HU 000213647 B

(19) Országkód:

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

213 647 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 03921
(22) A bejelentés napja: 1995. 12. 29.
(30) Elsőbbségi adatok:
195 00 057.9 1995. 01. 03. DE

(51) Int. Cl.[6]

C 01 G 39/00
C 01 G 41/00

(40) A közzététel napja: 1996. 11. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1997. 09. 29.

(72) Feltalálók:
Gutknecht, Wilfried, Goslar (DE)
Mathy, Wolfgang, Langelsheim (DE)

(73) Szabadalmas:
H.C. Starck GmbH. und Co. KG, Goslar (DE)

(74) Képviselő:
DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) Eljárás volfrám és molibdén tiszta oldatainak előállítására

(57) KIVONAT

A találmány eljárást ismertet tantállal, nióbiummal, titánnal, ónnal, arzénnel, foszforral, szilíciummal szennyezett lúgos feltáró oldatokból tiszta volfrám- és/vagy molibdén-oldatok előállítására, ahol egy első lépésben a lúgos feltáró oldatokat CO_2-vel pH = 8–10 értékig kezelik, ennek során a tantált, nióbiumot, alumíniumot, titánt és ónt részben elválasztják, egy második lépésben a visszamaradó szennyeződéseket, valamint az arzént, foszfort és szilíciumot anioncserélővel 6–10 pH-érték mellett teljesen elválasztják, és egy harmadik lépésben a tiszta oldatot kationszelektív membránokkal végzett membrán-elektrolízises kezelésnek vetik alá, és a katódoldalon az NaOH-t és az anódoldalon a CO_2-gázt visszanyerik.

HU 213 647 B

A találmány tárgyát eljárás képezi tantállal, nióbiummal, titánnal, alumíniummal, ónnal, arzénnel, foszforral és szilíciummal szennyezett tiszta volfrám- és/vagy molibdén-oldatok előállítására.

Volfrám- és/vagy molibdéntartalmú kiindulási anyagokból, így ércekből, fémhulladékokból, recirkulált anyagokból lúgokkal végzett különböző feltárási eljárásokkal, így nyomás alatti lúgozással, kalcinálással vagy olvadt állapotban történő feltárással alkálifém-metallát-oldatokat állítanak elő. Ezeknek a lúgos oldatoknak a pH-értéke 13–14, és a kiindulási anyagtól függően tantál-, nióbium-, ón-, titán-, arzén-, foszfor-, szilícium- és/vagy alumíniumszennyeződéseket tartalmaznak.

A szennyeződéseket ez ideig a pH-értéknek ásványi savval 8–10-re történő lecsökkentésével csapták ki, az arzént és a foszfort magnézium- és/vagy alumíniumsók adagolásával távolították el.

Az EP-A 219 787 az úgynevezett elektrolitikus megsavanyítás további lehetőségét ismerteti a pH-csökkentés céljából. A feltárólúgban jelen lévő szennyeződések az itt leírt membrán-elektrolízis során problémát okoznak, mivel bevonják az anódot, és így kiválások és lecsapódások révén eldugítják a membránt, különösen erősen szennyezett oldatok esetén.

Az ásványi savakkal végzett pH-beállítás hátránya, hogy a semlegesítés eredményeképpen nagy mennyiségű só keletkezik, amelyet a feldolgozási folyamat végén el kell távolítani.

A foszfornak, arzénnek és szilíciumnak magnézium- és/vagy alumíniumsókkal mintegy pH = 9 érték mellett történő kicsapása során idegen sók válnak ki, melyek további nem kívánt sómennyiséget eredményeznek a szennyvizekben. Az arzén így teljesen nem választható el.

Találmányunk feladatául tűztük ki ezért eljárás kidolgozását lúgos molibdát- és/vagy volfrám-feltárási oldatok tisztítására, amelyek speciálisan tantállal, nióbiummal, titánnal, ónnal, arzénnel, foszforral, szilíciummal szennyezettek. Az ilyen oldatok idegen sóknak és ásványi savaknak az adagolása nélkül dolgozhatók fel tiszta molibdén- és/vagy volframát-oldatokká.

