



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

199 324

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 01 G 39/00

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 08 03 79

(21) PV 1552-79

(40) Zverejnené 17 09 79

(45) Vydané 01 10 82

(75)
Autor vynálezu

LUČANSKÝ DUŠAN ing., TEREŇ JÁN ing., LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing.,
HUTÁR EDUARD ing., JUHÁS MILAN ing., NÁDVORNÍK ROBERT ing., CSc., BRATISLAVA
a KOVÁŘ PETR, LOUNY

(54) Spôsob získavania molybdénu

1

Vynález sa týka spôsobu získavania molybdénu z kyslých roztokov alebo suspenzií odpadajúcich v elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarkových wolfrámových špirál po odleptaní molybdénových jadier.

V elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarkových wolfrámových špirál odpadajú kvaplané silno kyslé molybdénové lúhy s pomerne vysokým obsahom rozpusteného molybdénu.

Molybdénové lúhy vznikajú rozpúšťaním tzv. molybdénového jadra mechanicko-tepelne spracovaných wolfrámových žiarovkových špirál v zmesi minerálnych kyselín obsahujúcej kyselinu dusičnú. Po odleptaní molybdénových jadier odpadajúce kyslé roztoky, ktoré obvykle obsahujú akolo 60 g Mo v litri, sa vo väčšine prípadov ďalej nevyužívajú a predstavujú nepríjemný a len ťažko likvidovateľný kvapalný odpad.

Teraz sa zistilo, že z kyslých roztokov alebo suspenzií odpadajúcich pri výrobe wolfrámových špirál možno izolovať molybdén spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že do reakčného prostredia sa pred, v priebehu alebo po ukončení neutralizačnej reakcie na každých 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku alebo suspenzie pridá $1 \cdot 10^{-2}$ až 10 hmotnostných dielov SiO_2 a/alebo P_2O_5 a/alebo bóru vo forme kyselín a/alebo ich solí a ďalej prípadne slabá organická zásada v množstve $1 \cdot 10^{-2}$ až 5 hmotnost-

ných dielov, pričom reakčná teplota sa udržiava v rozmedzí 30 až 150 °C, s výhodou 70 ° až 100 °C, a vylúčená zrazenina obsahujúca molybdén sa z reakčného prostredia oddelí.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je zhodnotenie dosiaľ ťažko likvidovateľného odpadu.

Pri určitých reakčných podmienkach, za prítomnosti fosforečnanov a/alebo kremičitanov a slabých organických zásad (napr. dimetylaminoantipyrín, tzv. pyramidon), tvoria molybdenany nerozpustné zrazeniny molybdáto fosforečnanov alebo molybdáto kremičitanov. Tieto reakcie molybdenanov možno výhodne využiť až so 100-percentnou účinnosťou lúhov o nasledovnej špecifikácii:

celková acidita: 10,46 cm³ 1N roztoku NaOH/ 1 g kyslého Mo-lúhu

celkový obsah Mo: 4,11 hmotn. %

celkový obsah N: 4,35 hmotn. %

celkový obsah Fe: 6,20.10⁻³ hmotn. %

merná hmotnosť pri 20 °C = 1 485,1 kg . m⁻³.

Na úpravu acidity vhodnej pre zrážanie molybdáto fosforečnanov a/alebo molybdáto kremičitanov možno použiť roztoky hydroxidov draselného a/alebo sodného a/alebo vápenatého a/alebo čpavkovú vodu, alebo plynň amoniak, pričom je výhodné postupovať tak, že na 100 hmotnostných dielov kyslého Mo-lúhu sa pridávajú uvedené zásadité látky nepretržitým alebo pretržitým spôsobom v takom množstve, aby neutralizácia prebehla na 40 až 99 %.

Na vyzrážanie nerozpustných zlúčenín molybdenov je výhodné použiť kyselinu fosforečnú a/alebo kremičitú a/alebo roztoky ich solí za prípadnej prítomnosti slabej organickej zásady v takom množstve, že na 100 hmotnostných dielov kyslého Mo-lúhu sa pridá 1.10⁻² až 10 hmotnostných dielov SiO₂ a/alebo P₂O₅ a/alebo bóru vo forme ich príslušných kyselín a/alebo ich solí, pričom slabá organická zásada sa môže prípadne pridať v množstve 1.10⁻² až 5 hmotnostných dielov. Kyselinu fosforečnú a/alebo kremičitú a/alebo boritú a/alebo roztoky ich solí, prípadne slabú organickú zásadu možno pridať pred alebo v priebehu alebo po neutralizácii kyslého Mo-lúhu, pričom sa reakčná teplota udržiava v rozmedzí 30 až 150 °C, s výhodou 70 ° až 100 °C. Po vyzrážaní nerozpustných molybdenov sa zrazenina oddelí od reakčnej zmesi napríklad sedimentáciou, filtráciou, odstredením apod. Takto získané nerozpustné molybdenany je možno rozpustiť v roztoku KOH, NaOH alebo v čpavkovej vode. Pri rozpúšťaní zrazeniny molybdenanov v 10-percentnej čpavkovej vode možno využitím spôsobu podľa vynálezu získať roztok obsahujúci 20 % Mo o pH 8 až 9, ktorý sa môže použiť ako základný roztok obsahujúci molybdén pre prípravu koncentrátov obsahujúcich stopové prvky vhodných pre výživu a liečenie rastlín alebo pre iné priemyselné využitie. Číry kyslý filtrát z filtrácie nerozpustných molybdenanov je možno výhodne využiť pri výrobe hnojív. Napríklad jeho neutralizáciou roztokom hydroxidu draselného alebo čpavkovú vodou alebo plynň amoniakom je možno získať kvapalné hnojivo rozneho zloženia.

