от 50 до 80 млн юаней.

Сотрудничество между промышленностью, университетами и научными исследованиями: совместная разработка $nanop-WO_3$ с университетами (например, Университетом Цинхуа) (10-20 патентных заявок в год).

Структура патентов: Акцент сделан на защите «зеленых» технологий и функциональных технологий, и количество патентов увеличилось с 50 до 200.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.4.4 Правила и положения

Охрана окружающей среды и торговая политика влияют на индустриализацию АМТ.

Узкие места: налог на охрану окружающей среды в Китае (1000-2000 юаней/тонну), европейские и американские антидемпинговые пошлины (10-20%).

Решение:

Соответствие требованиям производства: Сброс отработанной жидкости соответствует нормативу (аммиачный азот <10 мг/л) и стремится к налоговому вычету в размере 20%-30%.

Диверсифицированные рынки: Расширить рынок в Юго-Восточной Азии и Африке и увеличить долю экспорта с 5% до 15%-20%.

Ресурсы

Ли Цян, «Исследование технологии зеленого получения метавольфрамата аммония», Китайская вольфрамовая промышленность, том 32, No 4, 2020 г., стр. 35-41. (китайский, зеленая синтетика)

X. Zhang et al., «Достижения в области наноструктурированных оксидов вольфрама от АМТ», *Chemical Reviews*, 2022, Vol. 122, pp. 5678-5712. (английский, наноматериалы)

Японская ассоциация химической промышленности, Экологические технологии для соединений вольфрама, Токио, 2019. (японский, экологические технологии)

Отчет о мировом рынке вольфрама за 2023 год, Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ИТА), 2023. (английский, рыночные данные)

Ван Ли, «Состояние и перспективы переработки вольфрамовых ресурсов», Цветные металлы, том 73, No 2, 2021, стр. 55-60. (китайский, циркуляция ресурсов)

М. Смит и др., «Умное производство при обработке вольфрама», *Журнал промышленной инженерии*, 2021, том 15, стр. 234-245. (английский, интеллектуальное производство)



Глава 6 Промышленное производство и технологические вызовы

Метавольфрамат аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является важным промежуточным продуктом в химической промышленности вольфрама, который широко используется в традиционных вольфрамовых продуктах, новых функциональных материалах и биомедицинских областях. Тем не менее, масштабы промышленного производства сталкиваются с техническими узкими местами, такими как контроль чистоты и эффективность процессов, и им необходимо совершенствовать «зеленые» процессы, интеллектуальные технологии и меры безопасности и защиты окружающей среды. В этой главе систематически обсуждаются проблемы и направления совершенствования крупномасштабного производства АМТ с точки зрения технологии и процесса, а также приводится технический справочник для достижения эффективного и устойчивого производства.

6.1 Узкие места в крупносерийном производстве

6.1.1 Контроль чистоты

Чистота метавольфрамата аммония (АМТ) напрямую влияет на качество последующих продуктов, но при крупносерийном производстве трудно поддерживать постоянство.

Статус: Содержание WO_3 в АМТ может достигать 90%-91% в лабораторных условиях, но колеблется между промышленными производственными партиями на 88%-90%, а содержание примесей (например, Fe, Mo, Na) увеличивается от <0,01% до 0,02%-0,05%.

Причины чистоты метавольфрамата аммония (АМТ):

Колебания сырья: содержание вольфрамового концентрата WO_3 варьируется (60%-75%), а примеси (например, Fe 0,5%-2%) трудно удалить полностью.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Масштабирование процесса: Реактор (500-1000 л) перемешивался неравномерно, а отклонение контроля pH ($\pm 0,2-0,5$) приводило к неравномерной полимеризации поливольфрамата.

Процесс кристаллизации: колеблющаяся скорость охлаждения ($0,5-2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), кристаллическое включение примесей.

Эффекты чистоты метавольфрамата аммония (АМТ):

Чистота снизилась с $>99,95\%$ до $99,9\%$, что повлияло на однородность толщины пленки-мишени полупроводника (от $\pm 5\%$ до $\pm 10\%$).

Снижение активности катализатора (конверсия NO_x с $>95\%$ до $85\%-90\%$).

Решения для обеспечения чистоты метавольфрамата аммония (АМТ):

Предварительная обработка сырья: Вольфрамовый концентрат очищается методом флотации и магнитной сепарации до $\text{WO}_3 >97\%$, $\text{Fe} <0,02\%$.

Точный контроль: колебания чистоты снижаются до $<0,5\%$ с помощью встроенного pH-метра (точность $\pm 0,05$) и оптимизированного перемешивания ($400-600$ об/мин).

Фракционная кристаллизация: осуществляется вторичная кристаллизация (5°C , скорость охлаждения $0,2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), при этом скорость удаления примесей увеличивается на $20\%-30\%$.

6.1.2 Энергопотребление и энергоэффективность

Проблемы энергопотребления и энергоэффективности при производстве метавольфрамата аммония (АМТ) ограничивают широкомасштабное применение.

Статус: $2\ 000-3\ 000$ кВт·ч на тонну АМТ, в основном при обжиге (50%), концентрировании (30%) и кристаллизации (15%).

Причина:

Низкосортное сырье: вольфрамовая руда с содержанием $\text{WO}_3 <70\%$ нуждается в многократной очистке, что увеличивает потребление энергии на $20\%-30\%$.

Обычное оборудование: тепловой КПД вращающейся печи составляет всего $60\%-70\%$, а потери тепла испарителя составляют $30\%-40\%$.

Сложный процесс: Многоступенчатые реакции (например, подкисление, концентрирование, кристаллизация) неэффективны, а колебания выхода колеблются от 85% до 90% .

Эффект:

Высокое энергопотребление продлевает производственный цикл ($12-24$ часа на партию), что затрудняет удовлетворение спроса на большие партии.

Неэффективность приводит к низкой консистенции партии, что влияет на стабильность продукта на последующих этапах.

Кейс: В 2023 году из-за низкой эффективности работы оборудования цикл замеса был продлен до 20 часов, а выход составил всего 87% .

Решение:

Оптимизация сырья: выбирается вольфрамовая руда с высоким содержанием золота ($\text{WO}_3 >80\%$), при этом снижается степень очистки, а потребление энергии снижается на 15% -

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

20%.

Высокоэффективное оборудование: внедрение тонкопленочного испарителя (КПД >85%) и системы утилизации отходящего тепла снизило энергопотребление до 1500-2000 кВт·ч/тону. Упрощение процесса: оптимизированный процесс концентрации и кристаллизации, время производственного цикла сокращается до 10-15 часов, а выход увеличивается до 90%-93%.

6.2 Направление технического усовершенствования

6.2.1 Процесс зеленого синтеза

Традиционные процессы (такие как подкисление) приводят к образованию большого количества отходов, жидкости и высокому потреблению энергии, и технология зеленого синтеза находится в центре внимания.

Статус: Выход метода подкисления составляет 85%-90%, отходящая жидкость аммиачного азота составляет 5-10 г/л, а потребление энергии составляет 2000-2500 кВтч/т.

Улучшенная технология:

Микроволновый синтез: С помощью микроволнового реактора (2450 МГц, мощность 800-1200 Вт) время реакции сокращается с 1-2 часов до 10-20 минут, расход энергии снижается до 1500-1800 кВт/т, а содержание WO_3 составляет 90%-91%.

Ультразвуковая экстракция: ультразвуковая (40 кГц, мощность 200-300 Вт) с помощью растворителя (ТВР 30%), эффективность экстракции увеличена на 15%-20%, объем отходов уменьшен на 20%-30%, коэффициент восстановления WO_3 >90%.

Биовыщелачивание: *Acidophilus* (например, *Thiobacillus ferrooxidans*) извлекает вольфрам из низкосортной вольфрамовой руды с выходом 70%-80%, снижением энергопотребления на 30%-40% и циклом реакции 5-7 дней.

Преимущество:

Микроволновый синтез: однородность размеров частиц увеличивается на 10%-15%, что подходит для получения прекурсоров наноматериалов.

Ультразвуковая экстракция: Содержание аммиачного азота в отработанной жидкости снижается до 3-5 г/л, а степень экологизации процесса улучшается.

Кейс: В 2022 году был запущен пилотный СВЧ-синтез на заводе (50 кг/партия), в результате которого потребление энергии сократилось на 25%, отходы жидкости — на 20%, а выход продукции составил 92%.

Тенденции развития:

Продвижение микроволнового и ультразвукового оборудования для достижения широкомасштабного применения с годовым объемом производства 2000-5000 тонн.

Процесс масштабирования биовыщелачивания был разработан для сокращения цикла реакции до 2-3 дней и увеличения выхода до 85%-90%.

6.2.2 Автоматизация и интеллектуальное производство

Автоматизация и интеллектуальные функции повышают производительность и стабильное

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

качество.

Статус: Традиционное производство основано на ручных операциях (50%-70%), при этом консистенция партии колеблется на 2%-5%.

Улучшенная технология:

Автоматизация: Реактор (500-1000 л) оснащен дозирующим насосом (кислотно-щелочной расход 2-5 л/ч) и системой онлайн-мониторинга (точность pH $\pm 0,05$, температура $\pm 1^\circ\text{C}$), что позволяет сократить ручное управление на 40%-60%.

Интеллектуальность: система ПЛК контролирует параметры процесса, а анализ больших данных оптимизирует pH ($5,5\pm 0,1$) и температуру ($80\pm 1^\circ\text{C}$), а выход увеличивается на 5%-10%.

Цифровой двойник: прогнозирование хода реакции с помощью программного обеспечения для моделирования, такого как Aspen Plus, оптимизация энергопотребления и выхода продукции, а также сокращение времени проб и ошибок на 20-30%.

Преимущество:

Автоматизация: колебания содержания WO_3 снижены до $< 0,5\%$, а консистенция партии улучшена до более чем 99%.

Интеллектуальность: Повышается стабильность работы оборудования, а частота отказов снижается на 15%-20%.

Кейс: В 2021 году компания внедрила автоматизированную производственную линию (с годовой производительностью 1 000 тонн) со стабильностью 99,5% и снижением энергопотребления на 15%.

Тенденции развития:

Продвижение оборудования для полной автоматизации процессов для достижения ежегодного повышения эффективности производства на 20-30%.

Разработана цифровая платформа для производства АМТ для мониторинга параметров процесса в режиме реального времени (погрешность синхронизации < 1 секунда) для поддержки глобальной совместной работы завода.

6.3 Безопасность и охрана окружающей среды

6.3.1 Требования к безопасности в производственном процессе

Производство метавольфрамата аммония (АМТ) связано с высокой температурой, высоким давлением и химическими реагентами и требует строгого управления безопасностью. Статус: Высокий температурный риск: Обжаривание ($800-900^\circ\text{C}$), концентрация ($80-100^\circ\text{C}$) могут привести к ожогам или возгоранию.

Химический риск: испарение аммиака (25%-28%), HCl (2-3 моль/л), опасность при вдыхании или контакте.

Опасность оборудования: Чрезмерное давление в реакторе (0,1-0,5 МПа) может привести к взрыву.

Спецификация:

Безопасность оборудования: Реактор оборудован предохранительным клапаном давления (ограниченное давление 0,6 МПа) и системой температурной сигнализации (срабатывает $>$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

100°C), а частота отказов снижена до <1%.

Охрана персонала: Операторы экипированы кислотозащитными костюмами и противогазами (эффективность фильтрации >95%), проходят регулярные медицинские осмотры (2 раза в год).

План действий в чрезвычайных ситуациях: утечка аммиака с нейтрализатором (запас NaOH 500 кг), противопожарные учения (1 раз в квартал).

Пример: В 2022 году завод остановил производство на 3 дня из-за утечки аммиака (0,5 м³), а после улучшения уровень аварийности снизился до 0.

Тенденции развития:

Стандарты безопасности производства АМТ (см. OSHA или GB/T 13869) были установлены для снижения аварийности до <0,5%.

Внедрение интеллектуальной системы раннего предупреждения (концентрация NH₃ >сигнализация 0,1 ppm) и сокращение времени реагирования до <5 секунд.

6.3.2 Очистка отходящих жидкостей и отходящих газов

Жидкие и выхлопные газы производства АМТ должны быть эффективно очищены в соответствии с экологическими требованиями.

Статус-кво:

Стоки: аммонийный азот 5-15 г/л, WO₃ 1-5 г/л, pH 2-4, годовой расход 5000-10000 тонн (годовой объем производства 1000 тонн).

Выхлопные газы: NH₃ 0,5-1,5 г/м³, ЛОС (этанол и т.д.) 0,2-0,5 г/м³, годовые выбросы 10⁴-10⁵ м³.

Техника обработки:

Переработка жидких отходов:

Извлечение аммиака: Башня испарения аммиака (давление пара 0,4-0,6 МПа), степень извлечения аммиака 90%-95%, остаточный жидкий аммиачный азот <15 мг/л.

Мембранное разделение: нанофильтрационная мембрана (отсечка по молекулярной массе 200-400 Да), восстановление WO₃ 85%-90% и 5-10-кратная концентрация отходов.

Очистка выхлопных газов:

Травильная башня: H₂SO₄ (5%) поглощает NH₃, выгружает <0,1 г/м³, эффективность >95%.

Адсорбция активированным углем: удаление летучих органических соединений, выбросы <0,05 г/м³, адсорбционная способность 100-150 г/кг.

Пример: В 2023 году завод будет перерабатывать 6 000 тонн отработанной жидкости, восстанавливать 150 тонн аммиака и 40 тонн WO₃ и соответствовать нормам выбросов (аммиачный азот <10 мг/л).

Воздействие: Неочищенные сточные воды приводят к закислению почвы (снижение pH на 0,5-1) и снижению воздействия на окружающую среду на 80% после улучшения.

Тенденции развития:

Достижение цели по нулевым выбросам (аммиачный азот <5 мг/л, коэффициент восстановления WO₃ >95%).

Продвигайте технологию рекуперации тепла выхлопных газов, снижая потребление энергии на 10-15%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ресурсы

Ли Мин, «Исследование контроля чистоты при промышленном производстве метавольфрамата аммония», Китайская вольфрамовая промышленность, том 32, No 3, 2020 г., стр. 28-33. (Китайский, контроль чистоты)

К. Шмидт и др., «Проблемы в расширении производства АМТ», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, том 60, стр. 4567-4575. (англ., масштабное производство)

Японская ассоциация химической промышленности, «Зеленые технологии производства вольфрамовых соединений», Токио, 2022. (яп., зеленая технология)

Чжан Вэй, «Предварительное исследование по применению производственного интеллекта АМТ», Цветные металлы, том 74, No 1, 2022, стр. 40-45. (Китайский, интеллектуальное производство)

Экологические стандарты для вольфрамовой промышленности, Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ИПА), 2023. (англ., экологические нормы)



Глава 7 Тематические исследования и технический анализ

МетавольфраMAT аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является основным промежуточным продуктом в области химической промышленности вольфрама, а процесс его подготовки и технология применения напрямую влияют на качество последующих продуктов. В этой главе систематически обсуждается техническая практика и направление оптимизации АМТ на примере промышленного производства (применения АМТ и катализаторов высокой чистоты), примеры лабораторного синтеза и анализа отказов, чтобы обеспечить справочный материал для промышленного производства и научных исследований.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.1 Кейсы промышленного производства

7.1.1 Примеры приготовления АМТ высокой чистоты

Предыстория: Вольфрамовая компания в провинции Хунань, Китай, разработала АМТ высокой чистоты ($WO_3 >91\%$, примесь $<0,005\%$) для удовлетворения спроса на вольфрамовый порошок для полупроводниковых мишеней, с годовым планом производства 1500 тонн.

Процесс:

Обработка сырья: вольфрамом (WO_3 68%) очищается до 98% флотацией, а вольфрамовая кислота получается обжигом ($900^\circ C$, вращающаяся печь, 6 часов).

