



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263 307

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 06 87
(21) PV 4726-87.X

(51) Int. Cl.³⁴
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 recyklace 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 5 až 6,5, sraženina se oddělí od matečného roztoku, vodným roztokem amoniaku se z ní vyextrahuje wolfram, melamin, který zůstane v pevné fázi se oddělí a ze získaného roztoku se vykryštalizuje parawolframan amonný.

263 307

Vynález se týká způsobu výroby parawolframanu amonného z vodného roztoku obsahujícího wolframan sodný a/nebo amonný, jako je výluh z wolframové rudy nebo z druhotné wolframové suroviny, zahrnujícího srážení wolframu z tohoto roztoku působením organické dusíkaté zásady a krystalizací 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, izolací 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 desítek 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 parawolframan amonný. Každá z uvedených operací - extrakce, promývání, reextrakce a také regenerace organické fáze - probíhá ve dvou stupních (Yih a Wang, *Coh. cit.*, str. 119 a d.). 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 parawolframan amonný. Tento postup má také některé nevýhody. Tak poměrně drahý hexamethylentetramin je po krystalizaci rozpuštěn 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 wolframan sodný a/nebo amonný, 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 wolframan sodný vysráží působením 2,4,6-triamino-1,3,5-triazinu (melaminu) při pH 0,8 až 9, s výhodou 1,5 až 6,5, vyloučená sraženina 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. Postup podle vynálezu má podobné přednosti jako známý postup podle DE 3 601 304, navíc je jednodušší. Je výhodou postupu podle vynálezu, že se melamin snadno oddělí od vodného roztoku po extrakci a lze jej znovu použít. Protože v roztoku po extrakci zůstává jen velmi málo melaminu, lze jej odpařit hlouběji než při provádění uvedeného známého postupu, a dosáhnout tak podstatně vyšší výtěžek parawolframanu amonného. Při postupu podle vynálezu nedochází k vývoji zdraví škodlivých látek a samotný melamin je, na rozdíl od urotropinu, bez zápachu. Výhodou postupu podle vynálezu je také podstatně nižší rozmezí pH, v němž se dosáhne vysokého výtěžku srážení.

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 wolframanem přechází do sraženiny i molybden, stejně jako u dosud známých postupů extrakce nebo srážení dusíkatými zásadami. Na rozdíl od všech těchto známých postupů umožňuje však postup podle vynálezu oddělit od wolframu při srážení značnou část křemíku, arsenu a fosforu. Při okyselení sraženiny připravené při pH asi nad 5 dochází k jejímu přesrážení, čehož lze rovněž využít k dalšímu přečištění suroviny.

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 $\text{H}_2\text{SO}_4/2$) 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 1,5:1. Uvedený poměr látkových množství kyseliny a wolframu platí pro neutrální výluh (pH asi 9). Pokud má výluh jinou aciditu, 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 pomalým přidáváním kyseliny snižuje 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 je zapotřebí nejméně množství promývací kapaliny nezbytné k náhradě kapalné fáze zadržené ve sraženině, je však výhodné použít větší množství promývací kapaliny. Promytá sraženina se pak smísí s vodou, popřípadě se pro zlepšení tekutosti vzniklé suspenze přidá menší množství vodného roztoku amoniaku. K suspenzi se pak, s výhodou při teplotě asi 60 až asi 80 °C, přidá vodný roztok amoniaku v množství postačujícím k prakticky úplné extrakci wolframu ze sraženiny do kapalné fáze. K tomu postačuje 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 ve sraženině. Ze suspenze se po rozkladu při teplotě asi 10 až asi 30 °C oddělí pevný melamin, promyje se vodou nebo roztokem amoniaku a z filtrátu se odpařením vykrystalizuje parawolfram amonný. Je pochopitelně možné podle vynálezu pracovat při jiných teplotách než výše uvedeno nebo změnit některé detaily uspořádání popsaného postupu. V obvyklých případech to však není výhodné.

Příklad 1

Je sledována závislost výtěžku wolframu na pH při srážení. K 250 ml výluhu s obsahem 21,64 g wolframanu sodného (jako oxid wolframový WO_3) a s pH 8,88 se při teplotě asi 70 °C přidá určené množství 32% kyseliny chlorovodíkové, potom 10 g melaminu, směs se ještě 15 minut míchá při 70 °C, pak se ochladí bez míchání na vodní lázni na 25 °C a zfiltruje se. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce:

pH	výtěžek W (%)
1,43	99,45
5,05	99,99
6,01	99,91
6,72	98,18

Při snížení dávky melaminu se posunuje horní mez pH, při níž ještě dochází k prakticky kvantitativnímu vysrážení wolframu do nižších hodnot. Tak např. se 7 g melaminu je asi 4,5. Naopak, při vyšší dávce melaminu lze kvantitativně srážet i při vyšších hodnotách pH, než plyne z výše uvedené tabulky.

Příklad 2

500 ml výluhu z wolframové rudy (168,5 g/l wolframanu sodného (jako WO_3), 147 g/l síranu sodného, 82 mg/l oxidu křemičitého SiO_2 , 25 mg/l arzenu As a 260 mg/l molybdenu Mo) se zahřeje na 85°C , přidá se 60 g melaminu a potom se pomalu přidá 33,5 ml 55% kyseliny sírové. Směs se ochladí na 25°C a zfiltruje se. Objem filtrátu je 612 ml, obsah WO_3 147 mg a pH 6,64. Sraženina se promyje 800 ml 0,2% kyseliny dusičné. Filtrát promývací vody obsahuje 312 mg WO_3 . Promytá sraženina se suspenduje ve vodě, suspenze se zahřeje na 80°C a přidá se 135 ml 26,7% vodného roztoku amoniaku. Po 2 h míchání se suspenze ochladí na 15°C , filtrací se oddělí pevný melamin a promyje se vodou. Jeho hmotnost po usušení je 55,6 g. Pokles obsahu nečistot při srážení je zachycen v následující tabulce:

	Obsah nečistot v %, vztaženo na WO_3		
	Mo	As	SiO_2
Výchozí výluh	0,154	0,0148	0,049
Roztok po extrakci	0,136	0,0047	0,024

Roztok po extrakci se odpaří, vykrytalizovaný parawolframan

amonný se za horka oddělí filtrací, promyje a usuší. Získá se 76,4 g parawolframanu amonného (88,71 % WO_3 , 0,014 % Mo, 0,0024 % SiO_2 , 0,0003 % As a 0,0009 % Na), 172 ml matečného roztoku s obsahem 10,81 g WO_3 a 165 ml promývací vody s obsahem 4,99 g WO_3 . Výtěžek je 80,4 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby parawolframanu amonného z vodného roztoku obsahujícího wolframan sodný a/nebo amonný, 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, z této sraženiny se extrahuje wolfram do vodného roztoku amoniaku, vodný roztok obsahující amoniak a wolfram se oddělí od zbylé pevné fáze a z tohoto roztoku se krystalizuje parawolframan amonný.