A találmányunk szerint háromlépéses környezetbarát eljárást dolgoztunk ki, amellyel lúgos feltárási oldatokból tiszta volfrám- és molibdén-vegyületek állíthatók elő, amelyek tiszta fémek és/vagy fémvegyületek előállításánál kiindulási vegyületként alkalmazhatók:

- az első lépésben CO_2-gáz bevezetésével csökkentjük a pH-értéket,
- a második lépésben anioncserélési eljárást folytatunk le és
- a harmadik lépésben membrán-elektrolízist folytatunk le.

Találmányunk tárgya tehát eljárás tiszta volfrám- és/vagy molibdén-oldatok előállítására lúgos feltáró oldatokból, amelyek tantállal, nióbiummal, titánnal, ónnal, arzénnel, foszforral, szilíciummal szennyezettek, amelyre az jellemző, hogy egy első lépésben a lúgos feltáró oldatokat CO_2-vel kezeljük az oldat pH-értékének 8–10-re történő beállításáig, így a tantált, nióbiumot, alumíniumot, titánt és ónt részben elválasztjuk, egy második lépésben a maradék szennyeződéseket, valamint az arzént, foszfort és szilíciumot teljes mértékben elválasztjuk 6–10 pH-érték mellett anioncserélővel, és egy harmadik lépésben a tiszta oldatot kationszelektív membrán-elektrolízises kezelésnek vetjük alá, aminek során a katódoldalon az NaOH-t és az anódoldalon a CO_2-gázt visszanyerjük.

A harmadik eljáráslépést előnyösen a metallát-oldatnak oldószeres extrakcióval végzett utókezelése követi, így a volfrám-, illetve molibdénsav ammóniumsóját tiszta formában nyerjük ki.

A találmány szerinti eljárásban nem keletkezik, illetve nagyon kis mennyiségben keletkezik a semlegesítés során Na_2SO_4, NaCl és emellett a nyersanyagok feltárásához alkalmazott NaOH és a semlegesítéshez alkalmazott CO_2-gáz az eljárásba körfolyamatban visszavezethető.

Az első lépésben lefolytatott CO_2-vel végzett kezelés és előtisztítás során a lúgos feltárásból származó szennyezett alkálifém-metallát-oldatokat CO_2-vel 8–10 pH-értékig kezeljük. Ebben a pH-tartományban az alumínium, ón, szilícium, tantál, nióbium és titán már részben kiválik és szűréssel könnyen elválasztható.

Ezt követően ioncserével végzett tisztítás során a szűrletből 8 pH-érték mellett gyengén bázisos anioncserélő gyantával a visszamaradó arzén-, foszfor- és szilíciumszennyeződések, valamint az előzőekben ismertetett elemek visszamaradó szennyeződései messzemenően elválaszthatók. Így például a volfrám-lúgokból az arzén, foszfor és szilícium közel tökéletesen választhatók el. Ez az elválasztás sokkal hatásosabb, mint a magnézium- vagy alumínium-adalékkal végzett kicsapás.

Az ezt követő savanyítás céljából végzett membrán-elektrolízissel a tantáltól, nióbiumtól, titántól, óntól, arzéntől, foszfortól és szilíciumtól megtisztított oldat savas pH-tartományig savanyítható meg. Ennek során különösen kationszelektív membránokat alkalmazunk.

A katódoldalon előnyösen a nátrium-hidroxidot nyerjük vissza, amelyet a nyersanyagok feltárásához ismét felhasználhatunk.

Az anódoldalon a pH-értéknek < 7-re történő csökkenése következtében a CO_2 is visszanyerhető és visszavezethető a körfolyamatba.

Az eljárásban adott esetben oldószeres extrakciós utótisztítást folytathatunk le, ennek során az előtisztított és megsavanyított oldatokat ismert módon, például ioncserével (oldószeres extrakcióval vagy szilárd ioncserélő gyantával) vagy kicsapással tiszta kiindulási anyagokká alakíthatjuk, amelyek fémeknek vagy fémvegyületeknek az előállítása céljából tovább feldolgozhatók.

A következőkben a találmányt bárminemű korlátozás nélkül példaszerűen mutatjuk be.