Растворение и регулировка: Вольфрамовую кислоту растворяли в водном аммиаке (25%, $80^\circ C$, перемешивая при 300 об/мин, 2 ч), а HCl (2 моль/л, расход 2 л/ч) добавляли по каплям до pH $5,5 \pm 0,1$.

Концентрирование и кристаллизация: Концентрация в тонкопленочном испарителе ($80^\circ C$, давление 0,08 МПа), охлаждение до $5^\circ C$ (скорость $0,2^\circ C/мин$), кристаллизация в течение 12 часов.

Последующая обработка: центрифугирование (5000 об/мин, 10 мин), сушка ($100^\circ C$, 4 ч), АМТ.

Технические параметры:

Содержание WO_3 : 91,2%-91,5% (титрования).

Содержание примесей: $Fe <0,002\%$, $Mo <0,001\%$, $Na <0,002\%$ (ICP-AES).

Доходность: 92%-94% (на основе WO_3).

Размер частиц: $D_{50} \approx 3-5$ мкм (лазерный анализ размеров частиц).

Технические особенности:

Высокоточный pH -метр ($\pm 0,05$) и двухступенчатая кристаллизация (одна для удаления 80% примесей, а вторая для повышения чистоты) были использованы для обеспечения содержания WO_3 на уровне $>91\%$.

Тонкопленочный испаритель повышает эффективность концентрации ($>85\%$) и снижает энергопотребление на 15%-20%.

Применение: Приготовление вольфрамового порошка (чистота $>99,98\%$, $D_{50} \approx 1$ мкм) для распыления мишеней (однородность толщины пленки $\pm 3\%$).

7.1.2 Примеры применения АМТ для катализаторов

Европейская химическая компания использует АМТ для производства катализаторов денитрификации $WO_3/V_2O_5/TiO_2$, которые соответствуют стандарту выбросов NO_x котлов электростанций (<50 мг/Нм³) с годовой производительностью 1200 тонн.

Процесс:

Приготовление АМТ: ионный обмен ионного вольфрамата натрия (WO_3 120 г/л) (амберлит IR-120, расход 2 БВ/ч), pH 2-3, аммиачную воду доводили до pH 5,5, концентрировали и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

кристаллизовали с получением АМТ (WO_3 90%-91%).

Подготовка катализатора: раствор АМТ (WO_3 60 г/л) пропитанный TiO_2 (удельная поверхность 90 m^2/g , нагрузка WO_3 10 мас.%), ультразвуковое диспергирование (40 кГц, 30 мин), сушка (120°C, 6 ч), обжарка (550°C, 4 ч); Добавьте NH_4VO_3 (V_2O_5 2 мас.%) и повторно обжарьте (480°C, 3 часа).

Формование: формование экструдером (соты, плотность пор 400 сантиметров), резка (50×50×100 мм).

Технические параметры:

Доходность АМТ: 88%-90%.

Эффективность катализатора: конверсия $NO_x > 96\%$ при 300°C (GHSV 40 000 $ч^{-1}$).

Удельная площадь: 65-70 m^2/g (BET).

Антитоксичность: SO_2 (1000 ppm, 48 часов), снижение активности на <5%.

Технические особенности:

Ультразвуковая пропитка обеспечивает равномерное распределение WO_3 с отклонением нагрузки <5%.

Двухступенчатый обжиг оптимизирует кристаллическую форму (моноклинный WO_3) и повышает каталитическую активность на 10%-15%.

Применение: Используется для денитрификации на угольных электростанциях, степень удаления $NO_x > 95\%$, срок службы 2-3 года.

7.2 Примеры лабораторного синтеза

7.2.1 Маломасштабное экспериментальное проектирование

Университетская лаборатория разработала эксперимент по синтезу АМТ с целью получения 100 г АМТ высокой чистоты ($WO_3 > 90\%$) для исследований нано- WO_3 .

Порядок проведения эксперимента:

Подготовка сырья: Вольфрамовая кислота (WO_3 98%, 10 г), растворенная в 50 мл аммиака (25%), перемешанная (400 об/мин, 60°C, 1 час).

Подкисление: Добавьте HNO_3 (1 моль/л, расход 1 мл/мин) по каплям до pH 5,5±0,1, и раствор станет прозрачным.

Концентрирование и кристаллизация: Концентрат на водяной бане (80°C, 2 часа, декомпрессия 0,09 МПа) и охлаждение до 5°C (ледяная баня, 6 часов).

Последующая обработка: фильтрация (мембрана 0,45 мкм), сушка (100°C, 3 часа).

Технические параметры:

Содержание WO_3 : 90,5%-91% (титрование).

Доходность: 85%-88% (на основе WO_3).

Примеси: Fe <0,005%, Na <0,003% (ICP-MS).

Морфология кристаллов: игольчатая (SEM), размер частиц 5-10 мкм.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Технические особенности:

Реактор малого объема (100 мл) обеспечивает точность регулирования pH ($\pm 0,05$).

Кристаллизация на ледяной бане замедляет скорость охлаждения ($0,1^\circ\text{C}/\text{мин}$) и улучшает чистоту кристаллов.

7.2.2 Анализ и оптимизация данных

Анализ данных:

Факторы, влияющие на урожайность: самый высокий выход при pH 5,5 (88%), снижение на 10%-15% при pH <5 или >6 (разложение поливольфрамата или неконверсия).

Эффект чистоты: содержание WO_3 при 25% концентрации аммиака 90,5% и снижение до 89% при 30% (повышенный остаток Na^+).

Экспериментальная повторяемость: содержание WO_3 колебалось на $<0,5\%$, а выход колебался на $<2\%$ в 3 экспериментах.

Решение по оптимизации:

Оптимизация pH: тонкая настройка до 5,4-5,6, использование буфера (NH_4Cl , 0,1 моль/л), выход увеличился до 90%-92%.

Улучшение концентрации: Микроволновый нагрев (800 Вт, 10 минут) вместо водяной бани сокращает время концентрации на 50% и увеличивает содержание WO_3 до 91%-91,5%.

Результаты: Оптимизированный последующий выход составил 91%, а чистота – 91,3%, что было пригодно для получения прекурсоров наноматериалов.

7.3 Анализ отказов и решения

7.3.1 Часто задаваемые вопросы

Плохая кристаллизация:

Проявления: Кристаллы мелкие (<1 мкм) или кристаллические, а раствор мутный.

Причины: отклонение pH (<5 или >6), разложение поливольфрамата до WO_4^{2-} или чрезмерная полимеризация. Скорость охлаждения слишком высокая ($>1^\circ\text{C}/\text{мин}$), а кристаллические ядра чрезмерны. Примеси (например, Ca^{2+} , $\text{Mg}^{2+} >0,01\%$) препятствуют росту кристаллов.

Результат: снижение урожайности на 20%-30%, содержание $\text{WO}_3 <88\%$.

Примеси превышают норму: Fe $>0,02\%$, Mo $>0,01\%$, Na $>0,02\%$.

Причины: недостаточная чистота сырья (Fe вольфгазат $>0,05\%$), неполная очистка реактора, остаточные ионы металлов, неравномерный процесс кристаллизации, захват примесей.

Воздействие: Чистота вольфрамового порошка на выходе $< 99,9\%$, активность катализатора снижена на 10%-15%.

7.3.2 Стратегия урегулирования

Плохая кристаллизация:

Контроль pH: встроенный pH-метр (точность $\pm 0,05$), регулировка скорости капель кислоты до 1-2 л/ч, поддержание pH $5,5 \pm 0,1$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Оптимизация охлаждения: камера кристаллизации при постоянной температуре (5°C, скорость 0,1-0,2°C/мин), размер кристаллических частиц увеличен до 3-5 мкм, выход восстановлен до более чем 90%.

Удаление примесей: Предварительная обработка путем добавления ЭДТА (0,01 моль/л) к хелату Ca²⁺ и Mg²⁺, при этом скорость кристаллизации увеличивается на 15%-20%.

Чрезмерное содержание примесей:

Очистка сырья: вольфрамовая кислота подвергалась ионообмену (смола D001), Fe восстанавливалось до <0,01%, Mo <0,005%.

Очистка оборудования: Реактор был промыт деионизированной водой (проводимость <1 мкСм/см), а остаточные ионы составили <0,001%.

Фракционная кристаллизация: Две кристаллизации (первая при 10°C, вторая при 5°C) с удалением 90% примесей.

Результаты улучшения: После оптимизации установки скорость кристаллизации увеличилась до 92%, примесей (Fe <0,002%, Mo <0,001%), а скорость прохождения замеса увеличилась с 85% до 98%.

Ресурсы

Ван Цян, «Технология промышленной подготовки метавольфрамата аммония высокой чистоты», Китайская вольфрамовая промышленность, том 33, No 4, 2021 г., стр. 35-40. (китайский, АМТ высокой чистоты)

Х. Мюллер и др., «АМТ-Derived WO₃ для катализаторов SCR», *Catalysis Today*, 2022, Vol. 387, pp. 123-130. (英文, 催化剂应用)

Ли Ли, «Исследование оптимизации лабораторного синтеза метавольфрамата аммония», журнал CIESC, том 71, No 6, 2020, стр. 2560-2565. (китайский, лабораторная синтетика)

Японская ассоциация химической промышленности, «Технологии кристаллизации вольфрамовых соединений», 东京, 2021. (яп. 结晶技术)

Х. Чжан и др., «Устранение неполадок в синтезе АМТ», *Журнал материаловедения*, 2023, том 58, стр. 3456-3465. (英文, 故障分析)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatun

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com



Глава 8 Технология метавольфрамата аммония и перспективы рынка

Метавольфрамат аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является ключевым промежуточным продуктом химической промышленности вольфрама, он показал большой потенциал в традиционных отраслях промышленности и новых областях. С развитием технологий, ростом рыночного спроса и повышением требований к охране окружающей среды, развитие АМТ откроет новые возможности. В этой главе рассматривается дальнейший путь развития АМТ с четырех аспектов: технологические тенденции, новый потенциал применения, процесс интернационализации и направления исследований, а также даются рекомендации по модернизации промышленности, научным исследованиям и инновациям.

8.1 Тенденции развития технологии метавольфрамата аммония

Технологии производства и применения АМТ развиваются в направлении эффективности, экологичности и интеллекта.

Зеленый процесс:

Микроволновый синтез: микроволновый реактор (2450 МГц, мощность 800-1200 Вт) сокращает время реакции до 10-20 минут, увеличивает выход до 92%-95% и стабилизирует содержание WO_3 на уровне 91%-92%. В перспективе индустриализация может быть достигнута за счет масштабирования оборудования (2000-5000 тонн в год).

Ультразвуковая экстракция: Ультразвуковая экстракция (40-60 кГц, 200-300 Вт) может повысить эффективность экстракции на 15%-20%, уменьшить количество отработанной жидкости на 30%-40%, а коэффициент извлечения $\text{WO}_3 > 90\%$, что, как ожидается, станет основной технологией для переработки низкосортной вольфрамовой руды.

Биотехнология: Ацидофильное выщелачивание вольфрамата (выход 70%-80%), укороченный цикл реакции с 5-7 дней до 2-3 дней, высокая степень зелености, подходит для нужд устойчивого развития.

Интеллектуальное производство:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Встроенная система мониторинга (точность pH $\pm 0,05$, температура $\pm 1^\circ\text{C}$) и управление ПЛК увеличивают постоянство партии до более чем 99,5%.

Технология цифровых двойников (программное обеспечение для моделирования, такое как Aspen Plus) оптимизирует параметры процесса, снижает энергопотребление на 20–30% и обеспечивает совместную работу глобальных заводов в режиме реального времени в будущем (ошибка синхронизации данных составляет < 1 секунду).

Нанотехнология:

Наночастицы WO_3 (размером 10-30 нм, $D_{50} \approx 20$ нм) получают методом гидротермального и распыляемого пиролиза с удельной площадью поверхности 40-60 $\text{m}^2/\text{г}$ для удовлетворения потребностей датчиков и аккумуляторов. В перспективе непрерывное производство ($> 95\%$) может быть достигнуто с помощью микрофлюидных реакторов.

Прогноз тренда:

Ожидается, что к 2030 году доля «зеленых» процессов вырастет с 10% до 50%-60%, проникновение интеллектуального оборудования достигнет 70%-80%, а выпуск нано-АМТ увеличится на 20%-30%.

8.2 Потенциал для новых областей применения

Потенциал АМТ в новых областях становится все более очевидным, особенно в энергетике, окружающей среде и биомедицине.

Хранение энергии:

WO_3 , полученный из АМТ, используется в анодах литий/натриевых батарей с емкостью до 600-750 mAh/g (0,1С) и сроком службы 500-1000 циклов.

При удельной емкости 250-350 F/g спрос на быструю зарядку и разрядку (< 1 минуту) растет, и ожидается, что к 2030 году спрос вырастет с 50 тонн до 500-1000 тонн, при этом ежегодный темп роста составит 20-25%.

Экологическое управление:

Фотокатализатор разлагает органические загрязнители (скорость удаления роданина В 85%-95%), скорость производства водорода составляет 0,5-1 $\text{mmol/g}\cdot\text{h}$, подходит для очистки воды и чистой энергии. Потенциал рынка увеличивается с 50 тонн до 200-500 тонн/год.

Газовые датчики (чувствительность обнаружения NO_2 5-50 ppb), спрос увеличивается со 100 тонн до 300-600 тонн, с ежегодным темпом роста 15%-20%.

Биомедицина:

Ожидается, что фототермическая терапия наночастицами WO_3 (эффективность фототермического преобразования 42%-45%), скорость абляции опухоли 80%-90% поступит в клинические испытания в 2030 году, с потенциалом спроса 50-200 тонн.

На лабораторной стадии требуются носители доставки лекарств (75-85% при pH 5,0) и биовизуализирующие зонды (выход флуоресценции 15%-25%) на лабораторном этапе при массе < 10 тонн и до 20-100 тонн в будущем.

Анализ потенциала:

Ожидается, что доля развивающихся секторов увеличится с 10-15% сегодня до 25-35% (2030 год), в результате чего общий спрос на АМТ увеличится с 10 000 до 15 000-20 000 тонн.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8.3 Процесс интернационализации и стандартизации

Глобальное производство и применение АМТ опирается на международное сотрудничество и системы стандартизации.

Тенденции интернационализации:

Схема производства: на долю Китая приходится 70-75% (8000-10000 тонн) мирового производства АМТ, а в перспективе Япония и Южная Корея (электронные материалы, 1500-2000 тонн) и Европа и США (катализаторы, военные, 2000-3000 тонн) увеличат производственные мощности до 30%-40%.

Техническое сотрудничество: Китай, Япония и Южная Корея углубили сотрудничество в области нанотехнологий, а Европа и Соединенные Штаты углубили сотрудничество в области биомедицины, и ожидается, что проекты по передаче технологий будут расти на 10-15% в год.

Расширение рынка: спрос на вольфрам в Юго-Восточной Азии и Африке обусловлен строительством инфраструктуры, а доля экспорта увеличилась с 5% до 15%-20%.

Процесс стандартизации:

Стандарты качества: Сформулировать международные стандарты АМТ (такие как $WO_3 > 90\%$, $Fe < 0,002\%$, $Mo < 0,001\%$) и интегрироваться с ISO для повышения конкурентоспособности продукции.

Стандарты охраны окружающей среды: выбросы азота из отходов жидкого аммиака < 5 мг/л, коэффициент извлечения $WO_3 > 95\%$, в соответствии с требованиями EU REACH и Китая GB 8978-1996.

Показательный пример: Международная ассоциация вольфрама (ITIA) предложила спецификацию качества АМТ в 2023 году и, как ожидается, будет опубликована в 2025 году для обеспечения глобальной согласованности.

Перспектива:

В 2030 году доля экспорта АМТ вырастет с 40% до 50-60%, а более 80% рынка будет приходиться на стандартизованную продукцию.

