



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263 306

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 25 06 87  
(21) PV 4725-87.V

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 01 G 41/00

(40) Zveřejněno 16 09 88  
(45) Vydáno 1.3.1990

(75)  
Autor vynálezu

KODÝTEK VILÉM ing.,  
GRUNT MILOSLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob výroby parawolframanu amonného

Srážení wolframu z výluhu v širokém rozmezí pH a snadné recyklaci srážecího činidla se dosáhne postupem, při němž se wolfram z výluhu sráží 2,4,6-triamino-1,3,5-triazinem při pH 0,8 až 8, s výhodou 1,5 až 6,5, sraženina se oddělí od matečného roztoku, suspenduje ve vodném roztoku amoniaku s výsledným pH vyšším než 8, suspenze se okyselí přidávkou kyseliny na pH 0,8 až 8, oddělí se sraženina, z ní se extrahuje vodným roztokem amoniaku wolfram. Melamin, který zůstane v pevné fázi, se oddělí a ze získaného roztoku se vykrystalizuje parawolframan amonný.

Vynález se týká způsobu výroby parawolframanu amonného z vodného roztoku obsahujícího wolframan sodný, jako je výluh z wolframové rudy nebo z druhotné wolframové suroviny, zahrnujícího srážení wolframu z tohoto roztoku působením organické dusíkaté zásady a krystalizaci parawolframanu amonného z vodného roztoku.

Nejstarším dosud užívaným postupem výroby parawolframanu amonného z wolframové suroviny je tzv. klasický postup. Zahrnuje srážení wolframanu vápenatého chloridem vápenatým z výluhu, jeho oddělení od kapalné fáze, potom přípravu nerozpustné kyseliny wolframové reakcí wolframanu vápenatého s kyselinou chlorovodíkovou, izolaci kyseliny wolframové z reakční směsi, její rozpuštění ve vodném roztoku amoniaku a krystalizaci parawolframanu amonného z tohoto roztoku jeho odpařením nebo okyselením (S.W.H. Yih, C.T.Wang, Tungsten, Plenum, New York, 1979, str. 115 ad.). Jde o velmi pracný postup, neboť wolframan vápenatý a kyselina wolframová tvoří jemné sraženiny, které se obtížně filtrují a promývají. Jen promývání kyseliny wolframové trvá několik hodin. Novější postupy jsou méně pracné, avšak technologicky někdy ještě složitější než klasický postup. To platí zejména o extrakčních postupech, při nichž se wolfram z výluhu extrahuje do organické fáze, tvořené uhlovodíkovým roztokem síranu vyššího alifatického aminu, naložená organická fáze se promývá

deionizovanou vodou a nakonec se z ní extrahuje wolfram do vodného roztoku amoniaku, z něhož se pak krystalizuje parawolfram amonný.

Každá z uvedených operací - extrakce, promývání, reextrakce a také regenerace organické fáze - probíhá ve dvou stupních (Yih a Wang, *Coch.cit.*, str. 119 ad.) Jednodušší než extrakční technologie je moderní srážecí postup podle

DE 3 601 304. Z výluhu se sráží wolfram působením hexamethylentetraminu (urotropinu), sraženina se oddělí od roztoku, rozloží se působením vodného roztoku amoniaku, znovu se vysráží okyselením, znovu se oddělí od kapalné fáze, ještě jednou se rozloží vodným roztokem amoniaku a z takto získaného roztoku se krystalizuje parawolfram amonný. Tento postup má také některé nevýhody. Tak poměrně drahý hexamethylentetramin je pro krystalizaci rozpouštěn v matečném roztoku. Malou část lze využít ke srážení zbytků wolframu z tohoto roztoku, avšak převážná část zůstane v odpadních vodách a ztrácí se. Další nevýhodou jsou emise formaldehydu, který vzniká v roztocích rozkladem hexamethylentetraminu.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby parawolframanu amonného z vodného roztoku obsahujícího wolfram sodný, jako je výluh z wolframové rudy nebo z druhotné wolframové suroviny, zahrnující srážení wolframu z tohoto roztoku působením organické dusíkaté zásady a krystalizaci parawolframanu amonného z vodného roztoku, podle tohoto vynálezu. Tento způsob spočívá v tom, že se wolfram z roztoku obsahujícího wolfram sodný vysráží působením 2,4,6-triamino-1,3,5-triazinu (melaminu) při pH 0,8 až 8, s výhodou 1,5 až 6,5, vyloučená sraženina se oddělí od zbylého roztoku, působením vodného roztoku amoniaku na tuto sraženinu se připraví suspenze, jejíž kapalná fáze má pH vyšší než 8, s výhodou 9 až 10, přidavkem silné minerální kyseliny jako kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové se pH této suspenze upraví do rozmezí 0,8 až 8, s výhodou 4,5 až 6,5, sraženina obsažená v této suspenzi se oddělí od zbylého roztoku, z této sraženiny se extrahuje wolfram do vodného roz-

