



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.VIII.1966 (P 116 113)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.VIII.1970

Kl. 12 n, 39/00

MKP C 01 G, 39/00

UKD 661.877

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jerzy Włodyka, mgr Jan Wojtowicz,
mgr inż. Stefan Zieliński

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Pań-
stwowe, Katowice-Wełnowiec (Polska)

**Sposób otrzymywania MoO_3 z produktów prażenia koncentratów
rud molibdenowych, zwłaszcza molibdenitu**

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymy-
wania MoO_3 z produktów prażenia koncentratów
rud molibdenowych, zwłaszcza molibdenitu. Uzy-
skany tą metodą MoO_3 przeprowadza się następ-
nie w znany sposób na drodze redukcji w molib-
den metaliczny.

Dotychczas czysty MoO_3 otrzymuje się z pra-
żonki metodą sublimacji lub chemicznej przerób-
ki, przy czym ta ostatnia polega najczęściej na
amoniakalnym ługowaniu prażonki, w wyniku
czego związki molibdenu przechodzą do roztworu
w postaci molibdenianu amonowego. Równocześ-
nie z molibdenem do roztworu przechodzi więk-
sza część miedzi w postaci związku zespolonego
miedziowo-amoniakalnego o wzorze $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot$
 $(\text{OH})_2$ i niewielką ilość dwuwartościowego żela-
za w postaci związku o wzorze $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6] \cdot (\text{OH})_2$.
W odpadach po ługowaniu pozostaje krzemionka,
tlenek żelaza, molibdenian wapnia, częściowo mo-
libdenian żelaza, nieutleniony molibdenit, dwutle-
nek molibdenu i inne nierozpuszczalne domieszki.

Prażonkę ługuje się 8—9% roztworem amonia-
ku na zimno lub w temperaturze 70°C w ługow-
nikach bębnowych albo w kadziach z mechanicz-
nymi mieszadłami.

Jednorazowa operacja ługowania jest przeważ-
nie niewystarczająca, w związku z czym stosuje
się kilkakrotne ługowanie przerabianej prażonki.
Ługi amoniakalne po wyługowaniu prażonki za-
wierające około 140—180 g/l MoO_3 poddaje się

2 oczyszczeniu w celu usunięcia domieszek. Zawar-
tość molibdenu w odpadach po wyługowaniu wy-
nosi 5—15% wagowych, a niekiedy nawet jest
wyższa. Stopień wyługowania molibdenu z pra-
żonek zależy od zawartych w koncentracie do-
mieszek (żelazo, wapń) a także od stopnia utle-
niania molibdenitu.

Duża przeważnie ilość osadu stanowiącego po-
zostałość po ługowaniu powoduje znaczne straty
molibdenu. Aby obniżyć te straty pozostałość pod-
daje się ługowaniu kwasem solnym w celu roz-
puszczenia tlenków zasadowych, a następnie pow-
tórному prażeniu oraz ługowaniu w roztworze
amoniaku.

15 Roztwór molibdenianu amonowego otrzymany
po ługowaniu prażonki jest zanieczyszczony głów-
nie miedzią i żelazem. Zanieczyszczenia te oddzie-
la się od roztworu przez wytrącenie siarczkiem
amonowym, ponieważ siarczki tych metali prak-
tycznie są nierozpuszczalne. Miedź w roztworze
amoniakalnym jest związana w trwałe związki
kompleksowe, ale istnieje pewna koncentracja jo-
nów miedzi, która tworząc siarczki powoduje jed-
nocześnie dysocjację związków kompleksowych aż
do pełnego wytrącenia miedzi.

25 W podobny sposób następuje osadzenie siarczku
żelaza. W praktyce przemysłowej w celu pełnego
wytrącenia siarczków miedzi i żelaza do roztworu
wprowadza się niewielki nadmiar siarczku amo-
nowego. Wskutek tego w roztworze częściowo two-

rzę się siarkosole molibdenu. Po wytrąceniu miedzi i żelaza w celu wydzielenia z roztworu siarki siarczkowej dodaje się azotan ołowiu, przy czym siarka z roztworu wydziela się w postaci siarczku ołowiu. Pozostały azotan ołowiu osadza się w postaci molibdenianu ołowiu. Oczyszczanie roztworu przeprowadza się w wannach drewnianych lub metalowych wyłożonych gumą przy stałym mieszaniu roztworu. Roztwór siarczku amonowego, następnie azotanu ołowiu dodaje się niewielkimi porcjami. Osady siarczków odfiltrowane z roztworu, zawierające molibden, przerabia się wraz z odpadami po ługowaniu prażonki.