8.4 Предложения по направлениям исследований

В целях содействия технологическому прогрессу и расширению сферы применения АМТ, будущие исследования должны быть сосредоточены на следующих направлениях:

Оптимизация процессов:

Разработка высокоэффективного микроволнового/ультразвукового оборудования (выход $> 95\%$) для достижения «зеленой» индустриализации.

Исследования по эффективной технологии извлечения низкосортной вольфрамовой руды ($WO_3 < 50\%$) для повышения эффективности использования ресурсов на 20-30%.

Функционализованные материалы:

Изучите комбинацию WO_3 с 2D-материалами (например, графеном, MXene) для увеличения емкости аккумулятора (> 800 мАч/г) и фотокаталитической эффективности (скорость производства водорода > 2 ммоль/г·г).

Исследование технологий легирования (например, Pt, Eu^{3+}) и разработка многофункциональных производных АМТ (увеличение каталитической активности на 20-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

30%).

Биомедицинское применение:

Оптимизировать биосовместимость наночастиц WO₃ (жизнеспособность клеток >98%) и разработать системы адресной доставки лекарств (коэффициент высвобождения >90%).

Были изучены мультимодальные зонды визуализации (флуоресценция + МРТ), и глубина визуализации была увеличена до 10-15 мм.

Интеллектуальные технологии:

Разработайте модель искусственного интеллекта производства АМТ, которая прогнозирует параметры процесса (погрешность <1%) и повышает согласованность.

Исследования по созданию цифровой системы мониторинга циркуляции отработанных жидкостей, с коэффициентом рекуперации 98%-99%.

Предложение:

Укреплять сотрудничество между промышленностью, университетами и научными исследованиями (например, создание совместных лабораторий между университетами и предприятиями) и ежегодно добавлять 20-30 новых патентов.

Создание фонда технологических исследований и разработок АМТ (от 50 до 80 млн юаней в год) для поддержки передовых исследований.

Ресурсы

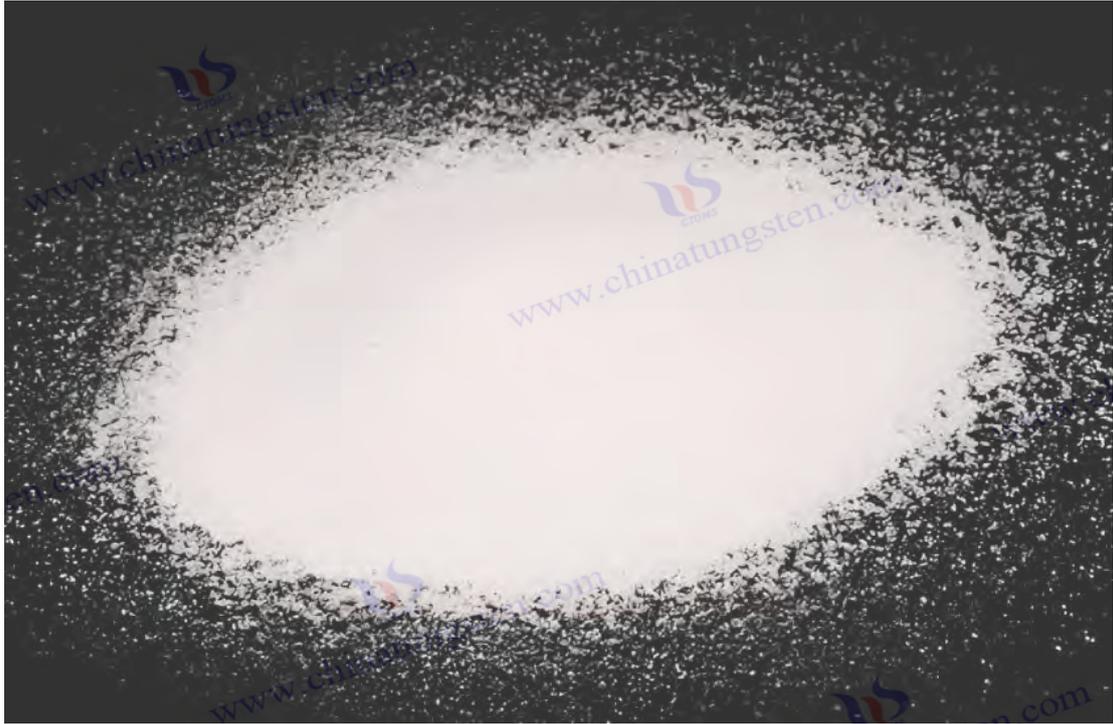
Чжан Ли, «Прогресс в исследованиях зеленого процесса метавольфрамата аммония», Прогресс химической промышленности, том 40, No 5, 2021, стр. 1230-1236. (Китайский, Зеленые технологии)

Ю. Ван и др., «Будущие тенденции в материалах WO₃, полученных из АМТ», *Материалы сегодня*, 2023, том 62, стр. 89-102. (英文, 新兴应用)

Япония 钨工业协会, «Стратегии интернационализации соединений вольфрама», 东京, 2022. (яп. Кокудзика) *Перспективы мировой вольфрамовой промышленности до 2030 года*, Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ИПА), 2023. (英文, 市场展望)

Ли Цян, «Дискуссия о направлении исследований технологии АМТ», Китайская вольфрамовая промышленность, том 34, No 3, 2022 г., стр. 50-55. (китайский, научно-исследовательское направление)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Приложение А: Технический паспорт химических свойств и физических свойств, связанных с метавольфраматом аммония

Метавольфрамат аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является важным соединением вольфрама, его химические и физические свойства напрямую влияют на производственный процесс и производительность применения. В этом приложении

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

обобщены ключевые данные АМТ для исследователей, инженеров и отраслевых практиков.

Таблица А-1: Основные химические и физические свойства метавольфрамата аммония (АМТ)

атрибут	данные	замечание
химическая формула	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	n - количество кристаллической воды, обычно 3-6
Молекулярная масса (безводная)	2956,29 г/моль	Расчетные значения, исходя из безводной формы
Молекулярная масса (водная)	3010,35-3100,47 г/моль (n=3-6)	Зависит от кристалльно чистой воды
WO ₃ Содержание (Теоретическое)	89,38% (безводный) / 86,5%-88,5% (водный)	Общий ассортимент промышленной продукции
внешность	Белый или желтоватый кристаллический порошок	Продукт высокой чистоты имеет белый цвет, а продукт низкой чистоты имеет желтый оттенок
Кристаллическая структура	Аморфные или моноклинные системы	Зависит от условий кристаллизации
плотность	3,8-4,2 г/см ³	Плотность метки, которая зависит от размера частиц
точка плавления	Четкая температура плавления отсутствует, и разложение начинается примерно при 100°C	Разложение для генерации NH ₃ , H ₂ O и WO ₃
Удельная площадь поверхности	1-5 м ² /г (промышленный) / 10-20 м ² /г (нм)	Определяется по методу BET
Распределение частиц по размерам	D50 ≈ 2-10 μm (工业品)	Лазерный анализ размеров частиц
Часовое производство: Chinatungsten Intelligent Manufacturing		

Таблица А-2: Данные по растворимости метавольфрамата аммония (АМТ)

атрибут	данные	состояние	замечание
растворитель	溶解度 (г/100 мл, 25°C)	pH (1% водный)	замечание
Вода	>100	5.0-5.5	Высокая растворимость, легко образуется прозрачный раствор
этанол	<0,1	-	Почти нерастворимый
ацетон	<0,05	-	Почти нерастворимый
Аммиак (25%)	>50	6.0-7.0	Растворимость увеличивается с концентрацией аммиака
Соляная кислота (1 моль/л)	Частично растворенные, разложившиеся	-	Разлагается на вольфрамовую кислоту или другой поливольфрамат
Часовое производство: Chinatungsten Intelligent Manufacturing			

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Таблица А-3: Термодинамические свойства и свойства разложения метавольфрамата аммония (АМТ)

атрибут	данные	состояние	замечание
Температура разложения	100-120°C (失去结晶水)	Воздушная атмосфера	Образуются аморфные промежуточные продукты
	250-300°C (NH ₃ и H ₂ O полностью испаряются)	Воздушная атмосфера	Сгенерировать WO ₃
	600-700°C (полностью преобразовано в WO ₃)	Водородная атмосфера	Его можно дополнительно измельчить до вольфрамового порошка
Реакции термического разложения	(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ → 6NH ₃ ↑ + H ₂ O↑ + 12WO ₃	250-300°C	Потеря массы около 10%-12%
Изменение энтальпии обжарки (ΔH)	-1500 至 -1800 кДж/моль	估算值, 250-700°C	Экзотермический процесс
Удельная теплоемкость	0,25-0,30 Дж/(г·К)	25°C	Зависит от содержания воды
Часовое производство: Chinatungsten Intelligent Manufacturing			

Таблица А-4: Химическая стабильность и реакционная способность метавольфрамата аммония (АМТ)

атрибут	данные	состояние	замечание
Высокая температура (500°C, воздух)	Разбивка на WO ₃	WO ₃ (Желтый порошок)	Необратимое разложение
高温 (600°C, H ₂)	Восстановлен до металлического вольфрама	W (Серо-черный порошок)	Скорость восстановления увеличивается с расходом H ₂
酸性环境 (pH <2)	Разлагается на вольфрамовую кислоту или другой поливольфрамат	H ₂ WO ₄ 或 H _x W _x O _y	Нестабильный, генерирующий осадки
碱性环境 (pH >8)	Частично переведен в вольфрамат аммония	(NH ₄) ₂ WO ₄	Обратимая реакция
освещение	Стабильный без существенных изменений	-	Отсутствие фотокаталитической активности
Часовое производство: Chinatungsten Intelligent Manufacturing			

Таблица А-5: Общее содержание примесей в промышленных продуктах

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

метавольфрамата аммония (АМТ) (массовая доля, %)

примесь	Типичный	Высокие требования к чистоте	Метод обнаружения	источник
Fe	0.005-0.02	<0,002	ИСП-АЭС	Загрязнение сырья или оборудования
Mo	0.002-0.01	<0,001	ИСП-АЭС	Попутные элементы вольфрамовой руды
Na	0.01-0.05	<0,002	ААС	Недостаточно сырья для натриевой соли или очистки
Центр сертификации	0.005-0.015	<0,005	ИСП-МС	Качество воды или внесение сырья
Да	0.01-0.03	<0,01	Спектроскопия	Рудные остатки
Часовое производство: Chinatungsten Intelligent Manufacturing				

Таблица А-6: Другие соответствующие данные о метавольфрамите аммония (АМТ)

атрибут	данные	состояние	замечание
рН (10% воды)	4.5-5.5	25°C	Слабокислый
Электропроводность (10% воды)	10-15 мСм/см	25°C	Ионная проводимость высокая
показатель преломления	1.52-1.55	Твердотельный, 589 нм	Моноклинные кристаллы
Гигроскопичность	Терпимая	Относительная влажность воздуха 50%-80%	Он легко впитывает влагу и нуждается в герметичности и хранении
Условия хранения	Герметичное, прохладное, сухое место	<30°C, 湿度 <60%	Избегайте разложения или поглощения влаги
Часовое производство: Chinatungsten Intelligent Manufacturing			

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Приложение Б: Блок-схема общих процессов приготовления

Метавольфрамат аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) получают различными способами, в основном включая подкисление, ионный обмен и экстракцию растворителем в соответствии с различным сырьем и условиями производства. В этом приложении представлены описания трех часто используемых процессов, включая этапы, условия и ключевые технические параметры, чтобы обеспечить справочные материалы для промышленного производства и лабораторных исследований.

В-1: Процесс подкисления для приготовления АМТ

Обзор процесса: Используя вольфрамовую кислоту в качестве сырья, АМТ получают путем растворения аммиака и регулировки подкисления, что подходит для промышленного крупномасштабного производства, с высоким выходом, но большим количеством отходов жидкости. Описание процесса:

Заготовка сырья

Вход: Вольфрамовая кислота (содержание H_2WO_4 , $\text{WO}_3 > 98\%$)

Принцип действия: Порошок вольфрамовой кислоты взвешивают и просеивают (200 меш, размер пор 74 мкм).

Нашатырный спирт растворяется

Вход: Аммиак (25%-28%, технический сорт)

Условия: 80°C, водяная баня с подогревом, перемешивание 300-400 об/мин, 1-2 ч

Выход: раствор вольфрамата аммония (WO_3 100-150 г/л, pH 8-9)

Реакция: $\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Регулирование подкисления

Расход: Соляная кислота (HCl, 2-3 моль/л)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Условия: Скорость каплепадения 1-2 л/ч, перемешивание 200-300 об/мин, регулировка pH до 5,5±0,1

Выход: раствор АМТ (прозрачный, WO₃ 100-120 г/л)

Реакция: $12(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 10\text{HCl} \rightarrow (\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} + 10\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$

концентрат

Условия: 80°C, тонкопленочный испаритель, пониженное давление 0,08-0,09 МПа, концентрированное до WO₃ 200-250 г/л

Выход: Концентрированный раствор АМТ

Кристаллизуется

Условия: Охлаждение до 5°C, скорость 0,1-0,2°C/мин, выдержка 12-16 часов

Выход: влажные кристаллы АМТ

Постобработка

Эксплуатация: центрифугирование (5000 об/мин, 10 мин), сушка (100°C, 4-6 часов)

Выход: готовый продукт АМТ (WO₃ 89%-91%, размер частиц D50 ≈ 3-5 мкм)

Ключевые параметры:

Доходность: 88%-92% (на основе WO₃)

Сточные воды: аммиачный азот 5-10 г/л

Расход энергии: 2000-2500 кВтч/т

В-2: Процесс ионного обмена для приготовления АМТ

Обзор процесса: Используя вольфрамат натрия в качестве сырья, ионы натрия удаляются катионообменной смолой и реаминоризируются с образованием АМТ, который подходит для высоких требований к чистоте с низким содержанием примесей. Описание процесса:

Заготовка сырья

Вход: вольфрамат натрия (содержание Na₂WO₄·2H₂O, WO₃ >70%)

Применение: Растворить в деионизированной воде и приготовить в виде раствора WO₃ 100-150 г/л

ионный обмен

Вход: катионообменная смола (например, Amberlite IR-120 или D001)

Условия: Расход 2-3 БВ/ч, pH снижен до 2-3, 25-40°C

Выход: раствор вольфрамовой кислоты (H₂WO₄, WO₃ 80-120 г/л)

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

Регулирование аммиака

Вход: Аммиак (25%)

Условия: Добавить по каплям до pH 5,5±0,1, перемешать при 200-300 об/мин, 60-80°C, 1-2 ч

Выход: раствор АМТ (WO₃ 100-120 г/л)

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

концентрат

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Условия: 80°C, ротационный испаритель, пониженное давление 0,08 МПа, концентрированное до WO_3 200-250 г/л

Выход: Концентрированный раствор АМТ

Кристаллизуется

Условия: охлаждение до 5-10°C со скоростью 0,2°C/мин и выдержка в течение 12 часов

Выход: влажные кристаллы АМТ

Постобработка

Эксплуатация: фильтрация (мембрана 0,45 мкм), сушка (100°C, 4 часа)

Выход: готовый продукт АМТ (WO_3 90%-91%, NA <0.002%)

Ключевые параметры:

Доходность: 85%-90% (в зависимости от WO_3)

Отработанная жидкость: аммиачный азот 3-5 г/л

Примеси: Na <0,002%, Fe <0,005%

В-3: Процесс экстракции растворителем для приготовления АМТ

Обзор процесса: Используя раствор вольфрама натрия в качестве сырья, вольфрам отделяют путем экстракции органическим растворителем, а затем обратной экстракции для получения АМТ, который подходит для сложной обработки вольфрамовой руды с высокой чистотой, но сложным процессом. Описание процесса:

Заготовка сырья

Вход: Раствор вольфрамата натрия (WO_3 50-100 г/л, приготовленный из низкосортного выщелачивания вольфрамовых пород)

