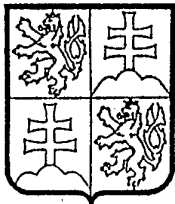


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 275 701

(21) Číslo přihlášky : 3542-88.P

(22) Přihlášeno : 25 05 88

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 01 G 41/00

(40) Zveřejněno : 14 05 91

(47) Uděleno : 20 12 91

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(73) Majitel patentu : REICH VÍT ing., ZLATÉ HORY,
ZAPLETÁLEK MIROSLAV RNDr.,
ŠTĚRBOVÁ MARIE, BRUNTÁL

(72) Původce vynálezu : REICH VÍT ing., ZLATÉ HORY,
ZAPLETÁLEK MIROSLAV RNDr.,
ŠTĚRBOVÁ MARIE, BRUNTÁL

(54) Název vynálezu : Způsob výroby parawolframenu amonného

(57) Anotace :

Podstata řešení spočívá v tom, že doplňuje tradiční zpracování kyseliny wolframové amoniakálním loužením o proces odstraňování nečistot z matečných roztoků, vznikajících při následné krystalizaci parawolframenu amonného. Ve výrobním uzlu předřazeném vlastnímu amoniakálnímu loužení se přidávkem 25% čpavkové vody vysráží nečistoty nakoncentrované v matečných roztocích. Ty se potom v následném loužení nerozpouští a jsou z procesu vyváděny spolu s nevytlučenými zbytky surové kyseliny wolframové.

Předmětem vynálezu je technologie výroby parawolframů amonného ze surové kyseliny wolframové, získané kyselým loužením pražence slinutých karbidů a jiných surovin s obsahem wolframu.

Dosud zavedené technologie zpracování takové kyseliny wolframové používají k oddělení wolframu od ostatních podílů amoniakální loužení při teplotách do 100 °C a koncentraci amoniaku do 110 g/l, s následnou separací nerozpuštěného zbytku. Získaný výluh se rafinuje přidávkou aktivního uhlí, popřípadě rafinuje od arzenu přidávkou Mg solí. Takto získaný výluh se následně podrobí odpařovací krystalizaci a ze zahuštěného zbytku se po ochlazení odděluje krystalický produkt - parawolframan amonný. Protože však rafinovaný výluh není zcela čistý, obsahuje heterosloučeniny wolframu s ionty As, Si, Nb, Ta, Al, Fe, koncentrují se tyto nečistoty v matečném roztoku a znesnadňují jeho zpětné využití ve výrobním cyklu, které je z ekonomického hlediska nezbytné.

V případě běžně používané cirkulace matečných roztoků do uzlu odpařovací krystalizace se přítomné nečistoty nakoncentrují natolik, že znehodnotí krystaly produktu. Vrací-li se na začátek procesu, do uzlu kyselého loužení wolframových surovin, dochází ke kontaminaci odpadních vod jak ionty NH_4^+ , tak rozpustnými heterosloučeninami wolframu.

Uvedené nedostatky odstraňuje technologie zpracování surové kyseliny wolframové podle vynálezu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby parawolframů amonného s využitím amoniakálního loužení surové kyseliny wolframové a odpařováním získaných výluhů, vyznačující se tím, že matečný roztok po krystalizaci parawolframů se v uzlu rafinace smísí s 25 % vodným roztokem amoniaku, přičemž se z něho vyloučí obsažené nečistoty a po min. půl hodině míchání se ke vzniklé suspenzi přidá surová kyselina wolframová, obsah amoniaku se upraví na hodnotu min. 100 g NH_3 /l a vzniklá směs se louží při teplotě min. 100 °C po dobu min. 1 hodiny, potom se směs ochladí, nerozpuštěné zbytky se oddělí, výluh se podrobí odpařování a po ochlazení se oddělí krystaly parawolframů, přičemž zbylé matečné roztoky se vrací zpět do uzlu jejich rafinace.

Optimální podmínky pro loužení surové kyseliny wolframové jsou:

- teplota 110 °C,
- reakční doba 4 hodiny,
- koncentrace amonných iontů 115 až 125 g/l, přičemž je výhodné upravit koncentraci amonných iontů v reakční směsi až po nadávkování surové kyseliny wolframové, a to přidávkou koncových frakcí brýdového kondenzátu z odpařování, doplněných vodou po promytí krystalické produkce, popřípadě demineralizovanou vodou.