Po oczyszczeniu od domieszek odfiltrowany roztwór molibdenianu amonowego odprowadza się w celu wytrącenia kwasu molibdenowego lub do odparowywania z następną krystalizacją paramolibdenianu amonowego.

Zgodnie z pierwszą metodą po neutralizacji podgrzanego roztworu molibdenianu amonowego zakwasza się go kwasem solnym na przykład do $\text{pH} = 3$, po czym w temperaturze 70°C wytrąca się biały osad kwasu molibdenowego w wannie wyłożonej gumą. Osad zawiera zazwyczaj amoniak w postaci związanej, gdyż przy zobojętnieniu roztworu tworzą się równocześnie słabo rozpuszczalne molibdeniany amonowe o różnym składzie.

W celu otrzymania kwasu molibdenowego o wysokiej czystości przemity osad rozpuszcza się w amoniaku, a z otrzymanego roztworu wytrąca się ponownie kwas molibdenowy. Osad przemitywa się wodą, filtruje na wirówce i suszy w temperaturze 100°C . Z kolei kwas molibdenowy praży się w piecu mufowym w temperaturze $400\text{--}450^\circ\text{C}$ w celu otrzymania trójtlenku molibdenu.

Znane jest również wytrącanie z roztworu molibdenianu amonu kwaśnego molibdenianu amonu przez zakwaszenie roztworu kwasem solnym do $\text{pH} = 1,8\text{--}2,2$ w temperaturze $20\text{--}60^\circ\text{C}$. Wytrącony osad sączy się i przemitywa wodą destylowaną. Następnie surowy kwaśny molibdenian amonu w celu dalszego oczyszczenia rozpuszcza się w roztworze wodnym amoniaku i ponownie wytrąca kwaśny molibdenian amonu sposobem opisanym powyżej.

Trójtlenek molibdenu z kwaśnego molibdenianu amonu otrzymuje się przez jego prażenie bez dostępu powietrza pod przykryciem w ciągu kilku godzin w temperaturze 750°C , a następnie kilka godzin bez przykrycia, a więc już z dostępem powietrza.

Molibden w postaci proszku metalicznego otrzymuje się przez redukcję trójtlenku molibdenu na przykład wodorem lub znanym reduktorem węglowym.

Wadą tego znanego sposobu jest głównie to, że obecny w prażonce koncentratów rud molibdenowych dwutlenek molibdenu nie zostaje wylugowany, a tym samym jest tracony.

Otrzymanie zaś prażonek molibdenitu w których cała ilość molibdenu zostałaby utleniona do MoO_3 związane jest z trudnościami, gdyż z uwagi na wysoką temperaturę prażenia powstają speki utrudniające utlenienie, a ponadto powstają molibdeniany zwłaszcza wapnia zmniejszające uzysk

ługowania. Poza tym nawet w przypadku kilkukrotnego ługowania pozostaje znaczna ilość molibdenu w odpadach. Dalsze straty molibdenu powstają w czasie przemitywania wytrąconych osadów a zwłaszcza molibdenianu amonu.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie dotychczasowych niedogodności, w przypadku gdy poddawana przerobowi prażonka zawiera znikome zanieczyszczenia siarczkami wynoszące do $0,4\%$ wagowych siarki ogółem, w tym do $0,5\%$ wagowych MoS_2 oraz do 5% wagowych Fe_2O_3 .

Według wynalazku prażonkę ługuje się w temperaturze około $90\text{--}95^\circ\text{C}$ w ciągu około 1 godziny roztworem złożonym z roztworu pokrystalizacyjnego z wytrącania technicznego kwaśnego molibdenianu amonu, zawierającym azotan amonu z dodatkiem $50\text{--}60\%$ wagowych kwasu azotowego, przy czym ilość HNO_3 dobiera się tak, aby śródownisko podczas ługowania wykazywało wartość pH do $0,0$. W warunkach tych MoO_3 obecny w prażonce zostaje utleniony do MoO_5 , w związku z czym można przeprowadzić dokładniejsze wyługowanie związków molibdenu z prażonki.