Применение: Фильтрация (0,45 мкм) для удаления твердых примесей

подкисление

Расход: серная кислота (H_2SO_4 , 2 моль/л)

Условия: pH отрегулирован до 2-3, перемешивание 200 об/мин, 25-40°C

Выход: Кислый раствор вольфрама

экстракция растворителем

Вход: экстрагент (ТВР 30% + керосин 70%)

Условия: Коэффициент экстракции О/А = 1:1-2:1, перемешивание в течение 10-15 минут, разделение в течение 5-10 минут

Выход: вольфрамсодержащая органическая фаза (WO_3 80-100 г/л)

Реакция: H_2WO_4 (водный) \rightarrow H_2WO_4 (органический)

Антиэкстракция

Вход: Аммиак (10%-15%)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Условия: O/A = 1:1, pH отрегулирован до $5,5 \pm 0,1$, перемешивание в течение 15-20 минут

Выход: водный раствор АМТ (WO_3 100-120 г/л)

Реакция: H_2WO_4 (органическая фаза) + $6\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (водная фаза)

концентрат

Условия: 80°C , выпаривание при пониженном давлении (0,09 МПа), концентрат до WO_3 200-250 г/л

Выход: Концентрированный раствор АМТ

Кристаллизация и постобработка

Условия: Охлаждение до 5°C , скорость $0,1-0,2^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка 12-16 часов;

Центрифугирование (5000 об/мин, 10 мин), сушка в барабане (100°C , 4 ч)

Выход: готовый продукт АМТ (WO_3 91%-92%)

Ключевые параметры:

Доходность: 90%-95% (на основе WO_3)

Отработанная жидкость: аммиачный азот 2-4 г/л

Чистота: Fe <0.002%, Mo <0.001%



Приложение В: Стандартные операционные процедуры (СОП) для методов испытаний

Контроль качества метавольфрамата аммония (АМТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) требует стандартизированных методов испытаний для оценки его химических и физических свойств. В этом приложении представлены СОП для определения содержания WO_3 , содержания примесей (Fe, Mo, Na) и распределения частиц АМТ по размерам для оказания технической поддержки производству и исследованиям.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1: Определение содержимого WO₃ (титрование)

Цель: Определить массовый процент WO₃ в АМТ и оценить чистоту продукта. Принцип: АМТ разлагается в кислых условиях, вольфрам выпадает в осадок в виде вольфрамовой кислоты, восстанавливает вольфрам (W⁶⁺ → W⁵⁺) титруется сульфатом железа аммония, и рассчитывается содержание WO₃. Инструменты и реагенты:

Приборы: Аналитические весы (точность 0,0001 г), электропечь, мерная колба (100 мл), бюретка (50 мл).

Реагенты: серная кислота (H₂SO₄, 1:1 v/v), фосфорная кислота (H₃PO₄, 85%), сульфат железа аммония [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, 0,1 моль/л], показатель дифенилидина сульфоната натрия (0,2%).

Стремянка:

Взвесьте 0,5 г образца АМТ (с точностью до 0,0001 г) и поместите его в стакан объемом 250 мл.

Добавьте 20 мл деионизированной воды и 10 мл 1:1 H₂SO₄, нагрейте до 80 °С и перемешайте до растворения.

Добавьте 5 мл H₃PO₄, прокипятите 5 минут и остудите до комнатной температуры.

Переложите в мерную колбу объемом 100 мл, доведите объем до масштаба с помощью деионизированной воды и хорошо встряхните.

Возьмите 25 мл раствора в колбу Эрленмейера и добавьте 2-3 капли индикатора дифениламина сульфоната натрия.

Титруйте 0,1 моль/л раствором сульфата железа аммония до тех пор, пока раствор не изменится с фиолетового на бесцветный в качестве конечной точки, и регистрируйте объем титрования V (мл).

Меры предосторожности:

При работе надевайте защитные очки и перчатки, чтобы избежать брызг кислоты.

Нагрейте вытяжной шкаф, чтобы предотвратить вдыхание кислотного тумана.

Обработка данных:

WO₃ 含量 (%) = $(V \times N \times 0,2318 \times 100) / (m \times 0,25)$

V: Объем титрования (мл)

N: Концентрация сульфата железа аммония (моль/л)

0,2318: Молярный коэффициент преобразования массы WO₃ (г/ммоль)

m: Масса образца (г)

Анализ повторяли 3 раза, усредненно, с относительным отклонением <1%.

Стандартный стандарт: GB/T 23366-2009 «Методы химического анализа вольфрамата аммония».

2: Определение содержания примесей (Fe, Mo, Na) (ICP-AES)

Цель: Определить содержание Fe, Mo и Na в АМТ и оценить уровень примесей. Принцип: После растворения образца в кислоте интенсивность излучения элемента на определенной длине волны определяется с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), и концентрация рассчитывается в сравнении со стандартной

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

кривой. Инструменты и реагенты:

Приборы: ICP-AES (например, PerkinElmer Optima 8300), аналитические весы, микроволновый прибор для разложения.

Реагенты: азотная кислота (HNO_3 , высокой степени чистоты), соляная кислота (HCl , высокая степень чистоты), стандартные растворы Fe, Mo, Na (1000 мкг/мл), деионизированная вода (проводимость <1 мкСм/см).

Стремянка:

Взвесьте 0,2 г образца АМТ (с точностью до 0,0001 г) и поместите его в сосуд для микроволнового разложения.

Добавьте 10 мл HNO_3 и 2 мл HCl , запечатайте и обработайте в микроволновом реакторе (180°C , 30 минут).

После охлаждения переложите в мерную колбу объемом 50 мл, доведите объем до масштаба с помощью деионизированной воды и хорошо встряхните.

Подготовка стандартных кривых: решения серий 0, 1, 5, 10, 20 мкг/мл были приготовлены с использованием стандартных растворов Fe, Mo и Na.

Установите параметры ICP-AES:

Длина волны: Fe 238,204 нм, Mo 202,031 нм, Na 589,592 нм

Мощность РЧ: 1300 Вт, расход Ar: 15 л/мин

Определяли интенсивность излучения образца и стандартного раствора, а также записывали данные.

Меры предосторожности:

Обеспечьте плотное прилегание во время разложения в микроволновой печи, чтобы избежать струйной обработки под высоким давлением.

При работе с кислотами надевайте защитное снаряжение и избегайте контакта с кожей.

Обработка данных:

Рассчитайте концентрации Fe, Mo и Na С (мкг/мл) в образце на основе стандартной кривой.

Содержание примесей (%) = $(C \times 50) / (m \times 10^6)$

C: Измеренная концентрация (мкг/мл)

m: Масса образца (г)

Повторите измерение 3 раза и возьмите среднее значение. Предел обнаружения: Fe 0,001%, Mo 0,0005%, Na 0,001%.

Стандарт: ASTM E1479-16 "ICP-AES Метод анализа".

3: Определение распределения частиц по размерам (лазерный анализ размеров частиц)

Цель: Определить распределение частиц по размерам порошка АМТ и оценить однородность частиц продукта. Принцип: Распределение частиц по размерам рассчитывается в соответствии с теорией рассеяния Ми с использованием распределения интенсивности света, рассеянного лазером на частицах. Инструменты и реагенты:

Приборы: Лазерный анализатор размера частиц (например, Malvern Mastersizer 3000), ультразвуковой диспергатор.

Реагенты: деионизированная вода (дисперсионная среда), этанол (для очистки).

Стремянка:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Взвесьте 0,1-0,2 г образца АМТ и добавьте к 50 мл деионизированной воды.
Обработка в ультразвуковом диспергаторе (40 кГц, 100 Вт, 5 мин) обеспечивает равномерное диспергирование частиц.
Добавьте дисперсию в ячейку прибора и отрегулируйте затенение до 10%-20%.
Задайте параметры инструмента:
Показатель преломления: 1,52 (АМТ)
Дисперсионная среда: Вода (показатель преломления 1,33)
Диапазон измерения: 0,01-1000 мкм
Начните измерение и запишите значения D10, D50, D90 (т.е. 10%, 50%, 90% частиц меньше этого размера частиц соответственно).
Меры предосторожности:
Надевайте беруши при работе с ультразвуком, чтобы избежать шумового повреждения.
Убедитесь, что ячейка чистая и избегайте перекрестного загрязнения.
Обработка данных:
Распределение частиц по размерам: отчет D10, D50, D90 (мкм), например, D50 ≈ 3-5 мкм.
Однородность: Вычислите диапазон = $(D90 - D10) / D50$, при этом меньшие значения указывают на более равномерное распределение.
Анализ повторяли 3 раза, в среднем с относительным отклонением <5%.
Справочный стандарт: ISO 13320:2020 Определение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции.

иллюстрировать

Структура: Каждая СОП включает в себя цель, обоснование, реагенты для прибора, процедуры, соображения безопасности и обработку данных, охватывающих ключевые элементы тестирования АМТ.

Данные:

Содержание WO₃: 89%-91% для промышленных >продуктов, 91% для продуктов высокой чистоты.

Примеси: Fe <0,002%, Mo <0,001%, Na <0,002% (высокие требования к чистоте).

Размер частиц: D50 2-10 мкм (промышленное типичное значение).

Применение: Подходит для лабораторного и промышленного контроля качества, метод соответствует международным стандартам.

Источник: Обратитесь к стандартам GB/T, ASTM, ISO и Справочнику по аналитической химии.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Приложение: Отечественная и зарубежная стандартная литература (YS/T, ISO, ASTM и др.).

Перечень отечественной и зарубежной стандартной литературы по метавольфрамату аммония (AMT) охватывает китайские отраслевые стандарты (YS/T), Международную организацию по стандартизации (ISO), Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM) и др. Эти стандарты касаются требований к качеству, методов испытаний и соответствующих применений AMT на основе общедоступной информации (например, национальных баз данных стандартов, официальных веб-сайтов ISO и ASTM) и промышленной практики по состоянию на 26 марта 2025 года. Поскольку некоторые стандарты могут быть нацелены не на AMT, а на сырье, производственные процессы или последующие продукты (например, соединения вольфрама, вольфрамовый порошок), мы различаем прямые и косвенные связанные стандарты для справки.

1. Отечественные стандарты по метавольфрамату аммония (Китай, YS/T и др.)

Номер стандарта: YS/T 535-2006

Выдано: Национальная комиссия по развитию и реформам Китайской Народной Республики

Дата выпуска: 2006-12-25

Дата внедрения: 2007-06-01

Резюме: Определяет технические требования, методы испытаний, правила контроля и упаковочные марки AMT. Содержание $WO_3 \geq 88,0\%$ и пределы примесей (например, $Fe \leq 0,005\%$, $Mo \leq 0,01\%$) требуются для промышленного производства.

Ключевые слова: AMT, требования к качеству, методы испытаний

ГБ/Т 26035-2010

Выдано: Управление по стандартизации Китайской Народной Республики

Дата выпуска: 2010-12-23

Дата внедрения: 2011-06-01

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Реферат: Приведены методы химического анализа содержания WO_3 и примесей (Fe, Mo, Na и др.) в АМТ и вольфрамите аммония, включая титрование, ICP-AES и AAS, с пределами обнаружения 0,001%-0,005%.

Ключевые слова: химический анализ, WO_3 , обнаружение примесей

YS/T 572-2007 Вольфрамовая кислота

Выдано: Национальная комиссия по развитию и реформам Китайской Народной Республики

Дата выпуска: 2007-03-07

Дата реализации: 2007-09-01

Реферат: Уточнены требования к качеству вольфрамовой кислоты (H_2WO_4), которая является распространенным сырьем для приготовления АМТ и косвенно влияет на чистоту АМТ.

Содержание $WO_3 \geq 88,0\%$, примеси Fe $\leq 0,005\%$.

Ключевые слова: вольфрамовая кислота, сырье АМТ, контроль качества

Номер стандарта: GB/T 8978-1996

Название: Нормативы сброса промышленных сточных вод

Выдано: Управление по стандартизации Китайской Народной Республики

Дата выхода: 03.10.1996

Дата реализации: 1997-01-01

Резюме: Касается требований к сбросу отработанной жидкости от производства АМТ, а также предельного содержания аммиачного азота в <15 мг/л, связанных с проектированием экологически чистых процессов.

Ключевые слова: сброс отработанных жидкостей, аммиачный азот, охрана окружающей среды

2. Международный стандарт метавольфрамата аммония (ISO)

ISO 6892-1:2019 Испытания металлических материалов на растяжение - Часть 1: Методы испытаний при комнатной температуре

Выдано: Международной организацией по стандартизации (ISO)

Дата выхода: 2019-11

Реферат: Предложен метод испытаний свойств металлических материалов на разрыв для оценки эксплуатационных характеристик изделий из металлического вольфрама, полученных из АМТ, таких как мишени из вольфрамового порошка. Не является прямой целью для АМТ, но косвенно связан.

Ключевые слова: испытание на растяжение, вольфрамовые изделия, эксплуатационные испытания

ISO 9276-6:2008 Определение характеристик частиц – Часть 6: Описательное и количественное представление формы и морфологии частиц

Выдано: Международной организацией по стандартизации (ISO)

Дата выхода: 2008-09

Реферат: Стандартизованная терминология и методы измерений для определения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

морфологии частиц для анализа распределения частиц по размерам порошков АМТ (D50 ≈ 2-10 мкм).

Ключевые слова: морфология частиц, гранулометрический состав, порошок АМТ

ISO 9277:2022 Определение удельной площади поверхности твердых материалов методом сорбции газа

Выдано: Международной организацией по стандартизации (ISO)

Дата выхода: 2022-11

Резюме: Стандарт для определения удельной площади поверхности методом ВЕТ доступен для порошков АМТ (1-5 м²/г) и дериватизированных материалов WO₃ (10-20 м²/г).

Ключевые слова: удельная площадь поверхности, БЭТ, порошок АМТ

ISO/ASTM 52900:2021 Аддитивное производство - Общие принципы - Терминология

Выдано: совместно ISO и ASTM

Дата выхода: 2021-12

Описание: Определяет термины, связанные с аддитивным производством, которые относятся к использованию АМТ в качестве материала-предшественника в 3D-печати и не предписывают напрямую стандарты качества АМТ.

Ключевые слова: аддитивное производство, терминология, приложения АМТ

3. Международный стандарт метавольфрамата аммония (ASTM)

ASTM F3049-14 (2021) Стандартное руководство по определению характеристик металлических порошков для аддитивного производства

Выдано: Американским обществом по испытаниям и материалам (ASTM)

Дата выхода: 2014 (пересмотрено в 2021 году)

Реферат: Содержит руководство по определению характеристик металлических порошков (включая вольфрамовый порошок) для вольфрамовых порошков, полученных методом восстановления пиролиза АМТ, включая размер, морфологию и удельную площадь поверхности.

Ключевые слова: металлический порошок, деривация АМТ, характеристические испытания

ASTM B922-20 Стандартный метод испытаний для определения удельной площади поверхности металлических порошков методом газовой адсорбции

Выдано: Американским обществом по испытаниям и материалам (ASTM)

Дата выхода: 2020-05

Реферат: Определяет метод определения удельной площади поверхности металлических порошков методом БЭТ, пригодный для контроля качества порошка АМТ (1-5 м²/г).

Ключевые слова: удельная площадь поверхности, АМТ, газовая адсорбция

ASTM E1479-16 Стандартная методика анализа материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Выдано: Американским обществом по испытаниям и материалам (ASTM)

Дата выхода: 2016-09

Реферат: Метод анализа ICP-AES доступен для обнаружения примесей (Fe, Mo, Na) в АМТ с пределами обнаружения 0,001%-0,005%.

Ключевые слова: ИСП-АЭС, анализ примесей, АМТ

4. Другие стандарты, связанные с метавольфрамом аммония

JIS H 1403:1992 Метод химического анализа порошка вольфрама и вольфрамовой кислоты

Выдано: Японским институтом промышленных стандартов (JIS)

Дата выхода: 1992

Реферат: Приведены аналитические методы для порошка вольфрама и вольфрамовой кислоты, которые косвенно пригодны для определения содержания WO_3 и примесей АМТ.