PÉLDA

1. lépés

CO_2-vel történő kezelés, elősemlegesítés

156 g/l W-t, 160 mg/l Al-t, 88 mg/l Nb-t, 73 mg/l Ta-t és 42 mg/l Ti-t tartalmazó keményfémmaradék-anyagoknak olvadt olvadékban történő feltárásából származó

lúgos olframátlúgot vízzel mintegy kétszeres térfogatúra hígítottunk, és üvegfritten CO_2-vel 8,2 pH-értékig kezeltünk. Ennek során csekély mennyiségű csapadék keletkezett, amely lényegében Al-ból, Ti-ból, Ta-ból, Nb-ból és Si-ból állt, és még mintegy 15 tömeg% volfrámot tartalmazott.

2. lépés

a) Ioncserével végzett utótisztítás

A következő lépésben a CO_2-vel végzett mintegy 70 g/l volfrámot és a visszamaradó szennyeződéseket tartalmazó szűrletet ioncserélő oszlopon 300 ml gyengén bázikus LEWATIT MP 62 anioncserélő gyantával (OH alakú) (Bayer Ag cég gyártmánya) kezeltük. Az ioncserélő oszlopon történő áthaladást mintegy 4 l oldattal végeztük. A kapott volfrámtartalmú raffinátum 65 g/l volfrámot tartalmazott, és a szennyeződések nyomai nem voltak megtalálhatók.

b) Volframát visszavezetése a szűrletből

Az anioncserélőt ezután nátrium-hidroxiddal eluáltuk, és így ismét OH-alakúvá tettük. Az erősen lúgos eluátum (mintegy 1 l) oldott formában még mintegy 55 g/l mennyiségű volfrámot tartalmazott fő komponensként a feltárási lúggal bevitt szennyeződések mellett. Ezt a hulladék lúgot kis mennyiségű CO_2-vel kezeltük, és a kívülálló szennyeződések kiszűrése után az első lépésbe körfolyamatban visszavezettük a volfrám visszanyerésre céljából.

3. lépés

A volframát-oldatok megsavanyítása, membrán-elektrolízis

A 2. lépésből származó tisztított oldatot membrán elektrolízis-cellán keresztül körfolyamatban vezettük (a membrán anyag Nafion 90209, a Du Pont cég gyártmánya). 4,6 volt kiindulási cellafeszültség mellett 20 A áramerősséget értünk el (áramsűrűség 0,4 A/cm^2). 8 óra elteltével a végső 8 volt érték mellett az anódoldalon mintegy 2 pH-értéket értünk el, és az elektrolízist befejeztük. A gyengülő CO_2-gázárámot ilyen eljárási méreteknél nem fogtuk fel, és az első lépésbe sem vezettük vissza, bár folyamatos üzemnél ez célszerű.

A katódoldalon mintegy 100 g/l NaOH mennyiségű nátrium-hidroxidot kaptunk, amelyet az anioncserélő eluálásához és regenerálásához vagy a nyersanyag lúgozásához alkalmazhatunk.

A tisztított oldat további feldolgozása

A kapott savas volframát-oldatból ezt követően ismert módon szekunder aminnal végzett oldószeres extrakcióval nagyon tiszta ammónium-paravolframátot kaptunk. A végtermék analízise a következő: 69,5% volfrám, amely a következő szennyeződéseket tartalmazta: <3 ppm Al, <5 ppm As, <3 ppm Ca, <2 ppm Co, <1 ppm Cu, <5 ppm P, <10 ppm Si, 1 ppm K, 1 ppm V; 6 ppm Fe, 2 ppm Na.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás tantállal, nióbiummal, titánnal, ónnal, arzénnel, foszforral, szilíciummal szennyezett lúgos feltáró oldatokból tiszta volfrám- és/vagy molibdén-oldatok előállítására, *azzal jellemezve,* hogy egy első lépésben a lúgos feltáró oldatokat CO_2-vel pH = 8–10 értékig kezeljük, ennek során a tantált, nióbiumot, alumíniumot, titánt és ónt részben elválasztjuk, egy második lépésben a visszamaradó szennyeződéseket, valamint az arzént, foszfort és szilíciumot anioncserélővel 6–10 pH-érték mellett teljesen elválasztjuk, és egy harmadik lépésben a tiszta oldatot kationszelektív membránokkal végzett membrán-elektrolízises kezelésnek vetjük alá, és a katódoldalon az NaOH-t és az anódoldalon a CO_2-gázt visszanyerjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy egy további lépésben a metallát-oldatokat oldószeres extrakciós utókezelésnek vetjük alá.