



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.06.75 (P. 181040)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.77

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1979

CZERNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C01G 39/00

Twórcy wynalazku: Tadeusz Stefanowicz, Władysław Rekś, Dobromiła
Gabrielska, Jadwiga Gajda, Alewtina Strękowska

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób odzyskiwania molibdenu z roztworów potrawiennych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania molibdenu z roztworów potrawiennych, takich jakie uzyskuje się zwłaszcza przy produkcji żarówek.

W toku wytwarzania skrętek wolframowych przy produkcji żarówek nawija się cienki drut wolframowy na napięte rdzenie z drutu molibdenowego lub molibdenowego i stalowego. Następnie tak uzyskany półfabrykat poddaje się trawieniu w kwasach w celu uwolnienia skrętek wolframowych od rdzeni. Powstaje roztwór potrawienny, zawierający od 50 do ponad 100 g molibdenu w litrze roztworu. W roztworze tym oprócz rozpuszczonego molibdenu znajdują się znaczne ilości kwasu siarkowego, azotowego, ewentualnie solnego, nieduże ilości kwasu cytrynowego, ślady wolframu, a w przypadku stosowania rdzeni molibdenowych i stalowych, również żelaza. Dotychczas proponowane sposoby odzyskiwania molibdenu przewidują zobojętnienie kwasów na przykład przy pomocy 25% wodnego roztworu amoniaku względnie amoniaku gazowego z następnym całkowitym odparowaniem wody, lub zagęszczeniem do 50% początkowej objętości, krystalizacją, odsączaniem, wysuszeniem i wyprażeniem w temperaturze powyżej 500°C. W toku wyprażania następuje rozkład soli amonowych, wydzielają się dymy /NH₃, SO₂, tlenki azotu, ewentualnie chlorki/ i pozostaje wyprażony tlenek molibdenu, który przekazuje się do hut.

Opisany powyżej sposób nie znalazł jednak szer-

2

szego zastosowania przemysłowego ze względu na trudności zmechanizowania tego rodzaju procesu, energochłonność, czasochłonność, uciążliwość oraz zanieczyszczanie atmosfery. Sam tylko koszt energii cieplnej i mechanicznej niezbędny dla odzysku molibdenu tą metodą może przekraczać połowę jego wartości. Do tego doliczyć należy koszt amoniaku, urządzeń i robocizny.

Celem wynalazku jest opracowanie taniej i skutecznej metody wytrącania molibdenu z roztworów potrawiennych.

Sposób odzyskiwania molibdenu z roztworów potrawiennych uzyskiwanych zwłaszcza przy produkcji żarówek według wynalazku polega na tym, że z silnie kwaśnego roztworu potrawiennego usuwa się jony siarczanowe przez ich wytrącanie w postaci siarczanu wapnia lub siarczanu baru, a po oddzieleniu roztworu wytrąca się z niego jony molibdenowe w postaci molibdenianu wapnia przy pH powyżej 3, a zwłaszcza pH 6 do 8, a osad powstały przy tym odczynie oddziela się od pozostałego roztworu.

Sposób według wynalazku ma tę zaletę w porównaniu ze znanymi metodami, że odzyskiwanie molibdenu z roztworów potrawiennych odbywa się jedynie przy zastosowaniu strącania osadów i ich oddzielania od roztworu. Nie potrzeba natomiast stosować kosztownych zabiegów odparowywania, prażenia itp. Osad uzyskiwany sposobem według wynalazku zawiera molibdenian wapnia, który mo-

że być stosowany w hutnictwie do wytapiania molibdenu lub jako dodatek stopowy.

Jest rzeczą pożądaną, by osad molibdenianu wapnia przeznaczony dla celów hutniczych był w miarę możliwości pozbawiony związków siarki. Należy zatem z osadu wyeliminować siarczany. Z punktu widzenia ekonomicznego najkorzystniejszy jest sposób strącenia siarczanów w postaci siarczanu wapnia. W tym celu do silnie kwaśnego roztworu potrawiennego dodaje się na początku procesu rozpuszczalny związek wapniowy w nadmiarze stechiometrycznym w stosunku do siarczanów i molibdenianów. Następuje przy tym wytrącenie siarczanu wapniowego, który oddziela się od roztworu. Część wprowadzonych jonów wapniowych zostaje w roztworze i jest wykorzystywana po podwyższeniu pH powyżej 3 do wytrącenia molibdenianów w postaci molibdenianu wapnia.

Zgodnie z inną wersją prowadzenia procesu według wynalazku silnie kwaśny roztwór potrawienny zadaje się najpierw rozpuszczalnym związkiem baru w ilości wystarczającej do ilościowego strącenia siarczanów. Po oddzieleniu osadu siarczanu baru dodaje się do pozostałego roztworu rozpuszczalny związek wapnia i podwyższa za pomocą alkaliów pH do wartości powyżej 3 w celu wytrącenia molibdenianu wapniowego.

