



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249253

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 22 B 34/24

(22) Přihlášeno 03 03 83

(21) PV 1464-83

(40) Zveřejněno 14 08 86

(45) Vydáno 15 02 88

(75)

Autor vynálezu

LÁZNIČKA JIŘÍ RNDr., SLÁNSKÝ MIROSLAV ing.,
ŠTĚRBA MARTIN ing., ZIKL PETR ing., BRUNTÁL

(54) Způsob zpracování surové kyseliny wolframové obsahující vedle wolframu také cín, niob a tantal

Způsob zpracování surové kyseliny wolframové, získané kyselým sulfatačním rozkladem surovin, obsahujících vedle wolframu také cín, niob a tantal, spočívá v tom, že surová kyselina wolframová se louží při teplotě 60 až 100 °C v loužicím roztoku obsahujícím amonné ionty v koncentraci 10 až 35 g.l⁻¹, jehož pH se upravuje rozpuštěním CO₂ na hodnotu 6 až 8, poté se oddělí nerozpuštěný zbytek obsahující cín a ostatní hlušiny podíly, zbylý výluh se odpařením zahustí a při teplotě 20 až 100 °C se přidáním amoniaku zvýší koncentrace amonných iontů na minimálně 100 g.l⁻¹, přičemž se z něho vyloučí a následně oddělí sraženina obsahující všechny vyloužené niob a tantal, ze zbylého výluhu se po odstranění amoniaku vyloučí krystalky parawolframu amonného, který se odstředí a zbylé matečné roztoky se vracejí do loužení.

Vynález se týká způsobu zpracování surové kyseliny wolframové, získané kyselým sulfatačním rozkladem surovin obsahujících vedle wolframu také cín, niob a tantal.

Dosavadní technologické postupy rafinace surové kyseliny wolframové z takovýchto surovin nepředpokládají možnost loužení niobu a tantalu současně s wolframem. Podmínky pro loužení jsou voleny tak, že do roztoku přechází pouze wolfram, přičemž niob a tantal zůstávají v pevném zbytku po loužení. Navíc vlivem vedlejších reakcí, které při loužení probíhají, váže se na obsažený niob a tantal i část wolframu ve formě značně stabilních heteropolysloučenin. Tím se jednak snižuje výtěžnost wolframu, ale současně se ztrácí i cenný podíl suroviny, niob a tantal, které není možné jednoduchým technologickým postupem od cínu a hlušiny oddělit.

Uvedené nevýhody jsou odstraněny způsobem zpracování surové kyseliny wolframové, získané kyselým sulfatačním rozkladem surovin, obsahujících vedle wolframu také cín, niob a tantal, jehož podstata spočívá v tom, že se surová kyselina wolframová louží při teplotě 60 až 100 °Celsia v loužicím roztoku, obsahujícím amonné ionty v koncentraci 10 až 35 g.l⁻¹, jehož pH je upraveno rozpuštěním CO₂ na hodnotu 6 až 8, poté se oddělí nerozpuštěný zbytek obsahující cín a ostatní hlušinové podíly, zbylý výluh se odpařením zahustí a při teplotě 20 až 100 °C se přidáním amoniaku zvýší koncentrace amonných iontů na minimálně 100 g.l⁻¹, přičemž se z něho vyloučí a následně oddělí sraženina, obsahující všechny vyloučený niob a tantal, ze zbylého výluhu se po odstranění amoniaku vyloučí krystaly parawolframanu amonného, které se odstředí a zbylé matečné roztoky se vrací do loužení.

Loužicí roztok pro loužení surové kyseliny wolframové se získává smísením matečných roztoků po krystalizaci parawolframanu amonného, roztoku amoniaku a brýdového kondenzátu z odpařování výluhu po loužení, přičemž je výhodné brýdový kondenzát napřed použít pro promytí odděleného nerozpuštěného zbytku po loužení, při teplotě alespoň 50 °C.

Poměr dávkování surové kyseliny wolframové a loužicího roztoku do loužení se upraví podle obsahu wolframu v surové kyselině wolframové tak, aby došlo při jeho vyloučení do vzniklého výluhu ke zvýšení koncentrace wolframu ve výluhu maximálně o 50 g.l⁻¹, ve srovnání s koncentrací wolframu v loužicím roztoku.

Sraženina, získaná ze zahuštěného výluhu po přidání amoniaku, se kalcinuje při teplotě 600 až 750 °C, poté se vaří s roztokem sodného louhu nebo uhličitanu za vzniku roztoku wolframanu a vyloučení nerozpustných sloučenin niobu a tantalu, které se oddělí, wolframan sodný se vyloučí krystalizací a s výhodou se zpracovává spolu s wolframovou surovinou v kyselém sulfatačním rozkladu.