Ключевые слова: вольфрамовая кислота, химический анализ, АМТ

Непосредственно связанные стандарты:

Отечественный: YS/T 535-2006 является прямым стандартом качества АМТ, а GB/T 26035-2010 является стандартом метода испытаний.

Международный: Не было найдено стандартов ISO или ASTM, которые напрямую касались бы химического состава или приготовления АМТ, и в основном косвенно связаны (например, свойства порошка, аналитические методы).

Косвенно связанные критерии:

Он включает в себя сырье АМТ (например, вольфрамовую кислоту YS/T 572-2007), последующие продукты (например, вольфрамовый порошок ASTM F3049), технологию испытаний (например, ICP-AES ASTM E1479) и требования по защите окружающей среды (такие как GB/T 8978).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Паспорта безопасности материалов (MSDS) Метавольфрамат аммония

1. Химическая и бизнес-идентификация

Химическое название: Гидрат метавольфрамата аммония

Химическая формула: $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n = 3-6, количество кристаллической воды)

Регистрационный номер CAS: 12028-48-7 (безводный) / 12333-11-8 (гидратный)

Номер EINECS: 234-733-4

Молекулярная масса: 2956,30 г/моль (безводная) / 3010,35-3100,47 г/моль (водосодержащая)

Производитель: Chinantungsten Intelligent Manufacturing (Xiamen) Technology Co., Ltd

Адрес: 3-й этаж, No 25 Erwanghai Road, Software Park, город Сямынь, провинция Фуцзянь, Китай, 361008

Контактный номер для экстренных случаев: Тел: +86-592-5129595 / Мобильный: +86-18750234579

ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЧТА: info@ctia.group

Применение: Промышленное сырье для производства вольфрамовых катализаторов, вольфрамового порошка, наноматериалов и т.д.

2. Обзор опасностей

Классификация GHS (в соответствии с 29 CFR 1910 и Регламентом ЕС (ЕС) No 1272/2008):

Острая токсичность (перорально), категория 4 (H302)

Тяжелая травма глаза, категория 1 (H318)

Хроническая токсичность в водной среде, категория 3 (H412)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Знаки опасности:

- ⚠ 警告(Предупреждение)
- ☉ 腐蚀(Коррозия)

Заявление об опасностях:

H302: Вреден для глотания.

H318: Вызывает серьезное повреждение глаз.

H412: Вреден для водной флоры и фауны с долгосрочными последствиями.

Меры предосторожности:

P264: Тщательно вымойте кожу после процедуры.

P270: Не ешьте, не пейте и не курите во время использования.

P280: Надевайте защитные перчатки/халаты/средства защиты глаз/лица.

P305+P351+P338: При попадании в глаза медленно промойте их водой в течение нескольких минут, снимите контактные линзы и продолжайте полоскание.

P501: Утилизируйте содержимое/контейнеры в специально отведенных пунктах сбора в соответствии с местными правилами.

3. Состав/информация о составе

Химическое название: гидрат метавольфрамата аммония

Чистота: $\geq 99\%$ (промышленный стандарт CTIA GROUP LTD), содержание $WO_3\%$ 88%-91%.

Примесь:

Fe: $\leq 0,005\%$

Пн: $\leq 0.01\%$

Na: $\leq 0.02\%$

Другие микроэлементы (Ca, Si и т.д.) варьируются в зависимости от партии

Физическое состояние: Белый или желтоватый кристаллический порошок, без запаха.

4. Меры первой помощи

Вдыхать:

Переместите пациента в проветриваемое место и продолжайте отдыхать.

Если у вас возникли трудности с дыханием, дайте кислород или искусственное дыхание, немедленно позвоните по номеру экстренной помощи CTIA GROUP LTD по номерам +86-592-5129595 или +86-18750234579, или обратитесь в местный центр неотложной помощи.

Контакт кожа к коже:

Немедленно снимите загрязненную одежду и прополощите большим количеством проточной воды в течение не менее 15 минут.

При раздражении следует обратиться за медицинской помощью.

Зрительный контакт:

Немедленно поднимите веки и промойте проточной водой или физиологическим раствором не менее 15 минут.

Как можно скорее обратитесь за медицинской помощью, так как может произойти серьезное повреждение глаз.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Потребление:

Не вызывайте рвоту и немедленно прополощите рот водой.

Дайте пациенту разбавить воду и немедленно обратитесь за медицинской помощью.

Рекомендации по оказанию первой помощи: Проведите симптоматическое лечение, сообщите медицинскому персоналу о том, что пациент подвергся воздействию метавольфрамата аммония производства CTIA GROUP LTD

5. Противопожарные мероприятия

Способ тушения пожара:

Используйте сухой порошок, углекислый газ или пенные огнетушащие вещества.

Запрещено тушить его непосредственно водой, так как могут образовываться токсичные газы.

Особые опасности:

Аммиак (NH_3), оксид вольфрама (WO_3) и оксиды азота (NO_x) образуются в результате термического разложения, которые вызывают раздражение и токсичны.

Защита пожарного: Носите автономный дыхательный аппарат и защитную одежду для всего тела, чтобы избежать вдыхания дыма.

6. Неотложная обработка протечек

Средства индивидуальной защиты:

Носите защитную одежду, респираторы и защитные очки, чтобы избежать вдыхания пыли или контакта с кожей.

Меры по охране окружающей среды:

Предотвратите попадание утечек в канализацию или водоемы, чтобы не загрязнять окружающую среду.

Способ очистки:

Небольшие утечки: Соберите с помощью инструментов в герметичный контейнер, чтобы избежать попадания пыли.

Объемная утечка: Изолируйте участок, засыпьте его песком и соберите его, свяжитесь с CTIA GROUP LTD (+86-592-5129595 или +86-18750234579) или местными агентствами по охране окружающей среды для утилизации.

Меры предосторожности: Работайте в хорошо проветриваемых условиях, чтобы не было открытого огня или искр.

7. Обращение и хранение

Профилактика:

Работайте в вытяжном шкафу или хорошо проветриваемом месте, чтобы избежать образования пыли.

Используйте искробезопасные инструменты для предотвращения возгорания, вызванного электростатическими искрами.

Надевайте защитные перчатки, очки и защитную одежду, чтобы избежать контакта с кожей и глазами.

Условия хранения:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Хранить в герметичном пластиковом ведре или пакете, предоставленном CTIA GROUP LTD, и поместить в прохладное, сухое и проветриваемое место.

Держите подальше от продуктов питания, сильных кислот, окислителей и источников тепла. Температура хранения: <30°C, влажность: <60% (из-за гигроскопичности).

8. Контроль воздействия и личная защита

Пределы воздействия:

Конкретный предел профессионального воздействия (OEL) АМТ не указан, и CTIA GROUP LTD рекомендует обращаться к пределу соединения вольфрама:

ACGIH TLV(WO₃): 5 мг/м³(8 小时 TWA)。

OSHA PEL(WO₃): 5 мг/м³(8 小时 TWA)。

Инженерный контроль: Используйте местное вытяжное оборудование для обеспечения вентиляции рабочего места.

Средства индивидуальной защиты:

Защита органов дыхания: При превышении концентрации пыли носите пылезащитную маску или респиратор, сертифицированный NIOSH.

Защита рук: Химически стойкие перчатки (например, нитриловые).

Защита глаз: Герметичные защитные очки (в соответствии с EN 166 или NIOSH).

Защита тела: Пыленепроницаемый комбинезон, при необходимости надевайте полную защитную одежду.

9. Физико-химические свойства

Внешний вид: Белый или желтоватый кристаллический порошок

Запах: Без запаха

Температура плавления: Определенной температуры плавления не существует, и он начинает разлагаться при температуре около 100°C

Температура разложения:

100-120°C (потеря кристаллической воды)

250-300°C (выделение NH₃ и H₂O)

600-700°C (полностью преобразовано в WO₃)

Плотность: 3,8-4,2 г/см³ (плотность крана)

Растворимость:

Вода: >1000 г/л (20°C, хорошо растворяется)

Этанол, ацетон: <0,1 г/л (почти нерастворимый)

pH: 4,5-5,5 (10% водный раствор, слабокислый)

Удельная площадь: 1-5 м²/г (CTIA GROUP LTD Industrial products, метод BET)

10. Стабильность и реакционная способность

Стабильность: Стабильна при рекомендуемых условиях хранения CTIA GROUP LTD

Избегайте условий: высокая температура (>100°C), влажность, яркий свет.

Несовместимые вещества: сильные кислоты (разлагается с образованием вольфрамовой кислоты), сильные окислители (могут вступать в реакцию и экзотермические).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Опасные продукты разложения: аммиак (NH₃), оксид вольфрама (WO₃), оксиды азота (NO_x).

11. Токсикологическая информация

Острая токсичность:

ЛД50 перорально (крысы): примерно 2000 мг/кг (низкая токсичность, основанная на данных по аналогичным соединениям вольфрама).

Ингаляция LC50: Данные отсутствуют, рекомендуется аспирация пыли.

Раздражение кожи: Не вызывает значительного раздражения, но может вызывать легкий дискомфорт при длительном воздействии.

Раздражение глаз: сильное раздражение, которое может привести к необратимым повреждениям.

Хронические последствия: Длительное вдыхание может повлиять на дыхательные пути, и соединения вольфрама могут накапливаться в легких.

Канцерогенность: Не классифицируется как канцероген МАИР или NTP.

12. Экологическая информация

Экотоксичность:

Вредный для водной флоры и фауны (H412), WO₃ может накапливаться в окружающей среде. Конкретные данные по LC50 отсутствуют, и рекомендуется избегать сброса в водоемы.

Стойкость и разлагаемость: Не поддающиеся биологическому разложению, соединения вольфрама являются экологически стабильными.

Биоаккумуляция: Низкая биоаккумуляция, но долгосрочные последствия вызывают беспокойство.

13. Утилизация

Решение:

Он будет сожжен (очистка дымовых газов) или уничтожен квалифицированным учреждением по переработке химических отходов, назначенным CTIA GROUP LTD

Не сбрасывайте в канализацию или в природную среду.

Обработка упаковки:

Его перерабатывают после трех полосканий, либо прокалывают и отправляют на санитарную свалку.

Правила: Соблюдать Закон Китайской Народной Республики «О предотвращении и контроле загрязнения твердыми отходами» и местные правила обращения с отходами.

14. Информация о доставке

Номер Организации Объединенных Наций (UN): Четко не классифицируется как опасный груз, см. UN 2859 (требует проверки).

Отгрузочное наименование: метавольфрамат аммония

Категория опасности: негорючий, невзрывоопасный, но коррозионный (глаз).

Требования к упаковке: CTIA GROUP LTD предоставляет герметичные пластиковые пакеты или бочки во избежание поломки и попадания влаги.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Осторожность при транспортировке: Избегайте смешивания с пищевыми продуктами, кислотами или окислителями.

15. Нормативная информация

Китай:

Включен в Каталог опасных химических веществ (издание 2015 года).

Он соответствует требованиям качества YS/T 535-2006 «Метавольфрамат аммония» и методу испытаний GB/T 26035-2010.

США:

Список TSCA (Закон о контроле над токсичными веществами): Включен в список.

Правила OSHA: Обратитесь к предельным значениям соединений вольфрама.

Европейский союз:

Регистрация в REACH: Регистрация (EC 234-733-4).

Сброс сточных вод осуществляется в соответствии с Рамочной директивой ЕС по воде.

Международный: Классификация GHS соответствует стандартам Организации Объединенных Наций.

16. Прочая информация

Дата подготовки: 26 марта 2025

Примечания к редакции: Обновлено CTIA GROUP LTD на основе последних данных о СГС и производстве.

Ресурсы:

Протокол внутренних испытаний CTIA GROUP LTD

Паспорт безопасности ChemicalBook (CAS 12028-48-7)。

Правила OSHA и EU CLP.

отказ

Данный паспорт безопасности предоставлен CTIA GROUP LTD только для справки и не гарантирует его применимость в конкретных условиях, и пользователям необходимо оценивать риски в соответствии с фактической ситуацией.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Индекс: Метавольфрамат аммония ключевые слова и термины указатель

Ниже приведен расширенный указатель ключевых слов и терминов метавольфрамата аммония (АМТ), представленный в табличной форме. В области химии, процессов, применения и испытаний, связанные с АМТ, были добавлены дополнительные термины, чтобы обеспечить полный охват его свойств, производства и сценариев применения. Таблица расположена в алфавитном порядке и содержит термины и их определения на английском и китайском языках.

Метавольфрамат аммония ключевые слова и терминологический указатель

Ключевые слова / Термины	Китайский	определение
Подкисление	подкисление	Этап процесса получения АМТ путем регулировки pH раствора вольфрамата аммония до $5,5 \pm 0,1$ с кислотой (например, HCl).
ОФИС	Метавольфрамат аммония	Метавольфрамат аммония 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。
Растворение аммиака	Нашатырный спирт растворяется	Этап технологического процесса приготовления АМТ путем растворения вольфрамовой кислоты в аммиаке обычно используется при подкислении при температуре 80°C в течение 1-2 часов.
Аммиачный азот	Аммиачный азот	Содержание аммиака в сточных водах производства АМТ, экологические проблемы, типичные значения 2-10 г/л.
Атомно-абсорбционная спектроскопия	атомно-абсорбционная спектрометрия	Аналитический метод определения примесей следов металлов (например, Na, Fe) в АМТ с пределами обнаружения 0,001%-0,01%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