Jeszcze inna wersja procesu według wynalazku polega na tym, że na początku procesu dodaje się do silnie kwaśnego roztworu potrawiennego najpierw w nadmiarze rozpuszczalny związek wapnia w celu wytrącenia siarczanu wapnia, pozostałe po tym wytrąceniu resztki jonów siarczanowych wytrąca się przez dodanie do roztworu jonów barowych, a po oddzieleniu osadu i po podwyższeniu pH roztworu powyżej pH 3 strąca się molibdenian wapnia. Jeżeli roztwór potrawienny zawiera w swym składzie żelazo, to jony tego pierwiastka zostają strącone wraz z jonami molibdenianowymi w drugiej fazie procesu, a więc przy pH wyższym niż 3.

Po oddzieleniu osadu siarczanów od silnie kwaśnego roztworu istnieje w procesie według wynalazku możliwość podwyższenia wartości pH powyżej 3 przez rozpuszczenie w tym roztworze metalicznego żelaza i końcowe korygowanie wartości pH za pomocą alkaliów. Rozpuszczone żelazo ulega w ostatniej fazie procesu współstrącaniu wraz z jonami molibdenianowymi. Uzyskany w ten sposób osad nadaje się do zastosowania w hutnictwie przy produkcji molibdenowych stali stopowych. Wytrącenie molibdenianu wapnia przy pH powyżej 3 korzystnie jest prowadzić w sposobie według wynalazku w temperaturze podwyższonej. Na ogół wystarczy podgrzanie mieszaniny reakcyjnej do 70°C, jednak w niektórych przypadkach konieczne może być podgrzanie aż do temperatury wrzenia dla uzyskania pełnego wytrącenia molibdenianu wapnia w postaci osadu dającego się łatwo oddzielić na drodze filtracji lub wirowania.

Jest sprawą oczywistą, że strącenie siarczanów z silnie kwaśnego roztworu potrawiennego można osiągnąć nie tylko za pomocą związków wapnia lub baru lecz na przykład również za pomocą jonów strontu lub ołowiu, aczkolwiek tego rodzaju

wytrącanie jest znacznie droższe niż w przypadku stosowania jonów wapniowych.

Niżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

5 Przykład 1. Rotwór potrawienny uzyskany przy produkcji żarówek zawierał w litrze roztworu 110 g molibdenu, 370 g H_2SO_4 oraz 450 g HNO_3 , pH roztworu wynosiło poniżej pH 0. Po zdekantowaniu zawiesiny 1 l powyższego roztworu
10 włano do 4 l wody i przy ciągłym mieszaniu wprowadzono spokojnym strumieniem 2 l 50% wodnego roztworu $CaCl_2$. Powstała zawiesina siarczanu wapnia odwirowano na wirówce, osad dwukrotnie przemyto czystą wodą, każdorazowo używając 2 l
15 wody i wirując na wirówce. Osad odrzucono, a popłuczyny wprowadzono do klarownego roztworu zawierającego molibden. Przy ciągłym mieszaniu do roztworu wprowadzano 10% wodny roztwór NaOH.

20 Po dodaniu około 6 l roztworu ługu, pH roztworu osiągnęło wartość 7,5.

W toku alkalizowania w pobliżu pH 3 roztwór zrobił się lekko mętny, przyjmując zabarwienie słomkowe. Przy pH około 7 zabarwienie zniknęło.
25 Po przerwaniu mieszania po 30 minutach nastąpiło wytrącenie molibdenianu wapnia. Osad molibdenianu wapnia odwirowano i wysuszono w suszarce. Otrzymano 235 g produktu. Stwierdzono, że podwyższenie pH przy strącaniu molibdenu do pH powyżej 9 nie jest wskazane, gdyż może nastąpić strącanie resztek wapnia w postaci wodorotlenku wapnia.

30 Przykład 2. 1 l roztworu potrawiennego o takim samym składzie jak w przykładzie 1 po zdekantowaniu podobnie rozcieńczono 4 l wody i
35 dodano 3 l 50% roztworu $CaCl_2$.

Powstała zawiesina siarczanu wapnia odwirowano na wirówce, osad przemyto dwukrotnie, używając po 2 l wody i wirując na wirówce. Roztwór molibdenu wraz z popłuczynami podgrzano do 70°C i zaczęto wprowadzać 10% wodny roztwór
40 ługu sodowego. Już po osiągnięciu pH 5 praktycznie cała ilość molibdenu została wytrącona w postaci molibdenianu wapnia.

45 Odczyn roztworu doprowadzono do pH 6, osad molibdenianu wapnia odwirowano, przepłukano zimną wodą i wysuszono. Otrzymano 224 g gotowego produktu.