Výhody způsobu podle vynálezu jsou zejména tyto:

Za popsaných podmínek loužení surové kyseliny wolframové přechází do výluhu současně s wolframem také prakticky všechny niob a tantal a nevznikají nerozpustné heterosloučeniny. Nerozpustný zbytek z loužení obsahuje pouze cín a hlušinové podíly bez významné přítomnosti wolframu, niobu a tantalu. Jednoduchou operací, přidáním amoniaku k zahuštěnému výluhu, je možné všechny niob a tantal z výluhu odstranit jako sraženinu, ze které se dá získat mezi-produkt s obsahem až 45 % kyslíčků niobu a tantalu, jako vhodná surovina pro jejich výrobu.

Způsobem podle vynálezu je tedy možné získávat jednak wolfram s jeho maximálním výtěžkem, jednak většinu niobu a tantalu bez příměsí cínu a jednak veškerý cín bez příměsí uvedených zájmových kovů.

Dále je možné uvedeným způsobem zpracovávat surovou kyselinu wolframovou, získanou sulfatačním rozkladem surovin s vyšším obsahem vápníku, což je dáno skutečností, že při loužení surové kyseliny wolframové za popsaných podmínek (pH 6 až 8) nepřechází kyselina wolframová do roztoku ve formě WO₄²⁻ iontů, ale přímo jako kondenzovaný wolframan a aniontem HW₆O₂₁⁵⁻

nebo $W_{21}O_{41}^{10-}$, nemůže se proto zpětně tvořit nerozpustný $CaWO_4$.

V příkladu provedení je vynález popsán pomocí schéma uspořádání technologické linky na zpracování surové kyseliny wolframové, znázorněné na obr. č. 1.

Do reaktoru 20 prvního stupně loužení je dávkována surová kyselina wolframová 1, matečné roztoky 12 a prací voda 6. Současně je do reaktoru 20 doplňován amoniak a CO_2 na základě požadovaného složení (obsah NH_3 12 g.l⁻¹, pH 7,5). Směs se louží při teplotě 90 °C s dobou zdržení 2 hodiny. Poté se na filtru 21 oddělí pevné podíly po prvním stupni loužení, vedou se do nádrže 22, kde se rmutují s brýdovým kondenzátem 4 z odparky 24 a posléze se filtrují na filtru 23. Z filtru 23 odchází pevné podíly 5, obsahující všechny cín. Filtrát 3 z prvního stupně loužení je nastříkovan do odparky 24, kde se zahustí. Zahuštěný výluh 7 se vede do reaktoru 25 druhého stupně loužení, kam je současně vháněn amoniak 10 pomocí kompresoru 28. Po proběhnutí reakce s dobou zdržení 0,5-1 hodinu odfiltruje se vyloučená sraženina 8 niobu a tantalu na filtru 26. Filtrát 9 po druhém stupni loužení se odvádí do expanderu 27, kde se za sníženého tlaku a při teplotě 50 °C uvolňuje amoniak, odsávaný kompresorem 28. Odplyněný výluh se nechá krystalovat za chlazení v krystalizátoru 29. Krystaly vyloučeného parawolframanu amonného 11 se oddělí na odstředivce 30 od matečných roztoků 12, které se vracejí do prvního stupně loužení.

Na schématu č. 2 je uvedena hmotová bilance jednoho z možných uspořádání technologické linky na zpracování surové kyseliny wolframové podle vynálezu.

Hodnoty jednotlivých proudů byly získány při laboratorním a poloprodučním ověření navržené technologie a přepočteny na základ vstupní suroviny 1 000 kg, přičemž nebyly uvažovány mechanické ztráty.

Z předložené bilance vyplývá, že způsobem podle předloženého vynálezu je možné získat wolfram ve formě čistého parawolframanu amonného s výtěžností minimálně 95 %, cín ve formě cínového koncentráту (min. 50 % Sn) s výtěžností minimálně 95 %, niob a tantal ve formě koncentráту s obsahem 45 % směsného kysličníku obou kovů s výtěžností minimálně 80 %.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