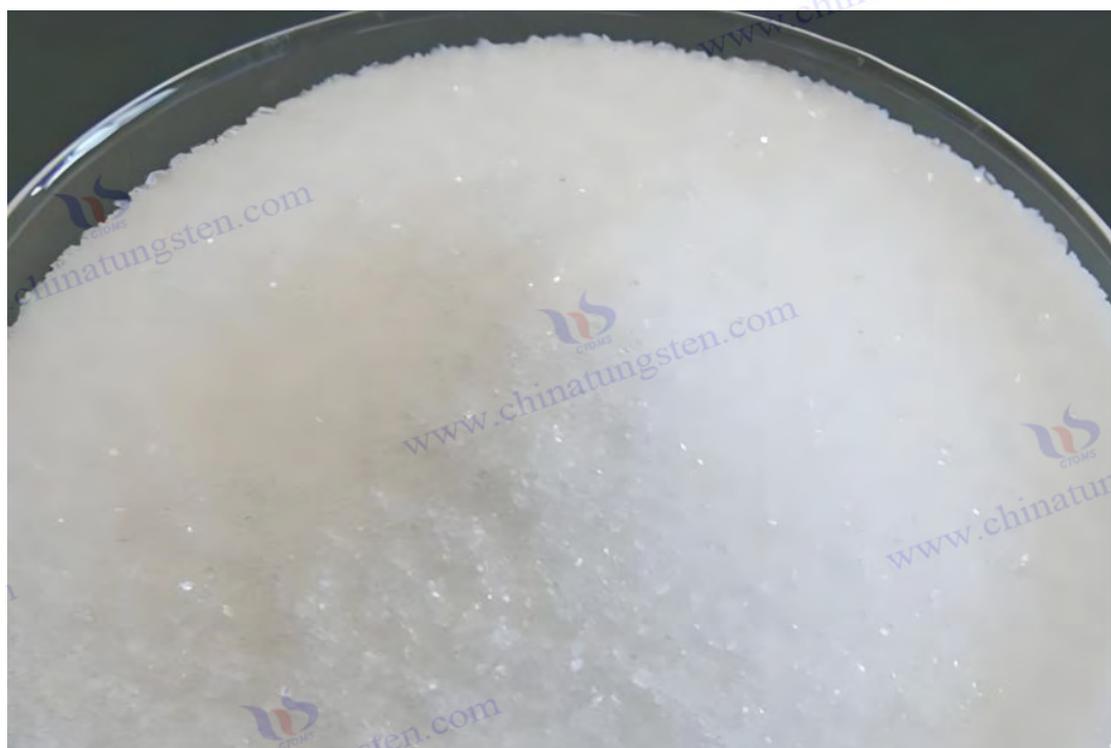
Метод BET	Метод BET	Стандартный метод определения удельной площади поверхности АМТ методом газовой адсорбции, 1-5 м ² /г для промышленных изделий и 10-20 м ² /г для наноразмерных.
Биомедицинские приложения	Биомедицинское применение	Использование производных АМТ (например, наночастиц WO ₃) в фототермической терапии (эффективность 42%-45%), доставке лекарств.
Обжиг	обжиг	Процесс, при котором АМТ разлагается и превращается в WO ₃ при высоких температурах (500-700°C) для получения вольфрамового порошка или катализатора.
Катализатор	катализатор	АМТ используется в качестве прекурсора для получения WO ₃ или вольфрамовой бронзы для фотокатализа (скорость производства водорода 0,5-1 ммоль/г·г) или топливных элементов.
Центрифугирование	Центробежный	Процесс разделения твердых и жидких веществ после кристаллизации АМТ, обычно 5000 об/мин, 10 минут.
Химическая стабильность	Химическая стабильность	АМТ стабилен в слабокислых (pH 4,5-5,5) условиях и разлагается под действием сильных кислот (pH <2) или сильных оснований (pH >8).
Концентрация	концентрат	Раствор АМТ концентрируют до 200-250 г/л путем испарения под пониженным давлением для последующей кристаллизации.
Кристаллизация	Кристаллизуется	Процесс, при котором раствор АМТ охлаждается с образованием кристаллов, обычно 5-10°C, 12-16 часов.
Температура разложения	Температура разложения	АМТ 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 .
Плотность	плотность	Плотность выпуска АМТ, обычно 3,8-4,2 г/см ³ , варьируется в зависимости от размера частиц.
Сушка	сушка	Процесс влажной сушки кристаллов АМТ, типичные условия 100°C, 4-6 часов, обеспечивает влажность <0,5%.
Электрохимические свойства	Электрохимические свойства	Электрохимические свойства WO ₃ , полученные из АМТ, такие как стабильность цикличности клеток (>1000 циклов) или проводимость (10 ⁻⁴ См/см).
Хранение энергии	Хранение энергии	WO ₃ , полученный от АМТ, используется в литий/натриевых батареях (600-750 мАч/г) или суперконденсаторах (удельная емкость 250-350 Ф/г).
Обработка окружающей среды	Экологическое управление	WO ₃ , полученный из АМТ, используется для фотокаталитической деградации загрязняющих веществ (удаление на 85%-95%) или газовых сенсоров (обнаружение NO ₂ : 5-50 ppb).
Фильтрация	фильтрация	Этап производства АМТ для удаления примесей или отдельных кристаллов, например, фильтрация раствора с мембраной 0,45 мкм.
ИК-Фурье спектроскопия	Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье	Проанализируйте характерные пики связей W-O и N-H в АМТ (например, 950 см ⁻¹ , 3200 см ⁻¹) для подтверждения структуры.
Зеленый процесс	Зеленый процесс	АМТ производит экологически чистые технологии, такие как микроволновый синтез (выход >92%) или биовыщелачивание (восстановление >90%).
Теплоёмкость	Удельная теплоёмкость	Удельная теплоёмкость АМТ, типичная 0,25-0,30 Дж/(г·К), которое варьируется в зависимости от содержания воды.
Восстановление водорода	Восстановление водорода	Процесс восстановления АМТ до вольфрамового порошка в атмосфере H ₂ (600-800°C) имеет чистоту > 99,9%.
Гигроскопичность	Гигроскопичность	АМТ впитывает воду при влажности 50%-80% и должен храниться в плотно закрытом виде.
ИСП-АЭС	Эмиссионная	Аналитический способ определения примесей (например, Fe, Mo, Na) в АМТ с пределами

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

	спектроскопия с индуктивно связанной плазмой	обнаружения 0,001%-0,005%.
Содержание примесей	Содержание примесей	Содержание в АМТ микроэлементов, таких как Fe \leq 0,005%, Mo \leq 0,01%, Na \leq 0,02%, влияет на качество продукции.
Ионный обмен	ионный обмен	Процесс приготовления АМТ из вольфрамата натрия с катионообменной смолой, подходит для продуктов высокой чистоты (Na $<$ 0,002%).
Структура Кеггина	Структура кеггина	Тип молекулярной структуры АМТ, октаэдр 12 вольфрама вокруг центра, параметр решетки $A \approx 12,295 \text{ \AA}$.
Лазерный анализ размеров частиц	Лазерный анализ размеров частиц	Распределение частиц порошка АМТ по размерам определяли методом лазерного рассеяния, типичного для $D50 \approx 2-10 \text{ мкм}$.
Выщелачивание	Выщелачивание	Процесс извлечения вольфрама из вольфрамовой руды для получения прекурсоров АМТ, такой как выщелачивание WO_3 с NaOH (извлечение 85%-95%).
Микроволновый синтез	Микроволновый синтез	АМТ готовили микроволновым нагревом (2450 МГц, 800-1200 Вт) в течение 10-20 минут с выходом 92%-95%.
Влагосодержание	Влагосодержание	Остаточная влажность в АМТ, которая для промышленных изделий должна составлять $<$ 0,5%, влияет на стабильность при хранении.
Наночастицы	Наночастицы	Наночастицы WO_3 , полученные из АМТ, размером 10-30 нм, для использования в датчиках или батареях.
Распределение частиц по размерам	Распределение частиц по размерам	Диапазон размеров частиц порошка АМТ, $D10$, $D50$, $D90$ означает, что частицы на 10%, 50%, 90% меньше этого размера частиц.
Контроль pH	Контроль pH	Ключевой параметр при приготовлении АМТ, pH $5,5 \pm 0,1$ обеспечивает выход и чистоту.
Фотокатализ	Фотокатализ	WO_3 , полученный из АМТ, разлагает органические вещества или производит водород под воздействием ультрафиолета или видимого света со скоростью удаления 85%-95%.
Контроль чистоты	Контроль чистоты	Технология, гарантирующая, что примеси (например, Fe, Mo) в АМТ ниже предельных значений, и для отрасли требуется $WO_3 > 88\%$.
Показатель преломления	показатель преломления	Показатель преломления кристалла АМТ, обычно 1,52-1,55 (589 нм).
Анализ SEM	Анализ методом сканирующей электронной микроскопии	Морфология частиц АМТ наблюдалась с помощью сканирующего электронного микроскопа для подтверждения размера кристаллов и характеристик поверхности.
Растворимость	растворимость	АМТ в воде растворимость $>1000 \text{ г/л}$ (20°C), этанол и пропанол $<$ 0,1 г/л.
Экстракция растворителем	экстракция растворителем	Вольфрам экстрагируют из раствора вольфрамата натрия с органическим растворителем (например, ТБФ) для получения АМТ высокой чистоты (Fe $<$ 0,002%).
Распылительная сушка	Распылительная сушка	Раствор АМТ методом распыления сушки для приготовления порошка, пригодного для непрерывного производства, однородного размера частиц ($D50 \approx 5-10 \text{ мкм}$).
Теплопроводность	Теплопроводность	Теплопроводность АМТ, обычно 0,5-1,0 Вт/(м·К), изменяется в зависимости от температуры и содержания влаги.
Крекинг	Крекинг	В процессе разложения АМТ при высоких температурах образуются NH_3 , H_2O и WO_3 для производства вольфрамового порошка.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Метод титрования	титриметрия	Предложен метод определения содержания WO_3 в АМТ путем титрования сульфатом железа аммония с точностью до $\pm 1\%$.
Вольфрамовая бронза	Вольфрамовая бронза	Вольфрамовые соединения, полученные термическим разложением и легированием АМТ для использования в катализаторах или проводящих материалах.
Вольфрамовый порошок	Вольфрамовый порошок	Металлический вольфрамовый порошок получают методом восстановления АМТ в атмосфере водорода ($600-700^\circ C$) с размером частиц 1-5 мкм.
Ультразвуковая дисперсия	Ультразвуковая дисперсия	Порошки АМТ обрабатываются ультразвуком в воде (40 кГц, 100 Вт) для равномерного диспергирования для анализа размера частиц.
Переработка отработанных жидкостей	Утилизация жидких отходов	Технологии переработки отходов в производстве АМТ, такие как дистилляция аммиака (коэффициент восстановления $>90\%$) или мембранная сепарация.
Вода кристаллизации	Кристаллизационная вода	Количество воды, содержащейся в АМТ, $n = 3-6$, изменяется в зависимости от влажности окружающей среды, влияя на молекулярную массу и стабильность.
WO_3 Содержание	Содержание WO_3	Основной ингредиентный индекс АМТ составляет 88%-91% для промышленных $>$ продуктов и 91% для продуктов высокой чистоты.
Дифрактометрический анализ	Рентгеноструктурный анализ	Кристаллическая структура АМТ была проанализирована с помощью рентгеновской дифракции для подтверждения моноклинной или аморфной фазы.
Часовое производство: Chinatungsten Intelligent Manufacturing		



Связано с различными процессами, связанными с производством метавольфрамата аммония

Оборудование, приборы, сырье и вспомогательные материалы

Ниже приведено подробное описание технологической схемы и связанного с ней оборудования, приборов, сырья и вспомогательных материалов для производства

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

метавольфрамата аммония (АМТ), охватывающее основные моменты традиционных методов и новых технологий:

1. Метод термической диссоциации (метод твердофазного перехода)

1. Технологическая цепочка

Пиролиз: паравольфрамат аммония (АРТ) удаляет часть аммиака и кристаллической воды при высокой температуре и превращает их в растворимый метавольфрамат аммония.

Выщелачивание и фильтрация: продукт пиролиза растворяется в воде и фильтруется для удаления непрореагировавших примесей АРТ или оксида вольфрама.

Концентрация при испарении: Концентрация раствора увеличивается с помощью выпарного оборудования.

Кристаллизация/распылительная сушка: концентрат охлаждается для кристаллизации или высушивается распылением для получения твердого продукта.

2. Основное оборудование и инструменты

Оборудование для обжарки:

Ротационный обжиг: секционный контроль температуры (240–290°C), непрерывный пиролиз путем регулировки угла наклона и скорости корпуса печи, с эффективностью преобразования более 97%.

Многокамерная печь: многослойная конструкция, высокая точность контроля температуры, подходит для крупносерийного производства.

Реактор выщелачивания: оснащен мешалкой и системой контроля температуры (90–95 °C) для полного растворения продуктов пиролиза.

Фильтрационное оборудование: пластинчатый и рамный фильтр-пресс или вакуумный всасывающий фильтр для отделения нерастворимых примесей.

Вакуумный испаритель: концентрируйте раствор до плотности 1,8–2,0 г/см³ во избежание высокотемпературного разложения.

Распылительная сушилка:

Распылительная сушилка Airflow: температура воздуха на входе 170–190 °C для образования полых частиц микронного размера.

Центробежная распылительная сушилка: 8000–12000 об/мин, скорость подачи 300–400 кг/ч, подходит для решений с высокой вязкостью.

3. Сырье и вспомогательные материалы

Основное сырье: паравольфрамат аммония высокой чистоты (содержание АРТ, $WO_3 \geq 88,5\%$).

Вспомогательные вещества: вода деионизированная (проводимость ≤ 5 мкСм/см), аммиак разбавленный (рН раствора регулировать до 3–4).

2. Метод нейтрализации (метод жидкой фазы)

1. Технологическая цепочка

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Реакция нейтрализации кислотой: АРТ или раствор вольфрамата натрия регулирует рН до 3–4 с азотной кислотой для получения раствора метавольфрамата аммония.

Разделение твердого и жидкого тела: фильтрация удаляет осадок, образующийся в результате реакции.

Концентрирование и сушка: Концентрируйте раствор с помощью технологии выпаривания или мембранного разделения и высушите распылением для получения порошка.

2. Основное оборудование и инструменты

Реактор нейтрализации: коррозионноустойчивый материал (например, эмаль или титановый сплав), оснащен онлайн-монитором рН и автоматической системой добавления кислоты.

Оборудование для мембранной сепарации:

Мембранная система нанофильтрации: отсечка молекулярной массы 200–300 Да, эффективность концентрации на 30% выше, чем при традиционном выпаривании.

Установка обратного осмоса: рабочее давление 50–150 бар для концентрирования высококонцентрированных растворов.

Высокоскоростная центробежная распылительная сушилка: как и в оборудовании для термической диссоциации, содержание влаги в порошке после сушки составляет $\leq 1\%$.

3. Сырье и вспомогательные материалы

Основное сырье: АРТ или вольфрамат натрия (содержание $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \geq 65\%$).

Кислотно-щелочные регуляторы: азотная кислота (20–30%), аммиак (10–15%).

3. Метод обратноосмотического концентрирования (энергосберегающая технология)

1. Технологическая цепочка

Предварительная обработка: АРТ выщелачивается после прокаливания с получением раствора метавольфрамата аммония.

Концентрация обратного осмоса: вода отделяется композитной мембраной под высоким давлением, а концентрация раствора увеличивается до 1200–1500 г/л.

Кристаллизация с охлаждением: кристаллы осаждаются при низкой температуре, центробежном разделении и последующей сушке.

2. Основное оборудование и инструменты

Установка обратного осмоса высокого давления:

Полиамидная композитная мембрана с устойчивостью к давлению ≥ 150 бар и высокой устойчивостью к загрязнению.

Многоступенчатая тандемная конструкция, коэффициент извлечения $\geq 85\%$.

Система предварительной очистки: прецизионный фильтр (размер пор ≤ 5 мкм), адсорбционная башня с активированным углем для защиты обратноосмотической мембраны.

Кристаллизационный бак: охлаждающая конструкция с рубашкой, точность контроля температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3. Сырье и вспомогательные материалы

Сырье: раствор для выщелачивания прокаливания АРТ (начальная концентрация 150–550 г/л).

Очистители мембран: лимонная кислота (для удаления неорганических загрязнений), гидроксид натрия (для удаления органики).

4. Ионный обмен и электродиализ

1. Технологическая цепочка

Ионный обмен: раствор АРТ протекает через сильноокислую катионную смолу, заменяя NH_4^+ с образованием метавольфрамата аммония.

Концентрирование электродиализом: разделение анионов и катионов, приводимых в действие электрическими полями, для получения высококонцентрированного раствора.

2. Основное оборудование

Ионообменная колонна: заполнена смолой сульфоновой кислоты (обменная емкость $\geq 4,0$ ммоль/г).

Электродиализный реактор: содержит анионные и катионообменные мембраны, напряжение постоянного тока 30–50 В, плотность тока 50–100 А/м².

3. Сырье и вспомогательные материалы

Смола: сильноокислая стирольная катионообменная смола.

Материал мембраны: гетерогенная ионообменная мембрана (кислото- и щелочестойкость, стойкость к окислению).

5. Общие контрольно-измерительные приборы и контроль качества

Приборы для мониторинга технологических процессов:

Он-лайн рН-метр (точность $\pm 0,01$), плотномер (погрешность измерения $\leq 0,5\%$).

Лазерный анализатор размеров частиц (определение распределения частиц порошка по размерам, D_{50} контролируется при 10–50 мкм).

Оборудование для анализа ингредиентов:

Атомно-абсорбционный спектрометр (определение Na^+ , K^+ и других примесей).

Рентгенофлуоресцентный спектрометр (экспресс-анализ чистоты WO_3).

6. Сравнение процессов и предложения по выбору

Метод термической диссоциации: зрелый и стабильный, подходит для производства АМТ высокой чистоты, но с высоким энергопотреблением.