50 Przykład 3. Do 1 l roztworu potrawiennego jak w przykładzie 1 po zdekantowaniu dodano 4 l wody i 2,5 l 30% wodnego roztworu $BaCl_2$. Powstała zawiesina siarczanu baru odwirowano, osad dwukrotnie przepłukano wodą stosując każdorazowo po 2 l wody. Popłuczyny połączono z roztworem zasadniczym, dodano 2 l 50% wodnego roztworu $CaCl_2$, zobojętniono roztwór przy pomocy
55 10% wodnego roztworu NaOH do pH 6,5, podgrzano do 75°C, ostudzone, osad molibdenianu wapnia odwirowano, przepłukano i wysuszono w suszarce. Otrzymano 175 g molibdenianu wapnia.

60 Przykład 4. Do 1 l roztworu potrawiennego jak w przykładzie 1, po zdekantowaniu dodano 4 l wody i 2 l 50% wodnego roztworu $CaCl_2$. Powstała zawiesina $CaSO_4$ oddzielono wirowaniem, przepłukano wodą, łącząc popłuczyny z roztworem za-
65

sadniczym. Następnie dodano 0,3 l 30% wodnego roztworu BaCl_2 . Wytrąconą zawiesinę BaSO_4 odwirowano i przepłukano wodą, ponownie łącząc popłuczyny z roztworem zasadniczym.

Roztwór zobojętniono do pH 7, podgrzano do 70°C i po ostudzeniu wytrąconą zawiesinę molibdenianu wapnia odwirowano, przepłukano i wysuszone. Otrzymano 188 g molibdenianu wapnia.

Przykład 5. 1 l roztworu potrawiennego o składzie jak w przykładzie 1 wprowadzono do 4 l wody i usunięto siarczany w sposób opisany w przykładzie 1.

Do klarownego roztworu włożono złomowane kształtki stalowe i pozostawiono roztwór na 16 godzin. Następnie nierozpuszczone kształtki wyjęto, a roztwór o pH 2,8 wraz z powstałą w nim zawiesiną doprowadzono przy pomocy roztworu NaOH do pH 6,8. Odwirowany osad zawierał w swym składzie oprócz molibdenianu wapnia również żelazo w postaci wodorotlenku oraz molibdenianu żelaza. Osad po kilkakrotnym przepłukaniu wodą odwirowano i wysuszone. Stanowił on materiał przydatny do celów hutniczych.

Przykład 6. Roztwór potrawienny zawierał w 1 litrze roztworu 83 g molibdenu, 131 g żelaza, 250 g H_2SO_4 , 394 g HNO_3 oraz 167 g HCl i pH roztworu było poniżej pH 0.

Do 4 l wody wprowadzono 1 l kąpieli potrawiennej, dodano 2 l 50% wodnego roztworu CaCl_2 . Powstały osad siarczany wapnia oddzielono wirowaniem. Osad dwukrotnie przemyto wodą, używając każdorazowo po 2 l wody. Popłuczyny połączono z roztworem zasadniczym i wprowadzano 10% wodny roztwór ługu sodowego aż do osiągnięcia pH 7.

Otrzymany osad złożony z molibdenianu wapnia, molibdenianu żelaza oraz wodorotlenku żelaza przepłukano wodą i wysuszone. Produkt stanowi surowiec molibdenowy dla hutnictwa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania molibdenu z roztworów

potrawiennych uzyskiwanych zwłaszcza przy produkcji żarówek, **znamienny tym**, że z silnie kwaśnego roztworu potrawiennego usuwa się jony siarczanowe przez ich wytrącenie w postaci siarczany wapnia lub siarczany baru i po oddzieleniu roztworu wytrąca się z niego jony molibdenianowe w postaci molibdenianu wapnia przy pH powyżej 3, a zwłaszcza pH 6—8, i tak uzyskany osad oddziela się od pozostałego roztworu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do silnie kwaśnego roztworu potrawiennego dodaje się jony wapniowe w ilości co najmniej stechiometrycznej w stosunku do jonów siarczanowych i molibdenianowych, a po oddzieleniu osadu siarczanów podwyższa się pH roztworu do wartości powyżej 3 za pomocą alkaliów, celem wytrącenia molibdenianu wapniowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do silnie kwaśnego roztworu potrawiennego dodaje się jony barowe w ilości co najmniej stechiometrycznej w stosunku do jonów siarczanowych po czym po oddzieleniu osadu siarczany barowego dodaje się do pozostałego roztworu jony wapniowe i podwyższa się za pomocą alkaliów pH roztworu do wartości powyżej 3 w celu wytrącenia molibdenianu wapniowego.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że po wytrąceniu siarczany wapnia dodaje się do pozostałego roztworu jony barowe w celu wytrącenia resztek siarczanów, a po oddzieleniu osadu podwyższa się pH roztworu do wartości powyżej 3 w celu wytrącenia molibdenianu wapniowego.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że wytrącanie osadu molibdenianu wapnia prowadzi się w temperaturze podwyższonej aż do temperatury wrzenia roztworu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po oddzieleniu osadu siarczanów zobojętnia się część pozostałych w roztworze kwasów za pomocą metalicznego żelaza.