



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203829

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 29 06 79
(21) (PV 4546-79)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 41/00

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 11 82

(75)
Autor vynálezu

TRNKA BŘETISLAV ing., GRUNT MILOSLAV ing., KUBÍK JIŘÍ ing.,
KALINA MIROSLAV ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem
a RYTTNAUER EMIL dipl. tech., UNČÍN

(54) Způsob oxidačního zpracování sulfidických sloučenin wolframu

Vynález se týká regenerace wolframu z opotřeбенých katalyzátorů obsahujících sirník wolframčitý. Mimoto obsahují převážně kysličník hlinitý, do 20 % hmot. anorganických a organických (vyšší alifatické a cyklické uhlovodíky) příměsí a zbytkovou vlhkost.

Tyto katalyzátory se používají při výrobě benzínu a olejů z uhlí a ropných produktů nebo při katalytických hydrogenacích organických látek, obsahujících síru.

Z literatury jsou známy některé metody zpracování upotřeбенých katalyzátorů, obsahujících jako aktivní složku sirník wolframčitý, které můžeme rozdělit do dvou skupin.

První spočívají v pražení sirníku wolframčitého v peci při teplotách 400 až 800 °C, přičemž sirník wolframčitý přejde na kysličník wolframový a plynný kysličník siřičitý. Vypražený kysličník wolframový se pak rozpouští v roztoku hydroxidu amonného, hydroxidu sodného nebo uhličitánu sodného na roztok příslušného wolframanu.

Podle jiných metod se rozkládá upotřeбенý sirník wolframčitý na roztok thiowolframanu sodného.

Pražicí metody zpracování mají četné nevýhody. Vyžadují nákladná pražicí zařízení, která nejsou vždy dostupná. Dále z hlediska ochrany životního prostředí je třeba zabezpečit dokonalou likvidaci unikajících škodlivin (např. SO₂, sloučenin As, páchnoucích organických spalin z horkých pražných plynů). Současně je třeba řešit s tím spojené korozní problémy a vzduchotechniku. Při zpracování výpražku na mokré cestě jsou meziprodukty špatně filtrovatelné a výtěžky wolframu nepřesáhnou 90 %.

V druhém případě vzniká dalším zpracováním vzniklého thiowolframanu sodného jedovatý sírovodík, který je nutno asanovat. Vlastní rozklad je opět neúplný a filtrace obtížná.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob oxidačního zpracování sulfidických sloučenin wolframu na roztok wolframanu podle vynálezu, který spočívá v tom, že se na materiál obsahující sulfidické sloučeniny wolframu působí roztokem anorganických oxidačních činidel zvolených ze skupiny zahrnující kyslíkaté sloučeniny chloru, manganu, chromu, dusíku a peroxid vodíku.

Určitou část nevýhod dosavadních metod odstraňuje postup, při kterém je použito jako anorganického oxidačního činidla kyselina dusičná, popřípadě dusičnany nebo dusitany v kyselém prostředí. Tento postup probíhá s velkou reakční rychlostí a s vysokým stupněm konverze, avšak je doprovázen vznikem nitrozních plynů, které je nutno obtížně asanovat.

Postup podle vynálezu odstraňuje pražení a jedovaté plynné zplodiny s ním spojené. Oxidovadla převádějí síru na nejedovaté sírany a wolfram na kyselinu wolframovou, resp. na wolframan sodný. Meziproducty jsou dobře filtrovatelné a vzniklý roztok wolframanu sodného lze známými způsoby zpracovat na čistou kyselinu wolframovou nebo kovový wolfram. Konverze sirniku wolframičitého na wolfram sodný je min. 94 %. Namísto čistých látek je možno ve funkci oxidovadel použít i jejich odpady (odpadní chlornan, permangátové odpady).

Při postupu podle vynálezu je výhodné za účelem zkrácení doby reakce, popřípadě zabránění rozkladu oxidačního činidla pracovat při vyšších tlacích.