toku amoniaku, vodný roztok pro extrakci se oddělí od zbylé pevné fáze a z tohoto roztoku se krystalizuje parawolframan amonný. Postup podle vynálezu má všechny přednosti známého postupu podle DE 3 601 304 a postrádá jeho nedostatky. Je výhodou postupu podle vynálezu, že se melamin snadno oddělí od vodného roztoku po extrakci a lze jej znovu použít. Při zhruba stejné ceně melaminu a urotropinu se tím řádově snižují náklady na srážecí činidlo. Protože v roztoku po extrakci zůstává jen velmi málo melaminu, lze jej odpařit hlouběji než při známém postupu, při němž prakticky všechn urotropin zůstává v roztoku. Dosáhne se tak podstatného zvýšení výtěžnosti krystalizace, asi 90 až 95 % ve srovnání s asi 70 % při provádění známého postupu. Melamin je, na rozdíl od urotropinu, látka za podmínek provádění postupu stálá a postup podle vynálezu není provázen vývojem zdraví škodlivých látek. Pro manipulaci se srážecím činidlem je důležité rovněž to, že melamin je bez zápachu, zatímco urotropin má svůj charakteristický nepříjemný zápach. Výhodou postupu podle vynálezu je také podstatně nižší rozmezí pH, v němž se dosáhne vysokého výtěžku srážení. To dává větší prostor pro optimalizaci postupu z hlediska separace nečistot a pro volbu konstrukčních materiálů a uspořádání postupu. Například lze při postupu podle vynálezu provádět rozklad sraženiny amoniakem a srážení přídavkem kyseliny (při pH asi nad 6) v jediném zařízení s ocelovým pláštěm.

Postup podle vynálezu je založen na překvapivém zjištění, že působením melaminu lze wolfram prakticky kvantitativně srazit z roztoku v širokém rozmezí pH za velmi krátkou dobu. Spolu s wolframem přechází do sraženiny i molybden, stejně jako u dosud známých postupů extrakce nebo srážení dusíkatými zásadami. Na rozdíl od všech těchto postupů umožňuje však postup podle vynálezu oddělit od wolframu při srážení značnou část křemíku, arsenu a fosforu. Při okyselení sraženiny vytvořené při pH asi nad 5 dochází k jejímu přesrážení, čehož lze rovněž využít k dalšímu přečištění suro-

viny.

263 306

Podle vynálezu lze postupovat tak, že se k výluhu z wolframové suroviny, s výhodou zahřátému na teplotu asi 70 až asi 100 °C, přidá silná minerální kyselina v poměru látkových množství chemického ekvivalentu kyseliny (např. HCl nebo  $H_2SO_4/2$ ) k wolframu (W) asi 1,8 až asi 2,7 : 1 a potom se přidá melamin v poměru látkových množství melaminu a wolframu asi 0,5 až asi 1,5 : 1. Uvedený poměr látkových množství kyseliny a wolframu platí pro neutrální výluh (pH asi 9). Pokud má výluh jiné pH, je nutné množství kyseliny patřičně korigovat. Lze rovněž postupovat tak, že se k výluhu s pH nad asi 8,5 přidá melamin a potom se pH přídatkem kyseliny sníží do výše uvedeného rozmezí. Směs se po promíchání ochladí pod asi 30 °C a oddělí se sraženina, např. filtrací. Sraženinu je možné zfiltrovat i za horka, avšak výtěžek srážení není tak vysoký. Oddělená sraženina se promyje, například vodou, zředěným vodným roztokem silné anorganické kyseliny nebo její amonné soli apod. K promytí stačí malé množství kapaliny, nezbytné k náhradě kapalně fáze zadržené ve sraženině. Promytá sraženina se suspenduje ve vodě a popřípadě se přidá menší množství vodného roztoku amoniaku ke zlepšení tekutosti vzniklé suspenze. K suspenzi se pak, s výhodou po ohřátí na asi 60 až asi 80 °C, přidá vodný roztok amoniaku v množství nezbytném k zvýšení pH suspenze nad 8. (K dosažení žádaného čistícího účinku této operace není nezbytné dokonalé rozložení sraženiny). pH suspenze se pak sníží přídatkem kyseliny, za studena se oddělí sraženina a promyje se. Potom se znovu podobným postupem, jak ~~j~~ výše popsáno, sraženina rozloží vodným roztokem amoniaku. K dobrému rozkladu sraženiny postačí asi 1,5 až asi 2,5 násobek stechiometrického množství amoniaku v závislosti na podmínkách rozkladu, zejména na teplotě a době jeho trvání, popřípadě na obsahu cizích aniontů se sraženině. Ze suspenze se po rozkladu oddělí při teplotě asi

