



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 301

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 31 05 79
(21) PV 3747-79

(51) Int. Cl.³ C 01 G 39/00

(40) Zverejnené 31 07 80
(45) Vydané 01 07 83

(75)
Autor vynálezu

TEREN JÁN ing., NÁDVORNÍK RÓBERT ing.CSo., LUČANSKÝ DUŠAN ing.,
KOHŮT ZDENKO ing., HUTÁR EDUARD ing., JUHÁŠ MILAN ing., BRATISLAVA
a KOVÁŘ PETR, LOUNY

(54)

Spôsob získavania molybdénu

1

Vynález sa týka spôsobu získavania molybdénu z kyslých roztokov a/alebo suspenzií odpadajúcich pri výrobe wolfrámových žiarovkových špirál odleptaním molybdénových jadier.

V elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarovkových wolfrámových špirál odpadajú silno kyslé roztoky a/alebo suspenzie obsahujúce molybdén, ktoré vznikajú rozpúšťaním tzv.molybdénových jadier po mechanickom a tepelnom spracovaní wolfrámových žiarovkových špirál v rôznych zmesiach minerálnych kyselín obsahujúcich kyselinu dusičnú. Uvedeným spôsobom vznikajúce tzv. kyslé molybdénové lúhy, ktoré obvykle obsahujú asi 60 g Mo v 1 litri, sa vo väčšine prípadov ďalej nevyužívajú a tvoria neprijemný a len obtiažne likvidovateľný odpad.

V súčasnosti sú známe viaceré spôsoby využitia týchto kyslých molybdénových lúhov a to predovšetkým v súvislosti s prípravou prostriedkov pre výživu a/alebo liečenie rastlín.

Napríklad spôsob získavania molybdénu z kyslých roztokov a/alebo suspenzií obsahujúcich molybdén vo forme heteropolymolybdénových kyselín, ako sú molybdátofosforečnany, molybdátoberitany alebo molybdátokremičitany, umožňuje separáciu molybdénu z uvedeného prostredia s vysokou účinnosťou. Nevýhodou tohto spôsobu je, že pre vyzrážanie molybdénu vo forme jeho nerozpustných zlúčenín je potrebné upraviť pôvodne vysokú aciditu reakčného prostredia vhodnou zásaditou látkou, čo potom prakticky znemožňuje opätovné využitie vplyhu po oddelení zrazeniny obsahujúcej molybdén pre ďalšie rozpúšťanie molybdénových jadier.

Hore uvedené nevýhody nemá spôsob získavania molybdénu a/alebo suspenzií obsahujúcich molybdén a kyselinu dusičnú, odpadajúcich pri výrobe žiarovkových špirál ktorého odleptaním molybdénových jadier podľa vynálezu, jehož podstata spočíva v tom, išakysť

roztok a/alebo suspenzia obsahujúca molybdén a kyselinu dusičnú sa zahrieva na teplotu vyššiu než 40 °C a nižšiu než 200 °C, s výhodou na teplotu vyššiu než 100 °C a nižšiu než 125 °C, pričom zahrievaním vylúčená zrazenina, obsahujúca molybdén sa z reakčného prostredia oddelí.

Možno predpokladať, že za uvedených podmienok sa molybdén obsiahnutý v silne kyslom roztoku a/alebo suspenzii zráža vo forme molybdénových kyselín, ktoré podľa ich zloženia možno považovať za MoO_3 alebo jeho hydráty, hlavne monohydrát.

Napriek tomu, že kyslý molybdénový lúh obvykle už určité množstvo kyseliny dusičnej obsahuje, je vhodné pred jeho vyhrievaním k nemu pridať ešte ďalšie množstvo kyseliny dusičnej. Prídavok tohto ďalšieho množstva kyseliny dusičnej je zvlášť výhodný z hľadiska zvýšenia účinnosti vylučovania molybdénovej kyseliny a z hľadiska využiteľnosti filtrátov, získaných po oddelení vylúčenéj molybdénovej kyseliny v procese odleptávania molybdénových jadier.