P ř í k l a d 1

200 g opotřebovaného katalyzátoru obsahujícího 20 % hmot. WS_2 , 62 % hmot. Al_2O_3 a 15 % příměsí bylo po rozemletí vařeno při teplotě 112-114 °C po dobu 5 hodin se 400 ml vodného roztoku, obsahujícího 100 g $KMnO_4$ a 20 g NaOH za přetlaku 0,1 MPa. Potom byla suspenze zfiltrována a ve filtrátu bylo zjištěno cca 96 % původního obsahu wolframu ve formě wolframanu sodného. Z tohoto roztoku byl po neutralizaci na pH 9 a odfiltrování nečistot (převážně $Al(OH)_3$) vysrážen wolframan vápenatý, který kyselou konverzí poskytl celkem 41 g sušené kyseliny wolframové.

P ř í k l a d 2

200 g opotřebovaného katalyzátoru obsahujícího 21 % hmot. WS_2 , 60 % hmot. Al_2O_3 a 17 % hmot. příměsí bylo vařeno při 100 °C s 500 ml roztoku, obsahujícího 100 g $KMnO_4$ po dobu 6 hodin v kyselém prostředí. Poté bylo přidáno 50 g hydroxidu sodného, 1/2 hodiny povařeno a zfiltrováno. Ve filtrátu bylo zjištěno 94 % původního obsahu W. Po dalším zpracování wolframanu sodného známým způsobem bylo získáno 40 g sušené kyseliny wolframové.

P ř í k l a d 3

200 g opotřebovaného katalyzátoru podle př. 1 bylo vařeno při teplotě 102 až 104 °C s vodným roztokem obsahujícím 50 g chromanu draselného a 50 g hydroxidu sodného po dobu 5 hodin. Suspenze byla pak zfiltrována a ve filtrátu bylo zjištěno 95 % původního obsahu wolframu ve formě wolframanu sodného. Další postup byl stejný jako v př. 1. Nakonec bylo získáno 41 g sušené kyseliny wolframové.

P ř í k l a d 4

100 g opotřebovaného katalyzátoru s obsahem 24 % hmot. WS_2 , 72,8 % hmot. Al_2O_3 a 3 % hmot. příměsí, jemně rozemletých bylo mícháno v baňce s 200 ml 30% peroxidu vodíku, 200 ml vody a 50 ml 40% NaOH. Teplota byla udržována chlazením na 70 °C po dobu 3 hodin. Filtrát wolframanu sodného byl oddělen od pevného zbytku a zpracován běžným způsobem na kyselinu wolframovou. Takto bylo získáno 20,4 g čistého kysličníku WO_3 .

P ř í k l a d 5

Postup stejný jako v příkladu 4, nebyl však přidán NaOH a proběhl tedy v kyselém prostředí. Doba reakce se prodloužila na 6 hodin. Bylo získáno 20 g kysličníku WO_3 .

P ř í k l a d 6

100 g opotřebovaného katalyzátoru s obsahem 24 % hmot. WS_2 , 66 % hmot. Al_2O_3 a 9 % hmot. příměsí bylo mícháno v baňce s 200 ml roztoku chlornanu sodného (150 kg akt. Cl/1).

Suspenze se okyselila kyselinou chlorovodíkovou na pH 4 a vařila se při 100 až 105 °C po dobu 5 hodin. Bylo přidáno 100 g 50% NaOH a mícháno bez zahřívání po dobu 1/2 hodiny. Suspenze byla zfiltrována a filtrát wolframanu sodného zpracován známým způsobem na kyselinu wolframovou. Bylo získáno 20 g čistého kysličníku WO_3 .

P ř í k l a d 7

100 g opotřebovaného katalyzátoru, složení jako v příkladu 2 bylo mícháno v baňce se 600 ml 25% roztoku chlorečnanu sodného při teplotě 90-100 °C po dobu celkem 6 hodin. Mícháním bez přísady NaOH došlo k okyselení roztoku. Nakonec bylo přidáno 100 ml 50% roztoku hydroxidu sodného; po míchání 1 hodiny a dalším zpracování známým způsobem na kysličník WO_3 se získalo 18,2 g WO_3 .

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob oxidačního zpracování sulfidických sloučenin wolframu na roztok wolframanu, vyznačující se tím, že se na materiál obsahující sulfidické sloučeniny wolframu působí roztokem anorganických oxidačních činidel zvolených ze skupiny zahrnující kyslíkaté sloučeniny chloru, manganu, chromu, dusíku a peroxid vodíku.