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

Príklad 1

Do miešača sa predloží 100 hmotn. dielov kyslého Mo-lúhu obsahujúceho 4,10 hmotn. % Mo; 4,35 hmotn. % N; 10,68 hmotn. % S; $6,2 \cdot 10^{-3}$ hmotn. % Fe, o acidite zodpovedajúcej $10,46 \text{ cm}^3$ 1N roztoku NaOH/lg kyslého Mo-lúhu a mernej hmotnosti pri $20^\circ\text{C} = 1485,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Za stáleho miešania sa ďalej pridá 0,8 hmotn. dielov H_3PO_4 o koncentrácii 54 hmotn. % P_2O_5 a takto získaný kyslý roztok sa čiastočne neutralizuje s 35 hmotn. dielmi čpavkovej vody obsahujúcej 26 hmotn. % NH_3 , pričom sa reakčná teplota udržiava pri cca 80°C . Reakčná zmes sa nechá stáť 1 hodinu a vzniknutý molybdátofosforečnan amónny sa odfiltruje. Po premytí filtračného koláča sa tento rozpustí v 11 hmotn. dieloch čpavkovej vody obsahujúcej 10 hmotn. % NH_3 . Takto sa získa 16,67 hmotn. dielov roztoku molybdáto-fosforečnanu amónneho, ktorý obsahuje 20,2 hmotn. % Mo a jeho pH zodpovedá hodnote 8,6, pričom výťažok je 82,1 %.

Ďalej sa získalo 130,1 hmotn. dielov číreho kyslého filtrátu, ktorý sa neutralizoval s 34,3 hmotn. dielmi čpavkovej vody obsahujúcej 26,0 hmotn. % NH_3 na pH 6,5 až 7,0. Takto sa získalo kvapalné hnojivo o zložení: 11,60 hmotn. % celkového N; 0,14 hmotn. % P_2O_5 ; 0,44 hmotn. % Mo a 19,45 hmotn. % SO_4^{2-} .

Príklad 2

Postupuje sa rovnakým spôsobom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ku kyslému Mo-lúhu pridá 1 hmotn. diel H_3PO_4 /54 hmotn. % P_2O_5 / a kyslý roztok sa neutralizuje so 65 hmotn. dielmi čpavkovej vody (26 hmotn. % NH_3). Po vyzrážaní, filtrácii a premytí molybdáto-fosforečnanu amónneho sa tento rozpustí v 12,74 hmotn. dieloch čpavkovej vody obsahujúcej 10 hmotn. % NH_3 . Získa sa 19,31 hmotn. dielov, ktorý obsahuje 20,2 hmotn. % Mo a 1,23 hmotn. % P_2O_5 , a pH 8,6, pričom sa dosiahol 95 % výťažok. Po filtrácii molybdáto fosforečnanu amónneho sa získalo 159,42 hmotn. dielov slabo kyslého filtrátu, ktorý sa pridaním 4,4 hmotn. dielov čpavkovej vody (26 hmotn. % NH_3) zneutralizoval na pH 6,5 až 7,0, pričom sa získalo kvapalné hnojivo o zložení:

11,63 hmotn. % celkového N

2,65 hmotn. % dusičnanového N

8,97 hmotn. % amoniakálneho N

0,18 hmotn. % celkového P_2O_5

0,11 hmotn. % Mo

19,51 hmotn. % SO_4^{2-}

4

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob získavania molybdénu z kyslých roztokov alebo suspenzií odpadajúcich v elektrotechnickom priemysle pri výrobe žiarovkových wolfrámových špirál po odleptaní molybdénových jadier reakciou s hydroxidom sodným a/alebo hydroxidom draselným a/alebo hydroxidom vápenatým a/alebo amoniakom vyznačujúca sa tým, že do reakčného prostredia sa pred, v priebehu alebo po ukončení neutralizačnej reakcie na každých 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku alebo suspenzie pridá $1 \cdot 10^{-2}$ až 10 hmotnostných dielov SiO_2 a/alebo P_2O_5 a/alebo bóru vo forme kyselín a/alebo ich solí ďalej prípadne slabá organická zásada v množstve $1 \cdot 10^{-2}$ až 5 hmotnostných dielov, pričom reakčná teplota sa udržiava v rozmedzí 30 až 150 °C, s výhodou 70 ° až 100 °C, a vylúčená zrazenina sa z reakčného prostredia oddelí.