Kwas azotowy powoduje ponadto rozpuszczenie węglanów wapnia i magnezu jak też rozluźnienie spieków i skały płonnej.

Roztwór pokrystalizacyjny po wytrąceniu kwaśnego molibdenianu amonowego zawiera przeciętnie około 2 g Mo/litr i $100\text{--}200\text{ g}$ a nawet więcej $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{litr}$. Na 1 kg prażonki stosuje się 2 litry tego roztworu. Roztwór uzyskany po kwaśnym ługowaniu prażonki odprowadza się w celu odzyskania z niego rozpuszczonych związków molibdenu, natomiast stałą pozostałość (prażonkę) po uprzednim przemyciu ługuje się w znany sposób roztworem amoniaku. W celu wyeliminowania strat związków molibdenu obecnych w roztworach pokrystalicznych i w wodach z przemitywania osadów wytrąconych w dalszej części procesu, prażonkę po kwaśnym ługowaniu przemitywa się dodatkowo roztworem pokrystalicznym, uzyskanym przy wytrącaniu technicznego kwaśnego molibdenianu amonowego i z roztworu z przemitywania odzyskuje się również molibden.

Przemytą prażonkę poddaje się ługowaniu amoniakalnemu w ten sposób, że zalewa się ją wodą w stosunku wagowym jak $1:5$, ogrzewa do 90°C i energicznie mieszając wprowadza 25% roztwór amoniaku w ilości 1 kg na 1 kg prażonki. Po wprowadzeniu wodnego roztworu amoniaku ługuje się całość około 30 minut w temperaturze 90°C . Następnie dodaje się tyle amoniaku w postaci wodnego roztworu, aby stężenie NH_3 w roztworze wynosiło 1% wagowy, miesza 10 minut oddziela osad i przemitywa małą ilością ciepłego 1% roztworu NH_3 .

Pozostały osad stanowi skałę płoną koncentratów molibdenitu i średnio zawiera około 4% wagowych Mo lub nawet poniżej tej granicy. Osad ten w zależności od składu skały płonnej może być kierowany na przykład jako dodatek do spiekania miążkich koncentratów rud żelaza w celu odzyskania molibdenu w czasie produkcji surówki w wielkim piecu. Roztwór z amoniakalnego lu-

gowania prażonki zawierający średnio 60 g Mo/l, ewentualnie zmieszany z popłuczkami z przemysłu osadów wytrąconych w dalszych etapach procesu, jak też z MoO_3 wysublimowanym podczas prażenia czystego kwaśnego molibdenianu amonu, podgęszcza się przy równoczesnym przedmuchaniu powietrza aż do osiągnięcia stężenia 90–100 g Mo/l.

W czasie tej operacji zachodzi dotlenianie związków żelaza dwuwartościowego, oraz wydziela się amoniak, który można absorbować w wodzie i następnie zawrócić do procesu amoniakalnego ługowania prażonki. Następnie roztwór odstawia się na 8 godzin do ochłodzenia oraz dekantacji i sączy od wydzielonego osadu (resztek skały płonnej). Do oczyszczonego roztworu energicznie mieszając wkrapla się powoli 50–60% techniczny kwas azotowy rozcieńczony wodą w stosunku 1:1 aż do osiągnięcia w roztworze wartości $\text{pH} = 1,8$ –2,2.

Po wkropleniu w temperaturze 15–20°C całkowitej ilości kwasu azotowego zawartość reaktora miesza się przez 4 godziny w celu ułatwienia krystalizacji. Wytrącony osad technicznego kwaśnego molibdenianu amonu oddziela się od roztworu i przemysła roztworem pokrystalicznym uzyskanym przy wytrąceniu czystego kwaśnego molibdenianu amonu.

Roztwór pokrystaliczny po wytrąceniu technicznego kwaśnego molibdenianu amonu łączy się razem z popłuczkami uzyskanymi po przemyciu kwaśnego molibdenianu amonu i po ewentualnym podgrzaniu kieruje do procesu kwaśnego ługowania prażonki.