Množstvo kyseliny dusičnej a sírovej, potrebnej na korigovanie obsahu kyselín v kyslom molybdénovom lúhu alebo vo filtráte získanom po odfiltrovaní vyrom vylúčeného MoO_3 , sa s výhodou vypočíta podľa nasledovných obecných vzorcov (1 a 2)

$$x = \frac{Q [B/c-a/ + ad - bc]}{A/B - d/ - Bc} \quad (1)$$

Tento vzorec pre výpočet množstva A %-nej HNO_3 má obecnú platnosť i pre o menšie ako a, ak súčet absolútnych hodnôt B/c-a/ (+) (b.c) nie je väčší ako súčin a.d

$$y = \frac{Q [A/d-b/ + b.c - ad]}{A/B - d/ - Bc} \quad (2)$$

kde

x = potrebný prídavok A %-nej HNO_3 na Q hmotových dielov molybdénového lúhu alebo filtrátu po oddelení vylúčeného MoO_3

Y = potrebný prídavok B %-nej H_2SO_4 na Q hmotových dielov molybdénového lúhu alebo filtrátu po oddelení vylúčeného MoO_3

A = koncentrácia pridávanej HNO_3 %/

B = koncentrácia pridávanej H_2SO_4 %/

Q = hmotové diely molybdénového lúhu

a = % HNO_3 /100%-nej/v molybdénovom lúhu alebo filtráte

b = % H_2SO_4 /100%-nej/v molybdénovom lúhu alebo filtráte

c = % HNO_3 v zmesnej kyseline používanej na odleptávanie molybdénových jadier z wolfrámových špirál

d = % H_2SO_4 v zmesnej kyseline používanej na odleptávanie molybdénových jadier z wolfrámových špirál

Oddelená zrazenina obsahujúca molybdén sa môže ďalej spracovať na kov, alebo môže slúžiť ako vhodný zdroj molybdénu v metalurgickom priemysle, alebo pri výrobe zlúčenín obsahujúcich molybdén, alebo ako zvlášť výhodný zdroj tohto biogenneho prvku pri príprave prostriedkov na výživu a/alebo liešenie rastlín.

Využitím spôsobu podľa vynálezu na získavanie molybdénu z kyslých roztokov a/alebo suspenzií odpadajúcich pri výrobe žiarovkových špirál sa podstatne zefektívňuje celý technologický proces, pričom sa prakticky úplne odstráni kvapalný odpad.

Ďalej uvedené príklady objasňujú, ale nijako neobmedzujú spôsob izolácie molybdénu z kyslých molybdénových lúhov podľa vynálezu.

Príklad 1

Do varnej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa predložilo 650 cm^3 kyslého odpadového molybdénového lúhu, získaného odleptaním molybdénových jadier pri výrobe wolfrámových žiarovkových špirál a obsah banky sa za stáleho miešania zahrievao po dobu 3 hodín na teplotu 100°C . Zahrievaním kyslého molybdénového lúhu vylúčená zrazenina molybdénových kyselín sa oddelila filtráciou, pričom sa získalo 125 g vlhkého filtračného koláča a 726 g kyslého filtrátu. Filtračný koláč po dôkladnom premytí vodou sa vysušil pri teplote 105°C do konštantnej hmotnosti, pričom sa získalo 48,5 g práškovoitej látky namodralého nádychu, ktorá obsahovala 56,3% Mo. Filtrát obsahoval 1,44 % nitrátového dusíka, 33,96 % SO_4^{2-} a 0,21 % Mo.

Príklady 2 až 5

Do varnej banky opatrenej magnetickým miešadlom a spätným chladičom sa predložilo 100 hmotnostných dielov kyslého molybdénového lúhu, ku ktorému sa pridalo 28 hmotnostných dielov 65 %-nej HNO_3 / v príklade 2 sa HNO_3 nepridala/. Reakčná zmes sa za neustáleho miešania udržiavala pri bode varu/ 115°C / po dobu 15,30 a 40 minút. Po uplynutí predpísanej reakčnej doby sa vzniknutá suspenzia ochladila na teplotu miestnosti a vylúčený MoO_3 sa odfiltroval a premyl studenou 5%-nou HNO_3 až do stráty reakcie na SO_4^{2-} .

Dosiahnuté výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke:

Príklad č.	Hmotnostné diely HNO_3 pridávané na 100 hm. dielov molybdénového lúhu	Doba varu v minútach	Výťažok MoO_3 %/
2	0	15	62,1
3	27,5	15	67,7
4	27,7	30	100,0
5	27,8	40	100,0

Príklad 6

Do reakčného kotla opatreného miešadlom a spätným chladičom sa predložilo a hmotnostných dielov kyslého Mo lúhu, ku ktorému sa pridalo množstvo x hmotnostných dielov A %-nej HNO_3 vypočítané podľa vzorca (1).

