



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210821

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 05 F 7/00

(22) Prihlášené 08 03 79
(21) (PV 1558-79)

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 09 83

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing., LUČANSKÝ DUŠAN ing., LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing.,
NÁDVORNÍK ROBERT ing. CSc., JUHÁS MILAN ing., HUTÁR EDUARD ing.,
BRATISLAVA, KOVÁR PETR, LOUNY

(54) Spôsob komplexného spracovania kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén

Spôsob komplexného spracovania kyslých roztokov alebo suspenzií s obsahom molybdénu, odpadajúcich v elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarovkových wolfrámových špirál po odleptaní Mo-jadier, na produkty vhodné pre výživu a liečenie rastlín. Na každých 100 hmot. dielov kyslého roztoku alebo suspenzie sa pridá $1 \cdot 10^{-3}$ až 20 hmot. dielov sušiny zlúčeniny s obsahom fosforu a $1 \cdot 10^{-1}$ až 25 hmot. dielov amoniaku. Reakčná teplota sa udržiava v rozmedzí 30 až 150 °C.

Po oddelení vzniknutej zrazeniny sa reakčná zmes zneutralizuje prídavkom kyslíčnika a/alebo hydroxidu a/alebo uhličitanu horečnatého a/alebo vápenatého a/alebo fosfátu a/alebo amoniaku a k reakčnému produktu sa prípadne pridá močovina a/alebo niektorá ďalšia biologicky účinná látka. K oddelenej zrazenine sa ďalej pridáva 2 až 20% čpavková voda a/alebo 2 až 30% vodný roztok hydroxidu sodného a/alebo hydroxidu draselného a k takto pripravenému vodnému roztoku s obsahom Mo sa ďalej prípadne pridá močovina a/alebo niektorá ďalšia biologicky účinná látka, napr. sekundárne rastlinné živiny a/alebo zdroje ďalších stopových prvkov rastlinnej výživy a/alebo regulátory rastu a/alebo vitamíny a/alebo prostriedky na ochranu rastlín.

Predmetom vynálezu je spôsob komplexného spracovania kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén, odpadajúcich v elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarovkových wolfrámových špirál po odleptaní molybdénových jadier, na produkty vhodné pre výživu a liečenie rastlín.

V priemyselnej praxi vzniká rad odpadov obsahujúcich molybdén, ktoré však obvykle nie sú bez ďalšieho chemického spracovania vhodné pre hnojenie poľnohospodárskych rastlín. Zdrojom takýchto odpadov je hlavne metalurgický a kovospracovateľský priemysel, ďalej priemysel elektrotechnický a chemický.

V elektrotechnickom priemysle, pri výrobe žiaroviek vznikajú kvapalné silno kyslé odpady s relatívne vysokým obsahom rozpusteného molybdénu. Zdrojom týchto odpadov obsahujúcich molybdén je výroba žiarovkových wolfrámových špirál, kde po ich mechanicko-tepelnom spracovaní nasleduje chemické odstránenie /odleptanie/ tzv. molybdénového jadra jeho rozpustením v zmesi minerálnych kyselín obsahujúcej kyselinu dusičnú.

Kyslé molybdénové lúhy odpadajúce po odleptaní molybdénových jadier obvykle obsahujú okolo 60 g v litri roztoku. Tieto roztoky sa vo väčšine prípadov ďalej nespracovávajú a tvoria nepríjemný a len ťažko likvidovateľný odpad.

Teraz sa zistilo, že je možné komplexne spracovať kyslé roztoky alebo suspenzie obsahujúce molybdén, odpadajúce v elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarovkových wolfrámových špirál po odleptaní molybdénových jadier, na produkty vhodné pre výživu a liečenie rastlín.

Spôsob komplexného spracovania týchto kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén ich reakciou so zlúčeninami obsahujúcimi fosfor za prítomnosti amoniaku a následnou neutralizáciou spočíva v tom, že na každých 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku alebo suspenzie sa pridá $1 \cdot 10^{-3}$ až 20 hmotnostných dielov sušiny zlúčeniny obsahujúcej fosfor a $1 \cdot 10^{-1}$ až 25 hmotnostných dielov amoniaku.