Optimální dávkování jednotlivých komponent pro přípravu loužící směsi je 160 hmot. dílů 25 % amoniakální vody a 80 hmot. dílů matečných roztoků na vyloužení 100 hmot. dílů surové kyseliny wolframové.

Předřazením uzlu přípravy loužící směsi před vlastní amoniakální loužení surové kyseliny wolframové se dosáhne vysrážení všech nečistot z matečných roztoků vrácených do výrobního procesu. Za popsaných podmínek amoniakálního loužení se potom již vysrážené nečistoty zpětně nerozpouštějí a odvádí se spolu s nerozpuštěnými podíly surové kyseliny wolframové mimo výrobní proces.

Zvýšená teplota amoniakálního loužení navíc zabraňuje tvorbě méně stabilních chemických vazeb mezi wolframovými ionty v roztoku s ionty příměsí (především Si, Nb, Ta, Al, Fe ...). Tím je částečně omezena i tvorba heteropolysloučenin.

Výsledkem výrobního procesu podle vynálezu jsou potom krystaly parawolframů amonného o vysoké chemické čistotě a současně vyšší výtěžku, než u dosud používané technologie.

Příklad

1 000 kg pražence z odpadních slinutých karbidů o obsahu 810 kg WO_3 , 90 kg Co, 40 kg Ti a 2 kg Fe bylo kysele vylouženo ve zředěné kyselině sírové. Kyselý filtrát obsahoval 0,1 kg WO_3 , 85 kg Co a 2 kg Fe. 875 kg promyté surové kyseliny wolframové bylo vedeno do amoniakálního loužení, do kterého byla 30 min. předem předložena suspenze připravená smísením 700 kg matečného roztoku z odpařování předchozí šarže a 1 400 kg 25% čpavkové vody. Po 4 hodinách loužení při 110 °C, kdy koncentrace amoniaku byla před uzavřením autoklávu upravena na 110 g/l, byl obsah ochlazen, 139 kg nerozpuštěného zbytku o obsahu 49,5 kg WO_3 , 5 kg Co a 40 kg Ti odfiltrováno a roztok wolframamanu amonného byl po čištění na aktivním uhlí odpařen na zbytek 700 kg matečného roztoku. Získaných 858 kg parawolframamanu amonného o obsahu 760,4 kg WO_3 bylo promyto 100 kg demineralizované vody a tato voda byla využita při přípravě loužicí lázně alkalického loužení následující šarže surové kyseliny wolframové. Získané krystaly parawolframamanu amonného obsahovaly méně než 300 ppm Mo, méně než 50 ppm Si a S a méně než 20 ppm Na. Obsah všech ostatních sledovaných nečistot (As, Ca, Al, Cu, Ti, Mg, Sn, Pb, P) byl menší než 10 ppm.

P A T E N T O V Ě N Á R O K Y

1. Způsob výroby parawolframamanu amonného s využitím amoniakálního loužení surové kyseliny wolframové a odpařováním získaných výluhů, vyznačující se tím, že matečný roztok po krystalizaci parawolframamanu se v uzlu rafinace smísí s 25% vodným roztokem amoniaku, přičemž se z něho vyloučí obsažené nečistoty a po min. půl hodině míchání se ke vzniklé suspenzi přidá surová kyselina wolframová, obsah amoniaku se upraví na hodnotu min. 100 g NH_3 /l a vzniklá směs se louží při teplotě min. 100 °C po dobu min. 1 hodiny, potom se směs ochladí, nerozpuštěné zbytky se oddělí, výluh se podrobí odpařování a po ochlazení se oddělí krystaly parawolframamanu, přičemž zbylé matečné roztoky se vrací zpět do uzlu rafinace.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se při loužení použije teploty 110 °C, reakční doby 4 hodin a koncentrace amonných iontů 115 až 125 g/l, přičemž se upraví koncentrace amonných iontů až po nadávkování surové kyseliny wolframové, a to přidavkem koncových podílů brýdového kondenzátu z odpařování, doplněného promývací vodou krystalů, popřípadě vodou demineralizovanou.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije při dávkování jednotlivých komponent pro přípravu loužicí směsi 160 hmot. dílů 25% amoniakální vody a 80 hmot. dílů matečných roztoků na vyloužení 100 hmot. dílů surové kyseliny wolframové s tím, že odpařováním se výluh zahustí tak, aby zbytek matečných roztoků odpovídal opět 80 hmot. dílům.