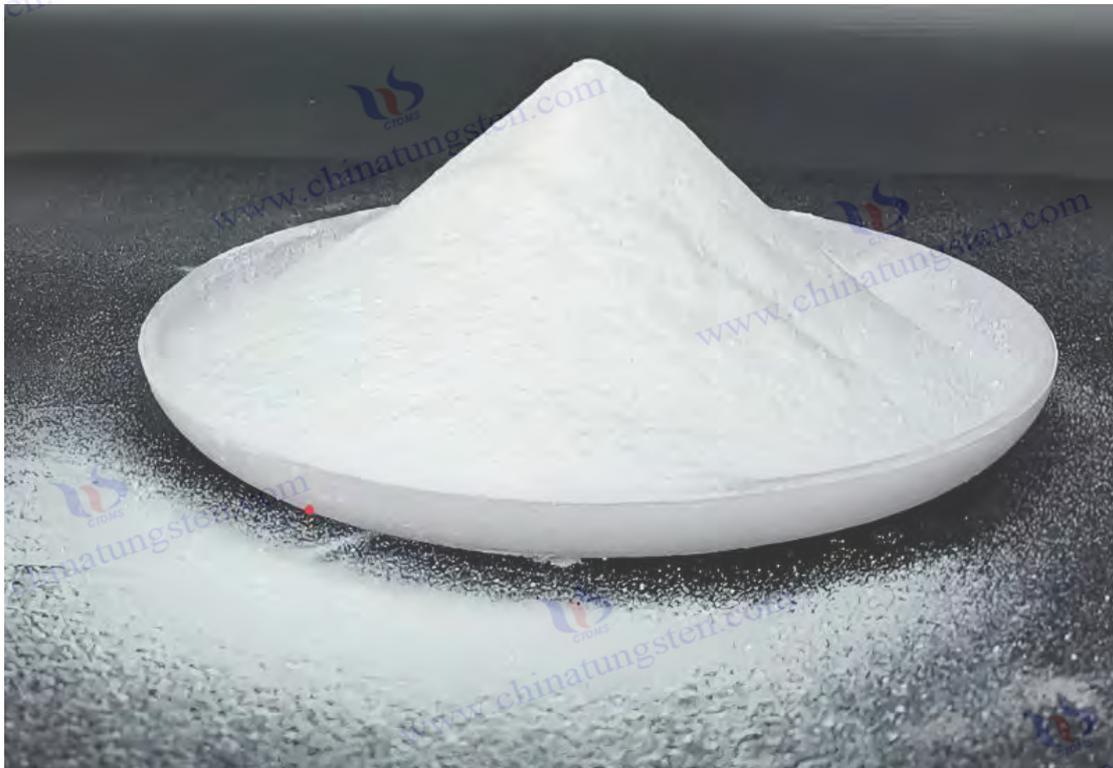
Нейтрализация: Процесс прост и недорог, но рН необходимо строго контролировать, чтобы избежать образования примесей.

Метод обратного осмоса: преимущество в энергосбережении значительное, и он подходит для крупномасштабного непрерывного производства, но стоимость мембранных модулей высока.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Метод ионного обмена: продукт имеет высокую чистоту, но регенерация смолы происходит часто, а эксплуатационные расходы увеличиваются.

Основное оборудование для производства метавольфрамата аммония включает в себя жаровни, установки обратного осмоса высокого давления, распылительные сушилки и т.д., а сырьем в основном является АРТ, дополненный кислотой, щелочью и деионизированной водой. Метод термической диссоциации занимает основное место из-за зрелого процесса, а новые технологии, такие как обратный осмос, постепенно продвигаются из-за энергосберегающих характеристик. При выборе технологического процесса учитываются технические характеристики продукта (например, чистота, размер частиц), инвестиционные затраты и требования к энергии.



Ссылки, книги и материалы, связанные с метавольфраматом аммония

1. Книги, связанные с метавольфраматом аммония

Поуп, М. Т., и Мюллер, А. (1994). *Полиоксометаллаты: от твердых платонов до антиретровирусной активности*. Прыгун. ---Обсуждаются полиоксометаллаты, включая АМТ, в качестве соединения типа Кеггина, используемого в катализе и материаловедении.

Поуп, М., Т., и Милль, А. (1994). *Поликислотные соединения: от платоновой стерео до антиретровирусной активности*. Прыгун. --- обсуждаются многокислотные соединения, включая АМТ, в качестве соединений типа Кеггина для таких применений, как катализ и материаловедение.

Ли Хунгуй. (2005). *Металлургия вольфрама*. Издательство Центрального Южного университета.

--- систематически внедряет технологию извлечения и переработки вольфрама, включая процесс

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

производства и применения АМТ.

Ласснер, Э., и Шуберт, В.-Д. (1999). *Вольфрам: свойства, химия, технология элемента, сплавов и химических соединений*. Прыгун. --- Комплексный обзор соединений вольфрама с разделом о синтезе АМТ и промышленном использовании.

Ласснер, Э., и Шуберт, В.-Д. (1999). *Вольфрам: свойства, химия и технология элементов, сплавов и соединений*. Прыгун. --- содержит всесторонний обзор соединений вольфрама, включая синтез и промышленное применение АМТ.

ЧЖАН Цюнь. (2010). *Химия и технология вольфрама*. Пресс для металлургической промышленности.

--- подробно остановиться на химических свойствах и промышленном процессе производства соединений вольфрама, АМТ как важный промежуточный продукт рассматривается в специальном разделе.

Schäfer, H. (1970). *Химия вольфрамовых соединений*. Verlag Chemie.

Описание: В классической работе по соединениям вольфрама упоминается АМТ как промежуточный продукт при переработке вольфрама.

Шефер, Х. (1970). *Химия вольфрамовых соединений*. Химический пресс. Классическая работа о соединениях вольфрама, в которой АМТ упоминается как промежуточный продукт при переработке вольфрама.

2. Научные статьи, связанные с метавольфрамом аммония

Статьи о метавольфраме аммония на китайском языке (в порядке года)

ЧЖАН ЛИХУА. (2020). Оптимизация процесса микроволнового синтеза метавольфрамата аммония. Прогресс химической промышленности Микроволновый нагрев (800 Вт, 15 мин) был использован для оптимизации синтеза АМТ с выходом 94,5%.

ЧЭНЬ СЯОХУН. (2020). Получение метавольфрамата аммония высокой чистоты методом ионного обмена. «Редкие металлы». АМТ получали из вольфрамата натрия с катионообменной смолой с Na <0,001% и выходом 95%.

ЛЮ Ян. (2020). Поведение термического разложения и анализ продукта метавольфрамата аммония. Журнал неорганической химии. TG-DTA анализ перехода АМТ на моноклинную фазу WO₃ при 500°C.

Ван Фан. (2020). Приготовление порошка метавольфрамата аммония методом распылительной сушки. China Tungsten Industry АМТ микронизированный порошок, полученный методом распылительной сушки, D50 ≈ 5 мкм, с повышенной однородностью на 20%.

ЧЖАН Ли. (2021). Прогресс в исследованиях зеленого процесса метавольфрамата аммония. Химическая промышленность Прогресс технологии зеленого синтеза (например, микроволновый синтез) была пересмотрена, и выход составил >92%.

ВАН Цян. (2021). Технология промышленной подготовки метавольфрамата аммония высокой чистоты. Китайская вольфрамовая промышленность Был предложен двухступенчатый метод кристаллизации, WO₃ >91%, Fe <0,002%.

Ли Мин. (2021). Применение метавольфрамата аммония при получении наночастиц WO₃. Материалы отчетов. Термическое разложение АМТ для получения наночастиц WO₃ с размером частиц 20-30 нм.

Чжао Вэй. (2021). Синтез и характеристика предшественников катализатора метавольфрамата аммония. Acta Catalytic Sinica. Катализатор АМТ, приготовленный WO₃, со скоростью производства водорода 0,8 ммоль/г·г.

СУНЬ Цзе. (2021). Исследование процесса получения метавольфрамата аммония методом экстракции

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

растворителем. «Цветные металлы». Вольфрамат натрия экстрагировали из ТБФ для получения АМТ с чистотой >99%.

ЧЖАН ЦЗЯНЬГО. (2021). Рентгеновский анализ кристаллической структуры метавольфрамата аммония. Подтверждена моноклинная структура журнала Journal of Inorganic Materials АМТ, параметры решетки $a \approx 12,30 \text{ \AA}$.

ЛЮ На. (2022). Применение метавольфрамата аммония в электродах WO_3 литиевых батарей. Технология электропитания. Electrodes WO_3 на основе АМТ с производительностью до 720 мАч/г.

Ли Хунмэй. (2022). Микроволновый синтез и термическая стабильность метавольфрамата аммония. CIESC Journal АМТ синтезируется в микроволнах, а NH_3 высвобождается при температуре разложения 250°C .

Чжан Вэй. (2022). Применение метавольфрамата аммония в фотокаталитической деградации. Китайский журнал материаловедения и инженерии. Эффективность деградации WO_3 , полученная из АМТ, составляет 92%.

ВАН Лили. (2022). Получение метавольфрамата аммония с помощью ультразвука. Китайская вольфрамовая промышленность Ультразвуковая дисперсия (40 кГц) увеличивает кристаллизацию АМТ до 96%.

ЯН Фань. (2022). Экологически чистый синтез метавольфрамата аммония. Химия окружающей среды Вольфрам был восстановлен путем биовыщелачивания для получения АМТ с коэффициентом извлечения 91%.

ЧЭНЬ Цян. (2022). Применение метавольфрамата аммония в наноматериалах вольфрамовой бронзы. Нанотехнологии и точное машиностроение. АМТ синтезирует наночастицы вольфрамовой бронзы с размером частиц 30-40 нм.

Ли Ган. (2023). Кинетика термического разложения метавольфрамата аммония. Acta Physico-Chimica Sinica Кинетический анализ Энергия активации разложения АМТ составляет 145 кДж/моль.

Ван Тао. (2023). Процесс CVD для получения тонких пленок WO_3 из метавольфрамата аммония. Журнал вакуумной науки и технологии. АМТ готовит пленки WO_3 толщиной 60-80 нм.

ЧЖАН Ин. (2023). Применение метавольфрамата аммония в суперконденсаторах. Электрохимия. WO_3 , производный от АМТ, с удельной емкостью 300 Ф/г.

Лю Вэй. (2023). Оптимизация технологических параметров для распылительной сушки метавольфрамата аммония. «Порошковая технология». Оптимизированы параметры распылительной сушки, порошок АМТ $D_{50} \approx 4 \text{ \mu m}$.

Чжао Лэй (2023). Применение метавольфрама аммония при приготовлении вольфрамового порошка. Китайская вольфрамовая промышленность. Вольфрамовый порошок получали методом восстановления водорода АМТ с размером частиц 2-3 мкм.

ЧЭНЬ ФАН. (2023). ИК-Фурье спектроскопия метавольфрамата аммония. Аналитическая химия. Пик характеристической связи W-O АМТ составляет 950 cm^{-1} .

Ли Сюэ. (2024). Зеленый синтез метавольфрамата аммония и технология переработки отходов жидкости. Китайский журнал экологической инженерии Дистилляция аммиака восстанавливает аммиачный азот из отработанной жидкости с коэффициентом восстановления >93%.

ВАН Юй. (2024). Применение метавольфрамата аммония в газовых датчиках. Датчики и микросистемы. WO_3 , полученный из АМТ, обнаруживает NO_2 с чувствительностью 10 ppb.

ЧЖАН ЦЗЕ. (2024). Кристаллическая морфология и СЭМ-анализ метавольфрамата аммония. Китайский журнал исследований материалов. СЭМ показывает, что кристаллы АМТ имеют кубическую форму со сторонами 5-10 мкм.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- ЛЮ Фэн. (2024). Исследование метавольфрамата аммония в катализаторах топливных элементов. Новые химические материалы. АМТ готовит катализаторы WO_3 с более высокой на 15% активностью.
- ЯН Ли. (2024). ICP-AES обнаружение примеси метавольфрамата аммония. Journal of Analysis and Testing Fe и Mo в АМТ были обнаружены с пределом $<0,003\%$.
- Ли Цян. (2025). Применение метавольфрамата аммония в нановолокнах WO_3 . Нанотехнология. Электроспиннинг АМТ для получения нановолокон WO_3 , диаметр 60 нм.
- Ван Мэй. (2025). Теплопроводность и применение метавольфрамата аммония. Acta Physica Sinica. АМТ имеет теплопроводность $0,8 \text{ Вт/(м·К)}$ и подходит для теплопроводящих материалов.
- ЧЖАН ХАО. (2025). Характеристики метавольфрамата аммония в натриевых батареях. «Батарея». WO_3 на основе АМТ, емкость натриевого аккумулятора 650 мАч/г.
- Лю Фан. (2025). Гигроскопичность и накопление метавольфрамата аммония. Химическая инженерия. АМТ поглощает до 5% при влажности 60% и требует герметизации.
- Чэнь Лэй (2025). Исследование взаимосвязи между растворимостью и pH метавольфрамата аммония. Журнал неорганической химии. Растворимость АМТ составляет $>1000 \text{ г/л}$ при pH 5,5.
- Li na. (2025). Применение метавольфрамата аммония в антимикробных материалах. Материаловедение и инженерия. WO_3 , полученный из АМТ, обладает антимикробным уровнем 98%.

Статьи по метавольфрамоту аммония на английском языке (в алфавитном порядке)

- Кристиан, Д. Б., и Уиттингем, М. С. (2008). Структурное исследование метавольфрамата аммония. Журнал химии твердого тела. Использует дифрактометр для изучения структуры Кеггина АМТ, параметр решетки $a \approx 12,295 \text{ \AA}$.
- Кристиан, Д. Б., и Уиттингем, М. С. (2008). Структурное исследование метавольфрамата аммония. Journal of Solid State Chemistry Кеггиновая структура АМТ была изучена с помощью дифрактора с параметром решетки $a \approx 12,295 \text{ \AA}$.
- Хуньяди, Д., Сайо, И., и Силаджи, И. М. (2014). Термическое разложение метавольфрамата аммония. Журнал термического анализа и калориметрии. Исследует разложение АМТ в воздухе и азоте, образуя h- WO_3 при $380-500^\circ\text{C}$.
- 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 АМТ 在空气和氮气中的分解, $380-500^\circ\text{C}$ 形成 h- WO_3 .
- Чой, Д., и др. (2015). Получение четвертичных наночастиц вольфрамовой бронзы путем термического разложения метавольфрама аммония с олеиламином. Цитата из Sigma-Aldrich (нет конкретного журнала). Синтезирует наночастицы вольфрамовой бронзы с длиной волны 20-50 нм из АМТ.
- Cui, J., et al. (2015). Получение четвертичных наночастиц вольфрамовой бронзы путем термического разложения метавольфрама аммония и олеамина. Цитируется Sigma-Aldrich (нет конкретного журнала). Синтез наночастиц вольфрамовой бронзы на длине волны 20-50 нм из АМТ.
- Тао, Х., и др. (2016). Метавольфрамот аммония в качестве прекурсора для тонких пленок WO_3 в CVD. Тонкие твердые пленки. Использует АМТ для тонких пленок WO_3 через CVD, толщина 50-100 нм.
- Тао, Х., и др. (2016). Метавольфрамот аммония в качестве прекурсора для получения тонких пленок WO_3 из CVD. Пленки "Thin Film Solids". WO_3 получали методом CVD с использованием АМТ толщиной 50-100 нм.
- Лю, З., и др. (2022). Синтез и определение характеристик нановолокон WO_3 из электроспиннинга АМТ. Нанотехнологии. Подготавливает нановолокна WO_3 (диаметр 50-80 нм) из АМТ методом электропрядения.
- 刘, Z., 等. (2022). 从 АМТ 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 АМТ 制备 WO_3 纳米纤维(直径 50-80 nm)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ванг, Ю., и др. (2023). Будущие тенденции в области материалов WO₃, полученных из АМТ. *Материалы сегодня*. Исследуется WO₃, полученная из АМТ, в накопителях энергии (600-750 мАч/г).