Teplota reakčnej zmesi sa udržiava v rozmedzí 30° až 150°C , s výhodou 70° až 100°C . Vzniklá zrazenina sa oddelí a filtrát sa zneutralizuje prídavkom $1 \cdot 10^{-1}$ až 100 hmotnostných dielov kyslíčnika a/alebo hydroxidu a/alebo uhličitanu horečnatého a/alebo vápenatého a/alebo fosfátu a/alebo amoniaku.

K takto vzniknutému reakčnému produktu sa prípadne pridá močovina a/alebo niektorá ďalšia biologicky účinná látka. K oddelenej zrazenine sa na každých jej 100 hmotnostných dielov pridá 10 až 500 hmotnostných dielov čpavkovej vody o koncentrácii 2 až 20 hmotnostných percent NH_3 a/alebo 50 až 1 500 hmotnostných dielov 2 až 30 percentného vodného roztoku sodného a/alebo draselného. K takto pripravenému vodnému roztoku obsahujúcemu molybdén sa ďalej pridá močovina a/alebo niektorá ďalšia biologicky účinná látka. Ako ďalšia biologicky účinná látka sa môžu pridať sekundárne rastlinné živiny a/alebo zdroje ďalších stopových prvkov rastlinnej výživy a/alebo regulátory rastu a/alebo vitamíny a/alebo prostriedky na ochranu rastlín.

Ako látky obsahujúce fosfor sa môžu použiť prakticky všetky vodorozpusťné zlúčeniny fosforu P_2O_5 ; H_3PO_4 ; fosforečnany amónne, napr. "Amofos"; dihydrogénfosforečnan vápenatý, napr. vo forme superfosfátov; kvapalné dusíkato-fosforečné hnojivá a pod., ako aj zlúčeniny len čiastočne vodorozpusťné /napr. precipitát CaHPO_4 a pod./ alebo vodonerozpustné zlúčeniny /napr. fosfáty/. Obzvlášť výhodné je použiť kyselinu fosforečnú alebo niektorý z fosforečnanov amónnych. Amoniak sa môže použiť ako plyný alebo kvapalný alebo vo forme jeho vodného roztoku - čpavkovej vody, pričom je obzvlášť výhodné neutralizovať kyslý roztok alebo suspenziu obsahujúcu molybdén cca na 50 %.

Ďalej sa zistilo, že žltú zrazeninu molybdátosfosforečnanu amónneho možno od reakčnej zmesi oddeľovať filtráciou alebo odstredením, pričom sa ukázalo ako zvlášť výhodné nechať reakčnú zmes najprv sedimentovať. Sedimentačnú dobu možno výrazne skrátiť použitím vhodných flokulačných činidiel.

Množstvo zásadito reagujúcej zložky / MgO ; $\text{Mg}/\text{OH}/_2$; MgCO_3 ; magnezit; dolomit; fosfát; amoniak a pod./, ktorá sa v ďalšom stupni pridáva ku kyslo reagujúcemu roztoku - filtrátu, sa riadi podľa jeho acidity. Z agrochemického hľadiska sa ako osobitne vhodné javia zlúčeniny obsahujúce horčík. Rovnako je vhodné využiť filtrát pri výrobe tuhých fosforečných hnojív.

Zistilo sa tiež, že prídavkom močoviny možno výrazne zlepšiť fyzikálno chemické vlastnosti kvapalných hnojív /najmä ich teplotu kryštalizácie/ pripravovaných podľa vynálezu z kyslo reagujúcich filtrátov získaných pri filtrácii zrazeniny molybdátosfosforečnanu amónneho.

Vzhľadom k tomu, že molybdenan draselný je vo vode podstatne rozpustnejší /rozpustnosť 62,7 hmot. % K_2MoO_4 pri teplote -38°C / než molybdenan amónny, je na rozpúšťanie zrazeniny molybdátosfosforečnanu amónneho vhodné použiť vodný roztok hydroxidu draselného.

Spôsobom podľa vynálezu možno napríklad na základe kyslých molybdénových lúhov, obvykle obsahujúcich 3,5 až 5,0 hmot. % Mo, odpadajúcich pri výrobe wolfrámových špirál, pripraviť stabilné kvapalné hnojivá vhodné najmä pre foliárnu aplikáciu obsahujúce viac než 15,0 hmot. % celkového N; asi 4,0 hmot. % MgO ; asi 5,0 hmot. % S a viac než 0,2 hmot. % Mo. Ďalej z týchto kyslých roztokov možno pripraviť aj kvapalné koncentráty obsahujúce viac než 15,0 hmot. % Mo, ktoré sú miešateľné s kvapalnými hnojivami.