Získalo sa $Q + x$ hmotnostných dielov reakčnej zmesi, ktorá sa po dobu 30 minút za neustáleho miešania pod refluxom udržiavala pri bode varu / 116°C /. Počas tejto doby sa vylúčil takmer všetok Mo vo forme MoO_3 . Z takto vzniknutej suspenzie sa po jej ochladení MoO_3 odfiltroval a filtrát (F) sa odložil. Filtračný koláč sa premýval kombinovanou dekantáciou a odsávaním so studenou vodou okyselenou kyselinou dusičnou až do stráty reakcie SO_4^{2-} . Premytý filtračný koláč sa vysušil pri teplote 105°C a zvížil. K F hmotnostným dielom filtrátu sa pridalo alikvótne množstvo z vypočítaného množstva B %-nej H_2SO_4 pre Q hmotnostných dielov kyslého molybdénového lúhu podľa vzorca (2) a voda v množstve zodpovedajúcom alikvotnému množstvu MoO_3 vzhľadom na upravené množstvo F hmotnostných dielov filtrátu.

Výpočet:

$Q = 850$ hmotnostných dielov kyslého Mo lúhu zloženia

$a = 22\% \text{HNO}_3$ 100%-nej, $b = 31\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 100%-nej $q = 3\% \text{Mo}$ 4,5% MoO_3

205 301

Zloženie zmesnej kyseliny na odleptávanie Mo-jadier má byť:

$$c = 32,2\% \text{ HNO}_3, \quad d = 31,4\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

Na úpravu (korekciu) molybdénového lúhu sa použije HNO_3 o koncentrácii

$$A = 65\% \text{ a } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ o koncentrácii } B = 96\%$$

- prídavok 65% HNO_3 na $Q = 850$ hmotových dielov Mo lúhu:

$$x = \frac{Q \left[\frac{B}{c-a} + ad - bc \right]}{A/B - d/ - Bc} = \frac{850 \left[\frac{96}{32,2-22} + 22,31,4 - 31,32,2 \right]}{65/96 - 31,4/ - 96,32,2}$$

= 515,5 hmotnostných dielov 65%-nej HNO_3 na 850 hmotnostných dielov molybdénového lúhu

- prídavok 96%-nej H_2SO_4 na $Q = 850$ hmotnostných dielov molybdénového lúhu

$$y = \frac{Q \left[\frac{A}{d-b} - bc - ad \right]}{A/B - d/ - Bc} = \frac{850 \left[\frac{65}{31,4-31} + 31,32,2 - 22,31,4 \right]}{65/96 - 31,4/ - 96,32,2}$$

= 255,8 hmotnostných dielov 96%-nej H_2SO_4 na 850 hmotnostných dielov Mo lúhu.

Zmiešaním 850 hmotnostných dielov molybdénového lúhu a 515,5 hmotnostných dielov 65%-nej HNO_3 sa získa 1365,5 hmotnostných dielov reakčnej zmesi zloženia

$$38,23\% \text{ HNO}_3, \quad 19,3\% \text{ H}_2\text{SO}_4, \quad 1,87\% \text{ Mo} = 2,8\% \text{ MoO}_3$$

Po 30 minútovom varení reakčnej zmesi sa získalo 37,87 hmotnostných dielov MoO_3 , čo zodpovedá cca 99 %-nému výťažku.

Na 1290 hmotnostných dielov filtrátu je potrebné pridať alikvótne množstvo z vypočítaného množstva 96%-nej H_2SO_4 t.j.

$$1290 : /1365,5 - 37,87/ \cdot 255,8 = 248,55 \text{ hmotnostných dielov 96%-nej } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ a } 37,87$$

$$1290 : /1365,5 - 37,87/ = 36,8 \text{ hmotnostných dielov vody.}$$

Získa sa 1575 hmotnostných dielov upraveného filtrátu zloženia 31,4% H_2SO_4 , 32,2% HNO_3 a 0,016% Mo.

Pre výpočet alikvótného množstva $B\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ $y_{\text{alikvot.}}$ a vody $q_{\text{H}_2\text{O}}$ platia tieto obecné vzorce:

$$y_{\text{alikvot.}} = \frac{Q_F}{Q + x - q} \cdot y \quad /3/ \text{ a}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q_F}{Q + x - q} \cdot q \quad /4/$$

kde

Q_F = hmotnostné diely filtrátu pred úpravou

Q = hmotnostní diely kyslého molybdénového lúhu

q = hmotnostné diely sušiny vylúčenej zrazeniny MoO_3

y = hmotnostné diely prídavku $B\%$ -nej H_2SO_4 vypočítané podľa vzorca /2/

$y_{\text{alikvot.}}$ = alikvótne množstvo $B\%$ -nej H_2SO_4 z y

Q_{H_2O} = hmotnostní díely H_2O , ktorá sa musí pridať ku Q_p .