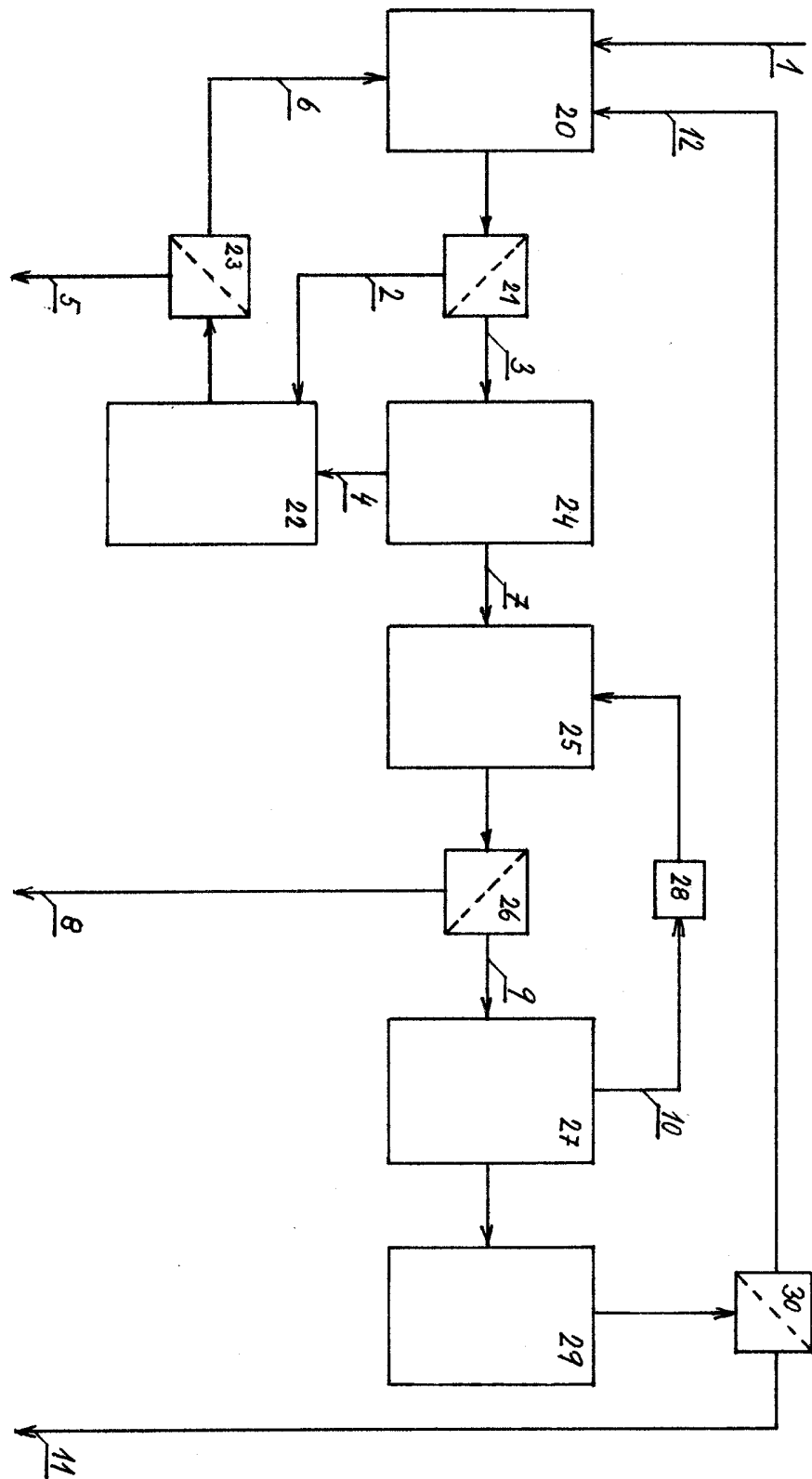
1. Způsob zpracování surové kyseliny wolframové, získané kyselým sulfatačním rozkladem surovin obsahujících vedle wolframu také cín, niob a tantal, vyznačující se tím, že surová kyselina wolframová se louží při teplotě 60 až 100 °C v loužicím roztoku obsahujícím amonné ionty v koncentraci 10 až 35 g.l⁻¹, jehož pH je upraveno rozpuštěním CO_2 na hodnotu 6 až 8, poté se oddělí nerozpuštěný zbytek obsahující cín a ostatní hlušinové podíly, zbylý výluh se odpařením zahustí a při teplotě 20 až 100 °C se přidáním amoniaku zvýší koncentrace amonných iontů na minimálně 100 g.l⁻¹, přičemž se z něho vyloučí a následně oddělí sraženina obsahující všechny vyloučený niob a tantal, ze zbylého výluhu se po odstranění amoniaku vyloučí krystaly parawolframanu amonného, který se odstředí a zbylé matečné roztoky se vrací do loužení.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že loužicí roztok pro loužení surové kyseliny wolframové se získává smísením matečných roztoků po krystalizaci parawolframanu amonného, roztoku amoniaku a brýdového kondenzátu z odpařování výluhu po loužení, přičemž se výhodně brýdový kondenzát napřed používá pro promytí odděleného nerozpuštěného zbytku po loužení při teplotě alespoň 50 °C.

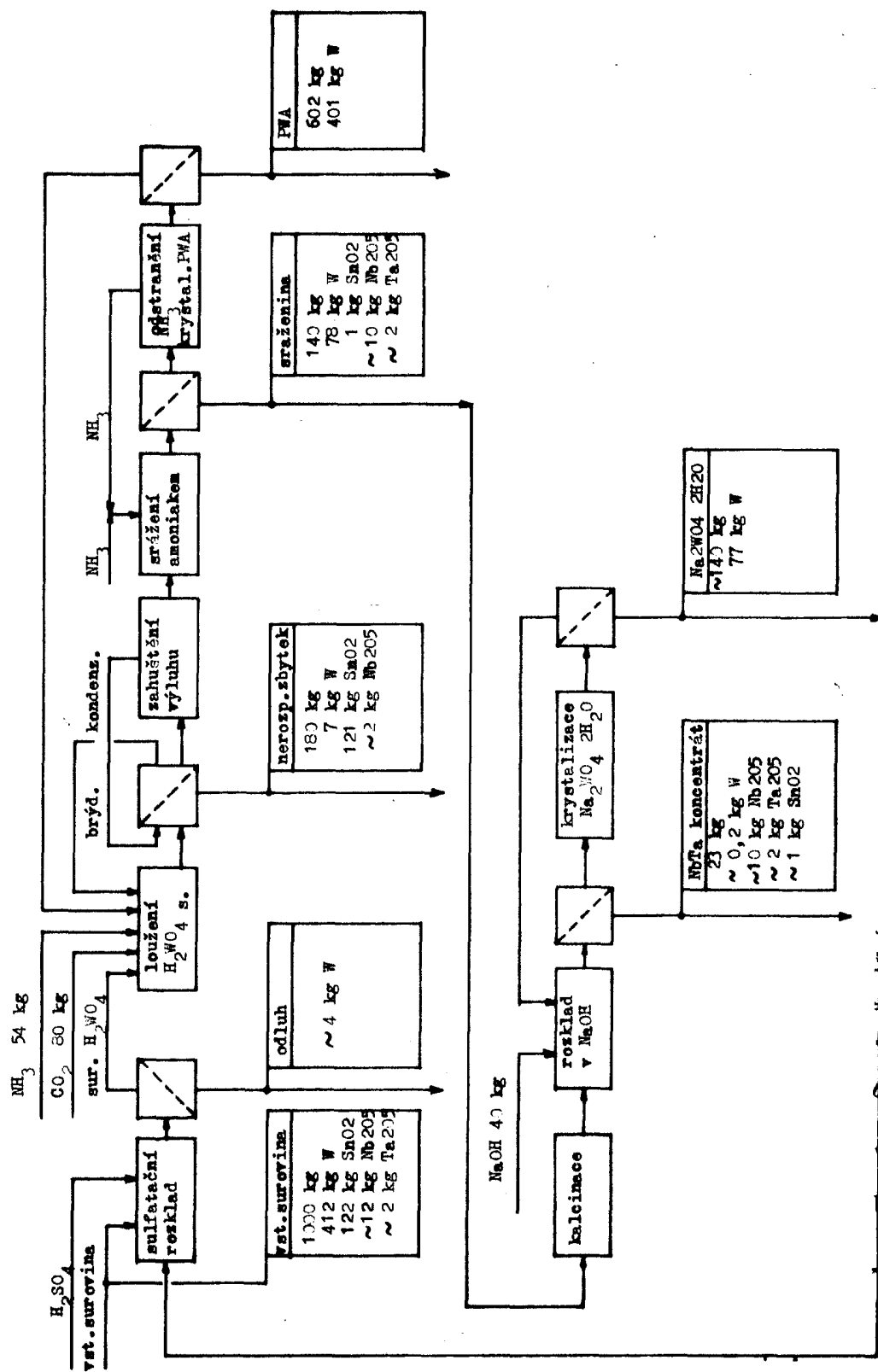
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že poměr dávkování surové kyseliny wolframové a loužicího roztoku do loužení se upravuje podle obsahu wolframu v surové kyselině wolframové tak, aby došlo při jeho vyloužení do vzniklého výluhu ke zvýšení koncentrace wolframu maximálně o 50 g.l⁻¹, ve srovnání s koncentrací wolframu v loužicím roztoku.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že sraženina získaná ze zahuštěného výluhu po přidání amoniaku, se kalcinuje při teplotě 600 až 750 °C, poté se vaří s roztokem sodného louhu nebo uhličitanu za vzniku roztoku wolframanu a vyloučení nerozpustných sloučenin niobu a tantalů, které se oddělí, wolframan sodný se vyloučí krystalizací a s výhodou se zpracovává spolu s wolframovou surovinou v kyselém sulfatačním rozkladu.

2 výkresy



Obz. 1



Obr. 2