Ďalej uvádzané príklady bližšie osvetľujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

K 100 hmotovým dielom kyslého odpadového lúhu obsahujúceho molybdén o tejto špecifikácii:

4,54 hmot. % Mo
3,08 hmot. % celkového N /nitrátový/
10,72 hmot. % S

Celková acidita zodpovedá $9,84 \text{ cm}^3$ 1N roztoku NaOH na 1 g kyslého molybdénového lúhu, čo predstavuje 13,85 hmot. % HNO_3 ; 33,43 hmot. % H_2SO_4 -MH a 7,66 hmot. % H_2MoO_4 , sa postupne pridalo 36,9 hmotových dielov čpavkovej vody obsahujúcej 25 hmot. % NH_3 a 1,55 hmotových dielov komerčnej technickej H_3PO_4 obsahujúcej 54,0 hmot. % P_2O_5 .

Po dôkladnom zhomogenizovaní tejto reakčnej zmesi sa vylúčila žltá zrazenina molybdátosfosforečnanu amónneho, ktorá sa po 2 až 3 hodinovej sedimentácii odfiltrovala, pričom sa získalo 7,48 hmotových dielov vlhkého filtračného koláča a 130,97 hmotových dielov kyslo reagujúceho filtrátu. Filtračný koláč sa premyl 5 objemovými /hmotovými/ dielmi vody, pričom sa získalo 5,30 hmotových dielov filtrátu /premyvacej vody/ a 7,18 hmotových dielov premytého filtračného koláča obsahujúceho cca 85,0 hmotových % sušiny.

Premývacia voda sa pridala k filtrátu a k takto získanému kyslému roztoku sa za neustáleho miešania pridalo 9,9 hmotových dielov "mäkko" páleného magnezitu, tzv. tehliarskej múčky o tejto špecifikácii.

55,400 hmot. % Mg
1,500 hmot. % Ca
3,800 hmot. % Fe
0,465 hmot. % Al

Celková alkalita bola $223,9 \text{ cm}^3$ 0,2N roztoku H_2SO_4 na 1 g tehliarskej múčky.

Reakčná zmes sa za intenzívneho miešania udržiavala pri teplote 80° až 100°C po dobu dvoch hodín. Potom sa nechal usadiť kal nachádzajúci sa v reakčnej zmesi a k 138,7 hmotovým dielom vyčisteného roztoku sa pridalo 51,3 hmotových dielov granulovanej močoviny a po jej

rozpuštění sa ďalej pridalo 10,0 hmotových dielov zahusteného sulfitového výluhu obsahujúceho 50 hmot. % sušiny.

Týmto spôsobom sa získalo 200 hmotových dielov kvapalného hnojiva obsahujúceho 16,5 hmot. % celkového N; 4,3 hmot. % MgO; asi 5 hmot. % S a 0,32 hmot. % Mo.

7,18 hmotových dielov premytého filtračného koláča, tj. zrazeniny molybdátosforečnanu amónneho sa rozmiešalo v 7,5 hmotových dieloch vody na pomerne hustú suspenziu, do ktorej sa za intenzívneho miešania pridalo 5,0 hmotových dielov čpavkovej vody obsahujúcej 25,0 hmot. % NH_3 .

Uvedeným spôsobom sa získalo 19,68 hmotových dielov kvapalného molybdénového koncentráta, prakticky neutrálnej reakcie, obsahujúceho 19,4 hmot. % molybdénu.

P r í k l a d 2

Premytý filtračný koláč, pozostávajúci zo zrazeniny molybdátosforečnanov amónnych, pripravených obdobným spôsobom, ako je uvedené v príklade 1, z kyslého odpadového lúhu obsahujúceho molybdén z výroby žiarovkových wolfrámových špirál po odleptaní molybdénových jadier bol spracovaný na kvapalný molybdénový koncentrát reakciou s 10%-ným vodným roztokom hydroxidu draselného.

Počas prípravy kvapalného Mo-koncentráta sa na 25,0 hmotnostných dielov sušiny filtračného koláča pridalo 175,0 hmotnostných dielov 10%-ného vodného roztoku KOH, čím sa získalo viac ako 200 hmotnostných dielov koncentráta bledožltého až oranžového sfarbenia, ktorý obsahoval 5,8 % Mo a jeho pH bolo 7,7.