Surowy kwaśny molibdenian amonu zadaje się z kolei wodą destylowaną w takiej ilości, aby otrzymać roztwór o stężeniu 90–100 g Mo/l, ogrzewa do temperatury 50°C i wkrapla się 25% wodny roztwór amoniaku aż do całkowitego rozpuszczenia osadu kwaśnego molibdenianu amonu. Roztwór gotuje się przez 1 godzinę, odstawia do ochłodzenia na 8 godzin, po czym odsącza się roztwór od składników nierozpuszczalnych znajdujących się w osadzie technicznego kwaśnego molibdenianu amonu.

Z otrzymanego roztworu wytrąca się czysty kwaśny molibdenian amonu w temperaturze 15–20°C przy $\text{pH} = 1,8$ –2,2, przy czym zawartość reaktora miesza się w celu ułatwienia krystalizacji. Jako czynnik wytrącający stosuje się czysty wodny roztwór kwasu azotowego o stężeniu 65% wagowych HNO_3 rozcieńczony wodą destylowaną w stosunku 1:1. Wytrącony czysty kwaśny molibdenian amonu oddziela się od roztworu pokrystalicznego i przemysła zimną wodą destylowaną w ilości sześć razy mniejszej w stosunku do wyjściowego roztworu, z którego wytrąca się czysty kwaśny molibdenian amonu.

Po oddzieleniu roztworu pokrystalicznego z osadu odciąga się możliwie całkowitą ilość wody używanej do płukania osadu. Roztwór pokrystaliczny zawierający do 10 g Mo/l i azotan amonu kieruje się do przemysłu osadu technicznego kwaśnego molibdenianu amonu, zaś popłuczki wodne z przemysłu osadu czystego kwaśnego molibdenianu

amonu zawierające około 30 g/Mo/l dołącza się do przesączu po amoniakalnym ługowaniu prażonki.

Czysty kwaśny molibdenian amonu nieco wilgotny poddaje się przeróbce w celu otrzymania trójtlenku molibdenu. W tym celu kwaśny molibdenian amonu wprowadza się do wanianki zaopatrzonej w przykrywkę, wykonanej na przykład ze stopu niklowo-chromowego, po czym waniankę umieszcza się w piecu oporowym. Przykrywka wanianki posiada dwa małe króćce, z których jeden połączony jest z chłodnicą powietrzną znajdującą się poza komorą grzewczą pieca, drugi natomiast łączy się z ogrzewaną rurą spiralną umieszczoną wewnątrz komory grzewczej pieca oraz kolejno z dowolnym urządzeniem tłoczącym powietrze.

Waniankę wypełnioną czystym kwaśnym molibdenianem amonu przykrytą przykrywką łączy się z chłodnicą powietrzną, a odcina dopływ powietrza przez drugi króciec. Zawartość wanianki ogrzewa się około 10 godzin w temperaturze około 750°C. W czasie ogrzewania następuje rozkład kwaśnego molibdenianu amonu i powstaje głównie trójtlenek molibdenu obok małych ilości molibdenu. Powstały amoniak w procesie prażenia kwaśnego molibdenianu amonu kieruje się do roztworu służącego do rozpuszczania surowego kwaśnego molibdenianu amonu.

Następnie w dalszym procesie prażenia kwaśnego molibdenianu amonu podłącza się do wanianki drugi króciec, stosuje się bardzo słaby przepływ podgrzanego powietrza, przy czym proces podgrzewania wanianki w temperaturze 750°C prowadzi się przez 6 godzin. Otrzymany w ten sposób MoO_3 przerabia się dalej w znany sposób i albo miele się i przesiewa na sitach lub klasyfikuje wodą destylowaną w znanych klasyfikatorach na różne frakcje, po czym MoO_3 suszy w temperaturze do 150°C.

Sublimat MoO_3 nagrzany w chłodnicy powietrznej dołącza się do przesączu po amoniakalnym ługowaniu prażonki lub kieruje się do rozpuszczania wraz z osadem surowego kwaśnego molibdenianu amonu. Nadziarno otrzymane w czasie klasyfikacji trójtlenku molibdenu przeważnie ponownie rozpuszcza się z surowym kwaśnym molibdenianem amonu.

Molibden w postaci proszku metalicznego otrzymuje się przez redukcję wodorem trójtlenku molibdenu lub znany reduktorem węglowym.

