



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.06.79 (P. 216442)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.81

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

Int. Cl³

C01G 39/00

C22B 34/34

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polski

Twórcy wynalazku: Tadeusz Wolski, Włodzimierz Kiszczak, Maria
Zelent, Marek Kos, Stanisław Polkowski

Uprawniony z patentu: Akademia Medyczna, Lublin (Polska)

**Sposób odzysku molibdenu w postaci kwasu molibdenowego
lub jego soli z odpadów**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku molibdenu w postaci kwasu molibdenowego lub jego soli z odpadów zwłaszcza powstających przy produkcji materiałów lampowych.

Jednym z podstawowych surowców służących do produkcji materiałów lampowych opartych na bazie metalicznego molibdenu jest trójtlenek molibdenu, który redukowany jest wodorem do metalicznego proszku molibdenowego. Proszek molibdenowy jest materiałem wyjściowym do otrzymywania sztab, drutów, prętów, elektrod itp.

W trakcie opisanych operacji technologicznych powstają różnorodne odpady zawierające cenny molibden w postaci metalicznej lub jego związków. Odpady te w większości nie są wykorzystywane i stanowią uciążliwy niejednokrotnie materiał na terenie zakładów produkcyjnych.

Jednym z niezagospodarowanych odpadów jest stopiony azotem sodowy zawierający molibdenian sodu w ilości 10—30%. Powstaje on w trakcie obróbki technologicznej drutów, prętów, sztab lub innych wyrobów z metalicznego molibdenu w procesie tak zwanego „zaostarzania”, polegającego na rozpuszczaniu metalicznego molibdenu w stopionym azotynie sodowym.

Innymi odpadami powstającymi w trakcie produkcji materiałów lampowych są szlamy spod szlifierek, odpady z elektropolerowania, spieki molibdenowo-krzemionkowe, odpady z czyszczenia i piaskowania łódek, odpady ze wstępnego i koń-

2

cowego spiekania sztab oraz odpady metalicznego molibdenu w postaci wyrobów takich jak druty, pręty, sztaby, folie. Odpady powyższe zawierają znaczne ilości molibdenu wahające się w granicach od 10 do 30%, a odpady z gotowych wyrobów i niektóre inne zawierają prawie czysty molibden.

W literaturze monograficznej i patentowej opisano różne metody otrzymywania trójtlenku molibdenu, kwasu molibdenowego lub jego soli, natomiast brak jest opracowań opisujących metody odzysku molibdenu z odpadów powstających przy produkcji materiałów lampowych produkowanych na bazie metalicznego molibdenu.

Ze wspomnianych, znanych metod otrzymywania trójtlenku molibdenu należy wymienić podany sposób w opisie patentowym PRL nr 37 122 dotyczący otrzymywania trójtlenku molibdenu z molibdenitu, polegający na prażeniu rudy molibdenowej z piaskiem w temperaturze 600—700°C, przy dozowanym dopływie powietrza.

Opis patentowy PRL nr 40 039 podający metodę otrzymywania tlenku molibdenu z rudy molibdenitowej zawierającej znaczne ilości krzemionki polega również na prażeniu rudy odpowiednio rozdrobnionej.

Otrzymywanie molibdenianu amonowego o wysokim stopniu czystości przedstawione w opisie patentowym PRL nr 54 639, polega na adsorpcji zanieczyszczeń w świeżo wytrąconej zawieszynie

produktów hydrolizy soli cyny. Odzysk molibdenu z niektórych odpadów na przykład ze zużytego katalizatora molibdenowo-kobaltowego po hydrorafinacji olejów opisany został w patencie PRL nr 65 929 i polega na chlorowaniu zużytego katalizatora strumieniem gazowego chloru i par chłorku siarki w podwyższonej temperaturze. Pro-
wodzi to do powstania tlenochłorku molibdenu, który jako lotny odsublimumuje.

Znany jest również odzysk molibdenu z odpadowych roztworów powstających przy produkcji trójtlenku molibdenu, oraz trawienia drutów molibdenowych, co opisano w patencie PRL nr 80 856. Metoda polega na utrzymywaniu ścisłego przedziału pH roztworów odpadowych w trakcie wytrącania molibdenianu amonu lub kwasu molibdenowego.

Istota sposobu według wynalazku polega na wykorzystaniu odpadowego stopu azotynu sodowego zawierającego molibdenian sodowy jako środowiska reakcji dla innych odpadów, zwłaszcza powstających w trakcie produkcji materiałów lampowych na bazie metalicznego molibdenu.

Według wynalazku, wymieniony stop azotynu sodowego miesza się z innymi odpadami powstającymi w trakcie produkcji i obróbki materiałów lampowych zawierających molibden metaliczny lub molibden i jego związki, korzystnie w procesie mielenia w młynach lub mieszania w mieszalnikach przy czym w przypadku stosowania odpadów zawierających wodę, jak na przykład szlamy spod szlifierek i odpady z elektropolerowania, po uprzednim wysuszeniu.