P r í k l a d 3

Oddelením zrazeniny molybdátosforečnanov amónnych z reakčnej zmesi pozostávajúcej z kyslého Mo-lúhu z výroby žiarovkových wolfrámových špirál, kyseliny fosforečnej a amoniaku sa získal kyslo reagujúci filtrát charakterizovaný takýmto chemickým zložením: 5,69 % amoniakálneho dusíka; 7,27 % celkového dusíka; 25,35 % SO_4^{2-} ; 0,28 % Mo a 0,518 % P_2O_5 . Celková acidita filtrátu bola ekvivalentná: 3,12 ml 1N roztoku hydroxidu na 1 g filtrátu.

Filtrát uvedenej špecifikácie bol neutralizovaný plynným amoniakom, pričom na 100 kg kyslého filtrátu sa spotrebovalo približne 5,5 kg amoniaku. Takto získaný neutrálny roztok sa potom vysušil na rozprašovacej sušiarňi, čím sa získalo práškovité dusíkaté hnojivo s obsahom molybdénu a síry.

P r í k l a d 4

100,0 hmotnostných dielov molybdénového koncentráta pripraveného postupom uvedeným v príklade 1, obsahujúceho 19,4 % molybdénu sa zhomogenizovalo so 100 hmotnostnými dielmi lignosulfonátu železnatého obsahujúceho 4,2 % Fe a 45,7 % sušiny, čím sa pripravilo 200,0 hmotnostných dielov kvapalného koncentráta obsahujúceho 9,7 % Mo a 21 % Fe.

P r í k l a d 5

K 100,0 hmotnostným dielom molybdénového koncentráta pripraveného spôsobom podľa vynálezu, rozpúšťaním filtračného koláča-zrazeniny molybdátosforečnanov amónnych v asi 10%-nom vodnom roztoku KOH, obsahujúceho 5,8 % Mo, sa pridalo 150,0 hmotnostných dielov draselnej soli kyseliny etylénglykolo-bis-boritej, čím sa získalo 250,0 hmotnostných dielov koncentráta obsahujúceho molybdén a bór.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob komplexného spracovania kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén, odpadajúcich v elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarovkových wolfrámových špirál po odleptaní molybdénových jadier, na produkty vhodné pre výživu a liečenie rastlín, reakciou kyslého roztoku alebo suspenzie so zlúčeninami obsahujúcimi fosfor za prítomnosti amoniaku a následnou neutralizáciou, vyznačujúci sa tým, že na každých 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku alebo suspenzie sa pridá $1 \cdot 10^{-3}$ až 20 hmotnostných dielov sušiny zlúčeniny obsahujúcej fosfor a $1 \cdot 10^{-1}$ až 25 hmotnostných dielov amoniaku, pričom sa reakčná teplota udržiava v rozmedzí 30° až 150°C , s výhodou 70° až 100°C a po oddelení vzniknutej zrazeniny sa reakčná zmes zneutralizuje prídavkom $1 \cdot 10^{-1}$ až 100 hmotnostných dielov kyslíčnika a/alebo hydroxidu a/alebo uhličitanu horečnatého a/alebo vápenatého a/alebo fosfátu a/alebo amoniaku a k reakčnému produktu sa prípadne pridá močovina a/alebo niektorá ďalšia biologicky účinná látka, pričom sa ďalej k oddelenej zrazenine na každých jej 100 hmotnostných dielov pridá 10 až 500 hmotnostných dielov 2-až 20-percentnej čpavkovej vody a/alebo 50 až 1 500 hmotnostných dielov 2-až 30-percentného vodného roztoku hydroxidu sodného a/alebo hydroxidu draselného a k takto pripravenému vodnému roztoku obsahujúcemu molybdén sa ďalej prípadne pridá močovina a/alebo niektorá ďalšia biologicky účinná látka.

2. Spôsob komplexného spracovania kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako ďalšia biologicky účinná látka sa pridávajú sekundárne rastlinné živiny, a/alebo zdroje ďalších stopových prvkov rastlinnej výživy a/alebo regulátory rastu a/alebo vitamíny a/alebo prostriedky na ochranu rastlín.