Otrzymywanie trójtlenku molibdenu sposobem według wynalazku umożliwiło znaczne zwiększenie odzysku molibdenu z prażonki koncentratów molibdenitu oraz pozwoliło na uzyskanie metalicznego molibdenu o czystości około 99,99% wagowych Mo, który nadaje się z powodzeniem do celów elektronicznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania MoO_3 z produktów prażenia koncentratów rud molibdenowych, zwłaszcza molibdenitu, na drodze traktowania prażonki kwasem mineralnym, oddzielenia uzyskanego

roztworu, ługowania stałej pozostałości wzbogaconej w związki molibdenu roztworem amoniaku i wytrącanie z fazy ciekłej przez zakwaszenie kwasem mineralnym technicznego kwaśnego molibdenianu amonowego, jego ponowne rozpuszczenie w roztworze amoniaku i wytrącenie przez zakwaszenie oczyszczonego kwaśnego molibdenianu amonowego, który oddziela się i praży do MoO_3 , **znamienny tym**, że prażonkę o niskiej zawartości siarczków ługuje się w temperaturze około 90—95°C 50—60% roztworem HNO_3 zmieszanym z roztworem pokrystalicznym uzyskanym po wytrąceniu technicznego kwaśnego molibdenianu amonowego, przy czym ilość HNO_3 dobiera się tak, aby pH środowiska podczas ługowania wykazywało wartość do 0,0, po czym uzyskany roztwór oddziela się, a stałą pozostałość ługuje wodnym roztworem amoniaku w temperaturze 90°C, przy czym ilość amoniaku dobiera się tak, aby jego stężenie pod koniec procesu ługowania wynosiło 1% wagowy, a uzyskany roztwór zawierający molibdenian amonowy po oddzieleniu od stałej pozostałości zagęszcza się przedmuchując przez niego powietrze do uzyskania roztworu zawierającego 90—100 g Mo/l i po odstaniu i zdekantowaniu wydzielonych zanieczyszczeń zadaje w znany sposób 50—60% wodnym roztworem HNO_3 zmieszanym z wodą w stosunku wagowym 1:1 aż do uzyskania wartości pH = 1,8—2,2 w celu wytrącenia technicznego kwaśnego molibdenianu amonu, którą to sól po oddzieleniu od ługów pokrystalicznych ponownie rozpuszcza się w roztworze amoniaku i zakwasza zachowując takie warunki, jak przy strąceniu technicznej soli, przy czym uzyskuje się czysty kwaśny molibdenian amonowy, który po odsączeniu i przemyciu praży się w celu prze-

prowadzenia go w MoO_3 .

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy kwaśnym ługowaniu na 1 kg prażonki stosuje się 2 l roztworu pokrystalizacyjnego uzyskanego po wytrąceniu technicznego molibdenianu amonowego.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że roztwór uzyskany po kwaśnym ługowaniu prażonki łączy się z częścią roztworu pokrystalizacyjnego uzyskanego przy wytrąceniu technicznego kwaśnego molibdenianu amonowego i zadaje amoniakiem do uzyskania wartości pH = 0,0—2,2, a wytrącone resztki molibdenu w postaci molibdenianu amonu w celu dalszego przerobu łączy się ze stałą pozostałością z kwaśnego ługowania.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że do roztworu molibdenianu amonu w wyniku amoniakalnego ługowania prażonki wprowadza się roztwór z przemycania czystego kwaśnego molibdenianu amonu i ewentualnie MoO_3 , wysublimowany podczas prażenia molibdenianu amonowego, po czym dopiero roztwór zagęszcza się i zakwasza w celu wytrącania kwaśnego molibdenianu amonowego.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że po wytrąceniu oczyszczonego kwaśnego molibdenianu amonowego i po przemyciu wodą, sól tę praży się najpierw bez dostępu powietrza a następnie przy dopływie powietrza w temperaturze 750°C a częściowo sublimujący przy tym MoO_3 wychwytuje się w chłodnicy powietrznej i zawraca do procesu, zaś pozostałość po prażeniu, stanowiąca produkt końcowy w postaci MoO_3 , poddaje się ewentualnie redukcji w celu uzyskania molibdenu metalicznego.

Dokonano jednej po