Vplyv pridaného množstva kyseliny dusičnej, ako aj vplyv doby varu reakčnej zmesi na zrážanie molybdénu z jeho silno kyslých roztokov-kyslých molybdénových lúhov vo forme rôzne hydratovaných foriem kyslíčnika molybdénového tzv. polymolybdénových kyselín $/MoO_3 \cdot xH_2O/$ ilustrujú nasledujúce príklady č.7-26.

Postupovalo sa tak, že do varnej banky opatrenej spätným chladičom, umiestnenej v temperačnom olejovom kúpeli sa navážilo vždy 50,0 g kyslého molybdénového lúhu a rôzne množstvo /0, 10, 25 a 50 g/ 64,39 %-nej kyseliny dusičnej, podľa podmienok práve vykonávaného pokusu.

Použitý kyslý Mo-lúh získaný po odleptaní molybdénových jadier pri výrobe žiarovkových wolfrámových špirál priemerne obsahoval:

2,94 hmotn. % molybdénu

11,52 hmotn. % kyseliny dusičnej

31,30 hmotn. % kyseliny sírovej,

pričom celková acidita molybdénového lúhu bola: 165,311 mg hydroxidu na 1 g Mo-lúhu $/9,72 \text{ cm}^3 1M \text{ OH}^- \text{ na } 1g \text{ Mo-lúhu}/$.

Kyslá zmes sa zahrievala pod refluxom, pričom priemerne v priebehu asi 10 minút sa dosiahol jej bod varu asi 115°C . Potom sa zmes udržiavala pri teplote bodu varu do dobu 15, 30, 60, 120 a 180 minút.

Po dosiahnutí teploty bodu varu sa reakčná zmes obvykle zakalila v dôsledku vylúčenia molybdénu vo forme sivo-bielej zrazeniny rôzne hydratovaného MoO_3 .

Vylúčená suspenzia sa po vychladnutí filtrovala cez sklenený filtračný kelímok-filtračnú fritu (G-4) a filtračný koláč sa premýval pri kombinovanej dekantácii a odsávaní a 5 %-nou HNO_3 tak dlho až filtrát nevykazoval reakciu na SO_4^{2-} ($BaCl_2$ /. Po premytí sa filtračný koláč sušil pri 105°C do konštantnej hmotnosti. Vo filtráte i v premytom a do konštantnej hmotnosti vysušenom filtračnom koláči bol analyticky stanovený obsah molybdénu.

Číslo príkladu	Hmotnostní množst. pridanej 64,38 %-nej HNO_3 v g/100g Mo-lúhu	Doba varu reakč. zmesi /min/	Výťažek molybdénu / % /
7	0	15	43,8
8	0	30	65,5
9	0	60	77,0
10	0	120	83,0
11	0	180	85,0
12	20	15	53,9
13	20	30	76,5
14	20	60	85,0
15	20	120	88,8
16	20	180	89,5
17	50	15	67,0
18	50	30	80,5
19	50	60	89,4
20	50	120	94,0
21	50	180	94,6

205 301

Číslo príkladu	Hmotnostní množst. pridanej 64,38 %- nej HNO ₃ v g/100g Me-lúhu	Doba varu reakč. zmesi /min/	Výťažok molyb- denu / %/
22	100	15	72,5
23	100	30	84,0
24	100	60	93,0
25	100	120	99,4
26	100	180	100,0

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob získavania molybdénu z kyslých roztokov a/alebo suspenzií obsahujúcich molybdén a kyselinu dusičnú, odpadajúcich pri výrobe žiarovkových špirál odleptaním molybdénových jadier, vyznačujúci sa tým, že kyslý roztok a/alebo suspenzia obsahujúca molybdén a kyselinu dusičnú sa zahrieva na teplotu vyššiu než 40 °C a nižšiu než 200 °C, s výhodou na teplotu vyššiu než 100 °C a nižšiu než 125 °C, pričom zahrievaním vylúčená zrazenina obsahujúca molybdén sa z reakčného prostredia oddelí.