10 až asi 30 °C pevný melamin, promyje se vodou nebo roztokem amoniaku a z filtrátu se odpařením vyloučí parawolframam amonný. Je pochopitelně možné podle vynálezu pracovat při jiných teplotách, než je výše uvedeno, je to však méně výhodné. Podobně je možné v detailech změnit uspořádání postupu. Například lze sraženinu uvést ve styk přímo s vodným roztokem amoniaku, je to však z praktických důvodů nevýhodné.

#### Příklad

100 ml výluhu (168,5 g/l wolframanu sodného (vyjádřeno jako oxid wolframový  $WO_3$ ), 122 g/l chloridu sodného, 112 mg/l oxidu křemičitého  $SiO_2$ , 260 mg/l molybdenu Mo, 25 mg/l arse-  
nu As) se zahřeje na 90 °C, přidá se 100 g melaminu a potom se pomalu přidá 160 ml 32,7% kyseliny chlorovodíkové HCl. Směs se ochladí na 30 °C a zfiltruje. Objem filtrátu (I) je 1230 ml, pH 1,02 a obsah  $WO_3$  2,85 g  $WO_3$ . Sraženina se rozmíchá s vodou a malým množstvím vodného roztoku amoniaku na celkový objem asi 500 ml. Suspenze se zahřeje na 75 °C, přidá se 150 ml 25% vodného roztoku amoniaku  $NH_3$  a směs se ještě 1 h míchá. Pak se k ní přidá 102 ml 32,7 % HCl, ochladí se na 25 °C a zfiltruje. Filtrát (II) má objem 1390 ml, pH 6,84 a obsahuje 0,855 g  $WO_3$ . Pevná fáze se znovu rozmíchá s vodou a malým množstvím roztoku  $NH_3$ , zahřeje se na 80 °C, přidá se dalších 200 ml roztoku  $NH_3$  a směs se ještě 1 h míchá. Pak se směs přefiltruje a pevná fáze (melamin) se promyje 100 ml 4,5% roztoku  $NH_3$ . Filtrát včetně promývací vody má objem 900 ml. Odpaří se za míchání na vodní lázni asi na jednu čtvrtinu původního objemu a za horka se zfiltruje. Získá se 157 ml matečného roztoku s obsahem 9,16 g/l  $WO_3$ , po promytí pevné fáze vodou ještě 71 ml promývací vody s obsahem 2,27 g/l  $WO_3$  a po usušení pevné fáze při 110 °C 171,9 g parawolframam amonného (88,62 %  $WO_3$ , 0,017 % Mo, 0,0022 %  $SiO_2$ , 0,0002 % As a 0,0003 % sodíku Na). Výtěžek je 90,4 %, počítáno na obsah  $WO_3$  ve výchozím výluhu.

Pevná fáze (melamin) se po oddělení z reakční směsi vypere se 100 ml 5% roztoku hydroxidu sodného, směs se zfiltruje a pevná fáze promyje a usuší. Získá se 90,4 g čistého melaminu, který je možno znovu použít. V kapalně fázi je pouze 0,24 g  $WO_3$ .

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby parawolframanu amonného z vodného roztoku obsahujícího wolframan sodný, jako je výluh z wolframové rudy nebo z druhotné wolframové suroviny, zahrnující srážení wolframu z tohoto roztoku působením organické dusíkaté zásady a krystalizaci parawolframanu amonného z vodného roztoku, vyznačený tím, že se wolfram z roztoku obsahujícího wolframan sodný vysráží působením 2,4,6-triamino-1,3,5-triazinu při pH 0,8 až 8, s výhodou 1,5 až 6,5, vyloučená sraženina se oddělí od zbylého roztoku, působením vodného roztoku amoniaku na tuto sraženinu se připraví suspenze, jejíž kapalná fáze má pH vyšší než 8, s výhodou 9 až 10, přidavkem silné minerální kyseliny jako kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové se pH této suspenze upraví do rozmezí 0,8 až 8, s výhodou 4,5 až 6,5, sraženina obsažená v této suspenzi se oddělí od zbylého roztoku, z této sraženiny se extrahuje wolfram do vodného roztoku amoniaku, vodný roztok po extrakci se oddělí od zbylé pevné fáze a z tohoto roztoku se krystalizuje parawolframan amonný.