W trakcie operacji mieszania lub mielenia uzupełnia się skład mieszaniny odpadów krystalicznym azotynem sodowym w taki sposób, aby proporcja azotynu sodowego do metalicznego molibdenu w mieszaninie wynosiła minimum 3:1 części wagowych. Tak przygotowaną mieszaninę przenosi się do reaktora z materiału żaroodpornego, w którym miejscowo zainicjowuje się reakcję azotynu sodowego z metalicznym molibdenem poprzez dodanie inicjatora reakcji składającego się, korzystnie z odpadowego proszku molibdenowego zmieszanego z azotynem sodowym w proporcji 1:2, w którym zanurza się rozżarzony odpadowy drut lub pręt molibdenowy. Zapoczątkowana reakcja przebiega w dalszym ciągu w sposób samorzutny i natychmiastowy.

Dalsze postępowanie w sposobie według wynalazku polega na rozdrobnieniu uzyskanej mieszaniny poreakcyjnej i ługowaniu jej gorącą wodą, przesączeniu jej od zanieczyszczeń mechanicznych i części nierozpuszczalnych, a następnie zadaniu otrzymanego przesączu roztworem rozpuszczalnej soli metalu ziem alkalicznych, korzystnie wapnia lub baru w ilości potrzebnej do całkowitego strącania odpowiedniego molibdenu. Uzyskany osad odsącza się, przemywa wodą, po czym przerabia znanymi metodami na kwas molibdenowy lub jego sole. W przypadku, gdy przeróbkę otrzymanego molibdenianu metalu ziem alkalicznych prowadzi się do kwasu molibdenowego, wówczas ługi poreakcyjne zwraca się do reakcji wytrącania

następnej porcji molibdenianu metalu ziem alkalicznych.

Sposób według wynalazku jest prosty w wykonaniu, a realizacja jego może odbywać się przy użyciu typowej i dostępnej aparatury produkcyjnej. Opisana metoda pozwala na odzysk cennego metalu o szerokim zastosowaniu z różnych odpadów produkcyjnych w jednym cyklu technologicznym.

Przykład. Do młyna kulowego o pojemności 10 dm³ wsypano odpady produkcyjne powstające przy produkcji materiałów lampowych na bazie molibdenu w następujących proporcjach: odpadowy azotyn sodu — 5 części wagowych, wysuszony odpad z elektropolerowania — 3 części wagowe, odpad z czyszczenia i piaskowania łódek — 1 część wagowa, spiek molibdenowo-krzemionkowy — 1 część wagowa. Do mieszaniny tej dodano 5 części wagowych krystalicznego azotynu sodowego. Całość suszono przez okres 1 godziny. Z uzyskanej mieszaniny odważono 1 kg i przeniesiono do tygla żaroodpornego o pojemności 1 dm³. Na powierzchnię wsadu dodano inicjator reakcji w ilości 50 g składający się ze zmieszanego odpadu z czyszczenia łódek z krystalicznym azotynem sodowym w proporcji wagowej 1:2. Rozżarzony pręt molibdenowy zanurzone w inicjatorze, który w natychmiastowy sposób zaczął reagować z azotynem sodowym, a wydzielające się ciepło reakcji spowodowało zapalenie inicjatora. Wydzielające się znaczne ilości ciepła spowodowały topienie mieszaniny odpadów oraz reakcję w całej masie zawartości tygla. Uzyskany stop po ostudzeniu rozpuszczono w gorącej wodzie w ilości 5 dm³, a następnie całość przefiltrowano. Części stałe odrzucono jako bezużyteczny odpad, a klarowny roztwór przeniesiono do reaktora szklanego o pojemności 15 dm³. Przy uruchomionym miesządle wkraplano do reaktora 10% roztwór chlorku wapnia do czasu całkowitego strącenia osadu molibdenianu wapnia. Po wyłączeniu miesządła i opadnięciu osadu ługi poreakcyjne zdekantowano i ponownie 2-krotnie przemyto ciepłą wodą destylowaną przez dekantację a następnie odfiltrowano przemywając osad gorącą wodą do uzyskania zaniku jonów barowych. Otrzymany osad wysuszono w temp. 110°C i zważono. Uzyskano 565 g produktu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku molibdenu, w postaci kwasu molibdenowego lub jego soli z odpadów, zwłaszcza powstających przy produkcji materiałów lampowych, **znamienny tym**, że azotyn sodowy w postaci odpadu zawierającego domieszki molibdenianu sodu, miesza się z innymi, w razie potrzeby uprzednio wysuszonymi, odpadami zawierającymi metaliczny molibden lub jego połączenia, zwłaszcza powstającymi przy produkcji materiałów lampowych i następnie do mieszaniny dodaje się krystaliczny azotyn sodowy w takiej ilości, aby stosunek wagowy azotynu sodowego do metalicznego molibdenu wynosił minimum 3:1 części wagowych, po czym mieszaninę stapia się w reaktorze z materiału żaroodpornego, stosując inicjator reakcji, a następnie uzyskany stop ługuje się go-

racą wodą, sączy, przesącz zadaje się roztworem rozpuszczalnej soli metalu ziem alkalicznych, a otrzymany molibdenian odfiltruje się i suszy lub przerabia na kwas molibdenowy, lub inne jego sole znanymi metodami, przy czym w przypadku otrzymywania kwasu, przesącz zawraca się do ponownej reakcji wytrącania odpowiedniego molibdenianu metalu ziem alkalicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator reakcji stosuje się korzystnie, mieszaninę odpowiedniego proszku molibdenowego, z azotynem sodowym, zmieszanym w proporcjach 1:2.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalne sole metali ziem alkalicznych stosuje się, korzystnie sole wapnia lub baru.