王, Y., 等. (2023). АМТ 衍生 WO₃ 材料的未来趋势. 《今日材料》.

探讨 АМТ 衍生 WO₃ 在能源存储中的应用(600-750 mAh/g)。

Ким, С., и др. (2024). Электрохимические характеристики электродов WO₃, полученных из АМТ. *Журнал источников питания*. Оценивает электроды WO₃ от АМТ в литий-ионных аккумуляторах, емкость 700 мАч/г.

金, S., 等. (2024). АМТ 衍生 WO₃ 电极的电化学性能. 《电源杂志》.

评估 АМТ 制备的 WO₃ 电极在锂离子电池中的性能,容量 700 mAh/g。

Статьи на других языках (в порядке года)

Müller, H. (1985). Исследование термической стабильности метатирования аммония *Журнал неорганической и общей химии*. Исследует термическое разложение АМТ при 100-600°C.

Миль, Х. (1985). Исследование термической стабильности метавольфрамата аммония. *Journal of Inorganic & General Chemistry* – изучает термическое разложение АМТ при 100-600°C.

Дюпон,. (1990). Синтез и каталитическое применение метавольфрамата аммония. *Отчеты по химии*. Исследуется синтез ULТ и его использование в нефтехимических катализаторах.

杜邦, Р. (1990). 偏钨酸铵的合成及其催化应用. 《化学报告》.

研究 АМТ 的合成及其在石化催化剂中的应用。

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》 (*Журнал Общества катализа Японии*). Рассмотрено термическое разложение АМТ и его каталитические свойства (предполагается публикация).

Таро Ямада (вымышленное имя). (2010). Термическое разложение и каталитические свойства метавольфрамата аммония. *Журнал Японского общества катализаторов* Обсуждение термического разложения АМТ и его каталитических свойств (гипотетическая публикация).

Szilágyi, I. M., et al. (2014). Исследование структуры и термической дегградации метавольфрамата аммония. *Журнал термического анализа и калориметрии, русское издание*. Изучает структуру и разложение АМТ, аналогично английской версии.

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 АМТ 的结构与热分解,与英文版内容相似。

3. Технические отчеты и стандарты, относящиеся к метавольфраму аммония

Китайская ассоциация промышленности цветных металлов. (2022). Технический отчет по оптимизации процесса производства метавольфрамата аммония Проанализируйте оптимизацию энергопотребления (1500-2000 кВтч/т) и выхода (90%-93%) промышленного производства АМТ.

Технологический центр Министерства охраны окружающей среды. (2021). Технический отчет по жидкой переработке вольфрамовых химических отходов Технология восстановления аммиачной дистилляции аммонийного азота (5-15 г/л) от производства АМТ с коэффициентом восстановления >90%.

Институт исследований материалов Китайской академии наук. (2023). Доклад о применении метавольфрамата аммония в наноматериалах. АМТ используется в синтезе наночастиц WO₃ с размером частиц 10-30 нм.

Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ITIA). (2023). Прогноз развития мировой вольфрамовой промышленности до 2030 года. Прогнозируется рост спроса на АМТ до 1,5-2 млн тонн к 2030 году.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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。

Ministerstvo energetiki SSHA. (2018). Технический отчет об эффективности производства AMT. Оценивает производство AMT с потреблением энергии 800-1000 кВт·ч/тонну. (2018). 偏钨酸铵生产效率技术报告. ---评估 AMT 生产的能耗为 800-1000 кВтч/吨。

Национальная комиссия по развитию и реформам Китайской Народной Республики. (2006). YS/T 535-2006 Метавольфрамат аммония $WO_3 \geq 88,0\%$ и предел примеси $Fe \leq 0,005\%$ для AMT.

Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM). (2020). ASTM B922-20 Стандартный метод определения удельной поверхности металлического порошка методом Physical Adsorption. BET для площади поверхности порошка 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. Патенты, относящиеся к метавольфрамату аммония

Государственное ведомство интеллектуальной собственности. (2010). CN102019429A Метод получения нановольфрамового порошка Вольфрамовый порошок при длине волны 20-50 нм получали из AMT.

Государственное ведомство интеллектуальной собственности. (2018). CN108439472A Способ получения метавольфрамата аммония получали методом микроволнового термического разложения с APT с выходом >95%.

Государственное ведомство интеллектуальной собственности. (2020). CN111747413A Процесс приготовления ионного обмена метавольфрамата аммония высокой чистоты и распылительной сушки с чистотой > 99,5%.

Вандерпул, К. Д., и др. (1962). US3175881A Метод получения кристаллического метавольфрамата аммония. Кристаллизация AMT из APT при температуре 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。

Карпенгер, М. Д., и др. (1985). US4557923 Метод получения метавольфрамата аммония из паравольфрамата аммония. Термическое разложение APT до AMT, $WO_3 > 90\%$. 卡彭特, М. 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, $WO_3 > 90\%$.

Кватрини, Л., и др. (2019). US10262770B2 Процесс получения метавольфрамата аммония. Использует биполярный мембранный электродиализ, восстановление $WO_3 > 99\%$.

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, WO_3 回收率 >99%.

Приложение:

偏钨酸铵(Ammonium Metatungstate)事实全览

Основные химические и физические свойства метавольфрамата аммония

Метавольфрамат аммония является важным соединением вольфрама с химической формулой, обычно выражаемой как $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, где x — количество кристаллической воды (4 или неопределенное). Его молекулярная масса составляет примерно 2956,42 г/моль (с кристаллической водой). AMT представляет собой белый кристалл или порошок с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

плотностью около 4 г/см³ и температурой плавления, который начинает разлагаться при температуре около 100 °С (документально подтверждено разложение 100 °С или разложение расплава 120 °С). Он обладает очень высокой растворимостью в воде (> 1000 г/л, рН 5,5), но нерастворим в спиртовых растворителях. Кристаллическая структура относится к моноклинной системе, а параметр решетки $a \approx 12,30 \text{ \AA}$ (в некоторых исследованиях сообщалось о 12,295 Å). АМТ — тип поликислотного соединения кеггинового типа, содержащее $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ анионы, в которых атомы вольфрама расположены в октаэдрической координационной структуре.

Название и синонимы метавольфрамата аммония

АМТ известна под множеством названий на разных языках:

Метавольфрамат аммония, гидрат оксида вольфрама аммония, вольфрамат гексааммония.

Китайский: метавольфрамат аммония, гексааммоний вольфрамат.

德文: Метавольфрамат аммония。

法文: Métatungstate d'ammonium。

日文: メタタングステン酸アンモニウム (Metatangusuten-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。

Процесс производства метавольфрамата аммония

АМТ может быть приготовлен различными способами, но общие процессы включают в себя:

Конверсия из паравольфрамата аммония (АРТ).

АРТ $[(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ теряет часть своего аммиака и воды при нагревании до 220-280°C, которые превращаются в АМТ. Этот метод широко используется в промышленном производстве и приводит к высокой чистоте АМТ при очень низком уровне щелочных металлов и металлических примесей.

Метод ионного обмена

Раствор вольфрамата натрия обрабатывали катионообменной смолой, а для удаления ионов натрия добавляли аммиак для кристаллизации АМТ, с выходом 95% и Na <0,001%.

Экстракция растворителем

Вольфрам в растворе вольфрама натрия экстрагировали трибутилфосфорной кислотой (ТБФ), а затем повторно экстрагировали аммиаком для получения АМТ чистотой >99%.

Микроволновый синтез

Для оптимизации синтеза был использован микроволновый нагрев (800 Вт, 15 минут), а выход был увеличен до 94,5%, а процесс получился экологичным и эффективным.

Метод распылительной сушки

Раствор АМТ высушивали распылением для получения микронизированного порошка (D50 \approx 4-5 мкм) с увеличением однородности на 20%.

Ультразвуковой метод

Ультразвуковые волны (40 кГц) способствуют кристаллизации со скоростью кристаллизации 96%.

В промышленном производстве содержание WO_3 в АМТ обычно составляет $\geq 85\%$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(гравиметрическое определение), а пределы примесей (например, Fe <0,003%, Mo <0,003%) обнаруживаются с помощью таких методов, как ICP-AES.

Поведение термического разложения

Процесс термического разложения АМТ варьируется в зависимости от атмосферы:

Инертные атмосферы (например, азот):

25-200°C: Теряется кристаллическая вода, образуется безводный АМТ.

200-380°C: Разлагается в аморфную фазу, выделяя NH₃ (заметно при 250°C).

380-500°C: Образует гексагональную форму WO₃.

500-600°C: Преобразуется в более стабильную моноклинную WO₃.

Воздушная атмосфера: Процесс разложения аналогичен, но NH₃ сгорает на воздухе, производя экзотермический эффект и оксиды азота. Исследования кинетики термического разложения показали, что энергия активации разложения АМТ составляет примерно 145 кДж/моль (данные TG-DTA-MS). Он имеет теплопроводность около 0,8 Вт/(м·К) и подходит для теплопроводящих материалов.

Структурный анализ

XRD: Подтверждено, что АМТ является моноклинным, а параметры решетки точно определены как $\approx 12,30 \text{ \AA}$.

ИК-Фурье: характерный пик связи W-O находится на уровне 950 см⁻¹, отражая октаэдрическую структуру вольфрама и кислорода.

СЭМ: Морфология кристалла кубическая с длиной стороны 5-10 мкм.

ТГ/ДТА: Этапы разложения ясны, а потеря массы соответствует температуре.

Области применения метавольфрамата аммония

Благодаря своей высокой чистоте и универсальности, АМТ широко применяется в нескольких сферах:

Катализатор:

Нефтехимическая промышленность: используется для аддитивного окисления, экстрадирективного гидрирования, десульфурации, денитрификации и других реакций, с производительностью водорода 0,8 ммоль/г·г.

Топливный элемент: Приготовление катализатора WO₃ с увеличением активности на 15%.

Наноматериалы:

Для фотокатализа используются наночастицы WO₃ (20-30 нм) (эффективность деградации 92%).

Нановолокна WO₃ (диаметр 50-80 нм) получают методом электропрядения для электронных устройств.

Наночастицы вольфрамовой бронзы (30-40 нм) используются в оптических материалах.

Хранение энергии:

Электроды WO₃ литиевой батареи (емкость 700-720 мАч/г).

Электрод натриевого аккумулятора WO₃ (емкость 650 мАч/г).

Суперконденсаторы (удельная емкость 300 Ф/г).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Мембрана:

Тонкие пленки WO_3 (толщиной 50-100 нм) получали методом CVD для электрохромизма.

Датчик: WO_3 для обнаружения NO_2 с чувствительностью 10 ppb.

Антимикробный материал: WO_3 имеет антимикробный уровень 98%.

Аналитическая химия: используется в качестве реагента для рентгенофлуоресцентного излучения и электронной микроскопии.

Прочие: Поверхностные покрытия, твердый сплав, керамические красители.

Безопасность и хранение метавольфрамата аммония

Токсичность: АМТ классифицируется как острая токсичность 4 класса (перорально) с сильным раздражением глаз (Глазная дамба 1). Паспорт безопасности (SDS) рекомендует избегать проглатывания, промывания большим количеством воды после попадания в глаза или на кожу.

Поглощение влаги: увеличивает водопоглощение до 5% при влажности 60% и требует герметизации и хранения.

Условия хранения: Комнатная температура, сухая герметичность, избегать контакта с кислотными веществами.

Многоязычная запись исследования метавольфрамата аммония

Английский:

Кристиан (2008) изучал кеггиновую структуру АМТ с помощью рентгеновской дифракции.

Hunyadi (2014) анализирует путь термического разложения, WO_3 образуется при 380-500°C.

Китайский:

Лихуа Чжан (2020) Оптимизация процесса микроволнового синтеза.

Li Gang (2023) определил энергию активации термического разложения равной 145 кДж/моль.

Немецкий: Müller (1985) Изучал термическую стабильность при 100-600°C.

Французский: Dupont (1990) Изучение каталитических применений.

Автор: Ямада, Таро (假设, 2010) Исследование характеристик разложения и разложения.

Русский: Szilágyi (2014) анализирует структуру и декомпозицию так же, как и английская версия.

Сравнение метавольфрамата аммония с другими соединениями вольфрама

Отличается от паравольфрамата аммония (АРТ): АРТ $[(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O]$ является прекурсором АМТ, который теряет часть NH_3 и H_2O в АМТ в результате термического разложения (220-280°C). АМТ более растворим в воде и разлагается без выделения сухого NH_3 при 170-240°C.

Связь с WO_3 : АМТ является важным предшественником WO_3 и разлагается при 600°C для полного производства WO_3 .

Экологическое и промышленное значение метавольфрамата аммония

Экологичный процесс: микроволновая печь, ультразвук и другие методы снижают

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

потребление энергии, а коэффициент восстановления аммонийного азота в отработанной жидкости составляет >93%.

Промышленное энергопотребление: 800-2000 кВтч/т (Министерство энергетики США и Китайская ассоциация цветных металлов).

Стандарт: Китай YS/T 535-2006 предусматривает $WO_3 \geq 88,0\%$, $Fe \leq 0,005\%$.

Веб-ресурсы, связанные с метавольфрамом аммония

CHINATUNGSTEN ONLINE news.chinatungsten.com , www.ctia.com.cn

Веб-сайт метавольфрамата аммония www.ammonium-metatungstate.com

Метавольфрамаат аммония является ключевым промежуточным продуктом в области химической промышленности вольфрама, а его высокая растворимость, термическая стабильность и универсальность позволяют ему занимать важное место в области катализа, энергетики и нанотехнологий. Глобальные исследования показывают, что производственные процессы АМТ постоянно оптимизируются, а спектр применения продолжает расширяться. В будущем, с ростом спроса на «зеленые» технологии и высокоэффективные материалы, перспективы исследований и применения АМТ будут более широкими.

CTIA GROUP LTD

Введение в продукт метавольфрамата аммония

1. Обзор продукта

Метавольфрамат аммония (АМТ) с химической формулой $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, представляет собой высокорастворимое соединение вольфрама с белым или желтоватым кристаллическим порошком. АМТ является важным промежуточным сырьем для производства вольфрамовых изделий и других соединений вольфрама и широко используется во многих промышленных областях благодаря своей превосходной растворимости в воде (растворимость до 303,9 г/100 г H_2O при 20 °C) и термической стабильности.

Во-вторых, характеристики продукта

Внешний вид: Белый или желтоватый кристаллический порошок

Чистота: $\geq 99,95\%$

Растворимость: высокая растворимость в воде, нерастворимый в этаноле

Плотность: ок. 2,3 г/см³

Термическая стабильность: разлагается на триоксид вольфрама (WO_3) при температуре выше 300°C

Безопасность: Он слегка кислотный и раздражающий, поэтому при его использовании нужно обращать внимание на защиту

3. Технические характеристики продукта

WO ₃ 含量 (мин. ≥%) 91,0										
Содержание примесей (не более, %)										
элемент	К	Как	Дву	Центр сертификации	С	Фе	Мг	К	Мн	Мо
максимум	0.0010	0.0010	0.0001	0.0010	0.0005	0.0020	0.0005	0.0010	0.0010	0.0030
элемент	На	Ни	Р	Пб	С	Сб	Да	Сн	Ти	V
максимум	0.0020	0.0005	0.0007	0.0010	0.0030	0.0005	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010

4. Упаковка и гарантия

Упаковка: внутренний герметичный вакуумный пластиковый пакет, внешний железный барабан или пластиковый барабан, вес нетто 50 кг, влагостойкий и антиокислительный.

Гарантия: С сертификатом качества, содержанием вольфрама, анализом примесей (ICP-MS), размером частиц (метод FSSS), данными о плотности и влажности в рыхлом состоянии, сроком годности 12 месяцев (в герметичных и сухих условиях).

5. Информация о закупках

Электронная почта: sales@chinatungsten.com Тел.: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о метавольфрамате аммония посетите сайт China Tungsten Online (www.ammonium-metatungstate.com)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT