



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260149

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 06 87
(21) PV 4729-87.D

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 41/00

(40) Zveřejněno 15 03 88
(45) Vydáno 12.05.89

(75)
Autor vynálezu

KODÝTEK VILÉM ing.,
GRUNT MILOSLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
HUŇKOVÁ ALENA, NOVÉ KOPISTY

(54)

Způsob čištění výluhu z wolframové rudy

Cílem řešení je současně s převážnou částí kyseliny křemičité odstranit z výluhu, získaného rozkladem wolframové rudy hydroxidem sodným, i přebytečný sodík. Tohoto cíle se dosáhne úpravou pH výluhu na 8,8 až 13 působením kyseliny šťavelové, hydrogenuhličitanu amonného nebo oxidu uhličitého a oddělením vzniklé sraženiny při teplotě - 8 až + 50 °C.

Vynález se týká způsobu čištění výluhu z wolframové rudy, získaného rozkladem této rudy působením roztoku hydroxidu sodného, přidavkem kyseliny reagující látky k výluhu při teplotě 60 až 100 °C, popřípadě přidavkem malého množství hlinité soli k výluhu, a oddělením vzniklé sraženiny od kapalné fáze výluhu při teplotě pod 50 °C.

Při rozkladu wolframové rudy působením vodného roztoku hydroxidu sodného se používá hydroxid sodný v přebytku, zpravidla 100 až 200 % nad stechiometrii. Volný hydroxid sodný v získaném výluhu se pak za horka neutralizuje silnou minerální kyselinou jako kyselinou sírovou, chlorovodíkovou nebo dusičnou. Při neutralizaci, zpravidla na pH asi 9, se vyloučí kyselina křemičitá, která se pak při teplotě kolem 25 °C od výluhu odděluje filtrací (CS 94 623). Tak lze snížit obsah oxidu křemičitého SiO_2 ve výluhu asi na 0,2 až 1 g/l. Dalšího podstatného snížení obsahu křemíku lze dosáhnout přidavkem síranu hlinitého a síranu hořečnatého k výluhu při pH 9 až 9,5 v množství asi 1,4 g/l Al a 0,5 g/l Mg (S.W.H.Yik a C.T.Wang, Tungsten, Plenum, New York, 1979, str. 103) nebo přidavkem dusičnanu hlinitého v množství asi 0,7 g/l Al (U.A.Akbarov et al., Uzb.chim.ž. 1986, 52). Výhodný je postup podle CS 242 812, při němž se k

k výluhu po neutralizaci, ale ještě před odfiltrováním vyloučené kyseliny křemičité, přidá malé množství chloridu hlinitého, asi 0,1 až 0,5 g/l Al. Výluh vyčištěný těmito způsoby má velmi nízký obsah křemíku, asi 0,03 až 0,1 g/l SiO_2 , avšak obsahuje velké množství cizího aniontu a sodných iontů. To je například příčinou nízkého výtěžku při krystalizaci parawolframánu sodno amonného z výluhu. Kromě toho přebytečný hydroxid sodný a minerální kyselina použitá k jeho neutralizaci odcházejí z procesu v nevyužitelné formě znečištěného zředěného roztoku odpovídající soli, který se vypouští do odpadních vod.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob čištění výluhu z wolframové rudy, získaného rozkladem této rudy působením roztoku hydroxidu sodného, přidavkem kyseliny reagující látky k výluhu při teplotě 60 až 100 °C, popřípadě přidavkem malého množství hlinité soli k výluhu, a oddělením vzniklé sraženiny od kapalné fáze výluhu při teplotě pod 50 °C podle tohoto vynálezu. Tento způsob spočívá v tom, že se pH výluhu upraví do rozmezí 8,8 až 13, s výhodou 8,8 až 9,5, vtaženo na teplotu 25 °C, působením kyseliny šťavelové, hydrogenuhlíčitanu amonného nebo oxidu uhličitého a popřípadě amoniaku v molárním poměru k oxidu uhličitému nejvýše 1,5 : 1 a vzniklá sraženina se od kapalné fáze výluhu oddělí při teplotě -8 až + 50 °C. S výhodou se podle vynálezu postupuje tak, že se po přidání hydrogenuhlíčitanu amonného nebo oxidu uhličitého a amoniaku k výluhu oddělí od výluhu vyloučená kyselina křemičitá při teplotě 20 až 50 °C, kapalná fáze se uvede k varu a potom se ochladí na teplotu -8 až 0 °C. Postup podle vynálezu se s výhodou provádí rovněž tak, že se šťavelan sodný, zbylý v kapalné fázi výluhu po oddělení sraženiny vzniklé úpravou pH působením kyseliny šťavelové, rozloží přidavkem oxidačního činidla jako manganistanu draselného, chlornanu sodného nebo peroxidu vodíku. Výhodou postupu podle vynálezu je, že se

spolu s kyselinou křemičitou oddělí od kapalné fáze výluhu prakticky všechen přebytečný sodík nebo jeho převážná část ve formě šťavelanu nebo hydrogenuhlíitanu, resp. uhličitánu sodného. Vyčištěný výluh obsahuje jen velmi nízké množství cizího aniontu. Oddělenou pevnou fází je možné využít v chemické výrobě. Šťavelan sodný lze konvertovat na kyselinu šťavelovou a tu znovu použít k neutralizaci výluhu.

Postup podle vynálezu je založen na zjištění, že působením kyseliny šťavelové, oxidu uhličitého nebo hydrogenuhlíitanu amonného lze účinně vyčistit výluh od křemíku a současně, popřípadě až po oddělení křemíku, oddělit od roztoku přebytečný sodík ve formě pevné soli. Kyselinu šťavelovou lze k výluhu přidávat v pevném stavu nebo s výhodou ve formě koncentrovaného roztoku, připraveného při teplotě nad asi 70 °C. Hydrogenuhlíitan amonný se dává nejvýhodněji v pevné formě. Při neutralizaci oxidem uhličitým lze k výluhu přidávat amoniak, například ve formě koncentrovaného roztoku. Malé množství šťavelanu sodného, které zůstane v kapalné fázi výluhu po oddělení sraženiny, lze rozložit oxidací nebo využít ke komplexování nečistot jako fosforu, arsenu nebo molybdenu při srážení wolframu zokyseleného výluhu. Dolní mez rozmezí pH, hodnota 8,8 (měřeno při 25 °C), je vybrána jednak s ohledem na to, že při nižších hodnotách pH tvoří wolframan se šťavelanem nežádoucí komplexy, jednak proto, že pod touto mezí dochází k prudkému zvýšení rozpustnosti křemíku ve výluhu. Horní mez je zvolena s ohledem na další čištění výluhu. Podle známých postupů probíhá odstraňování fosforu a arsenu a také další snižování obsahu křemíku působením hořečnatých nebo železitých solí v rozmezí pH asi 9 až asi 12,5. Při postupu podle vynálezu je nicméně výhodnější upravit pH do okolí hodnoty 9 a před dalším čištěním je podle potřeby zvýšit malým přídatkem hydroxidu sodného.

Postup podle vynálezu se výrazně odlišuje od dosud známých postupů, při nichž se k neutralizaci výluhu používá silná minerální kyselina. Je znám postup, při němž se výluh, získaný rozkladem wolframové rudy působením uhlíkatu sodného, zalkalizuje přidavkem hydroxidu sodného na pH aspoň 12 a potom se ochladí na teplotu - 8 až asi 0 °C (US 2 963 342). Srážení hydrogenuhlíkatu sodného z takového výluhu je rovněž známo (V.I.Maksin et al., Chim.technol. (Kijev) 1985, (5), 37). Postup podle vynálezu má s těmito postupy společný znak v tom, že se od výluhu odděluje při nízké teplotě krystalická pevná fáze obsahující sodné ionty. Tyto postupy se však netýkají odstraňování křemíku z výluhu. Skutečnost, že lze působením výše vyjmenovaných kyselé reagujících látek odstranit velmi účinně křemík z výluhu, získaného rozkladem wolframové rudy hydroxidem sodným, je podstatným novým znakem postupu podle tohoto vynálezu.

Příklad 1

250 ml výluhu (159 g/l oxidu wolframového WO_3 , 103 g/l hydroxidu sodného NaOH, 4,2 g/l SiO_2) se zahřeje na 50 °C a během 10 min. se přidá 40,4 g dihydrátu kyseliny šťavelové. Výluh se ještě 30 min. míchá, potom se ochladí na 5 °C a odfiltruje se sraženina. Získá se 230 ml filtrátu, který obsahuje 92 % původního množství wolframu, 3,43 g/l šťavelanu sodného a 0,70 g/l SiO_2 . Sraženina se promyje 50 ml 5 % hydroxidu sodného, který se použije při dalším rozkladu rudy.

Příklad 2

500 ml výluhu (192 g/l WO_3 , 86 g/l NaOH, 11,2 g/l SiO_2) se zahřeje na 80 °C a během 15 minut se k němu přidá 135 ml 50 % vodného roztoku dihydrátu kyseliny šťavelové. 1 h se míchá, přidá se 1,75 g hexahydrátu chloridu hlinitého, roztok se ochladí na 22 °C a při této teplotě se ještě 2 h mí-

chá. Suspenze se přivede na filtr, nechá se usadit, odfiltruje se kapalná fáze a z vrstvy sraženiny se stáhne slupka kyseliny křemičité. Sraženina se pak promyje 150 ml vody, Získá se 606 ml filtrátu s obsahem 12,4 g/l šťavelanu sodného, 0,066 g/l SiO_2 a 99,5 % původního množství wolframu.

Suspenze sraženiny šťavelanu sodného se povaří s 85 ml roztoku chloridu vápenatého (430 g/l) a vzniklý šťavelan vápenatý se promyje a vlije do roztoku kyseliny sírové. Po odfiltrování síranu vápenatého se vykrystalizuje kyselina šťavelová a znovu se použije k úpravě pH výluhu. Zbylý šťavelan sodný v získaném filtrátu výluhu se před dalším čištěním odstraní přidavkem ekvivalentního množství manganistanu draselného.

Příklad 3

1000 ml výluhu (159 g/l WO_3 , 103 g/l NaOH, 4,2 g/l SiO_2) se zahřeje na 80 °C a probublává se oxidem uhličitým. Potom se ochladí na 20 °C, přidá se 4,4 g hexahydrátu chloridu hlinitého a míchá se ještě 2 h. Přitom se výluh ochladí na - 5 °C. Pak se zfiltruje a filtrační koláč se promyje 100 ml ledové slabě zalkalizované promývací vody (pH asi 10). Získá se (včetně promývací vody) 860 ml filtrátu s obsahem SiO_2 0,159 g/l a 2,6 g/l přebytečného sodíku.

Příklad 4

500 ml výluhu (168,5 g/l WO_3 , 83,5 g/l NaOH a 11,2 g/l SiO_2) se zahřeje na 75 °C a při této teplotě se přidává hydrogenuhlíčitan amonný do poklesu pH na 8,9. Potom se výluh ochladí na teplotu 25 °C a odfiltruje se vyloučená kyselina křemičité. Výluh se pak uvede k varu a rozloží se hydrogenuhlíčitan amonný. pH se upraví na 12,5 a výluh se

ochladí na $- 5^{\circ}\text{C}$. Po oddělení pevné fáze filtrací se získá 455 ml filtrátu s obsahem SiO_2 0,195 g/l a 1,8 g/l přebytkového sodíku.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob čištění výluhu z wolframové rudy, získaného rozkladem této rudy působením sodného roztoku hydroxidu sodného, přidavkem kyseliny reagující látky k výluhu při teplotě 60 až 100°C , popřípadě přidavkem malého množství hlinité soli k výluhu, a oddělením vzniklé sraženiny od kapalné fáze výluhu při teplotě pod 50°C , vyznačený tím, že se pH výluhu upraví do rozmezí 8,8 až 13, s výhodou 8,8 až 9,5, vztaženo na teplotu 25°C , působením kyseliny šťavelové, hydrogenuhličitanu amonného nebo oxidu uhličitého a popřípadě amoniaku v poměru látkových množství k oxidu uhličitému nejvýše 1,5:1 a vzniklá sraženina se oddělí od kapalné fáze výluhu při teplotě $- 8$ až $+ 50^{\circ}\text{C}$.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se po přidání hydrogenuhličitanu amonného k výluhu oddělí od výluhu vyloučená kyselina křemičitá při teplotě 15 až 30°C , kapalná fáze se uvede k varu, popřípadě se pH upraví přidavkem hydroxidu sodného na 12 až 13, a potom se výluh ochladí na teplotu $- 8$ až 0°C .
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se šťavelan sodný, zbylý v kapalné fázi výluhu po oddělení sraženiny vzniklé úpravou pH působením kyseliny šťavelové, rozloží přidavkem oxidačního činidla jako manganistanu draselného, chlornanu sodného nebo peroxidu vodíku.