



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232649
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁵
C 01 G 39/00

(22) Prihlášené 24 10 83
(21) (PV 7786-83)

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 15 12 86

(75)
Autor vynálezu

LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing., NÁDVORNÍK ROBERT ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén

1

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén, vhodných na izoláciu molybdénu od sprievodných kovov. Amoniakálne alebo alkalické výluhy pripravené z dezaktivovaných katalyzátorov alebo adsorbentov alebo iných tuhých látok obsahujúcich molybdén a iný sprievodný kov sa v prvom stupni prídavkom minerálnej kyseliny, s výhodou kyseliny dusičnej, upravujú na hodnotu pH rovnú 4,5 až 6. Po separácii vylúčených hydroxidov sprievodných kovov sa kvapalná fáza nechá ďalej reagovať s amoniakom tak, aby pH roztoku bolo v rozmedzí hodnot 9 až 11. V druhom stupni sa reakčná zmes nechá reagovať s takým množstvom minerálnej kyseliny, aby hodnota pH bola v rozmedzí 0,5 až 1,5.

Vynález je možné využiť v poľnohospodárstve, hutníctve, keramickom priemysle ap.

Vynález sa týka spôsobu prípravy kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén, vhodných na izoláciu molybdénu od sprievodných kovov.

Molybdén patrí k tým živinám, ktoré majú veľký význam pre harmonický vývin rastlín. V rastlinnom tele zastáva Mo minimálne dve funkcie:

1. je nevyhnutný pre syntézu proteínov,
2. je potrebný na symbiolické viazanie dusíku v leguminózach.

Ovplyvňuje činnosť enzýmov xanthinoxidázy, aldehydoxidázy, nitrátoreduktázy a nitrogeinázy. Popri iných stopových prvkoch ako sú bór, zinok, meď, pozitívne vplyva na koloidné chemické vlastnosti protoplazmy, reguluje celkový vodný režim rastliny a jej odolnosť voči suchu.

V prítomnosti molybdénu sa zlepšuje využitie dusíka a urýchľuje sa syntéza bielkovín a vitamínov. Molybdén tiež priaznivo pôsobí na pomer organického a anorganického fosforu v listoch rastlín, čím sa zlepšuje celkové využitie fosforu rastlinami.

V pôde sa molybdén vyskytuje spravidla v štyroch formách:

- a) ako zložka minerálov, ktorá je pre rastlinu neresorbovateľná,
- b) ako molybdénový anión viazaný v íle, ktorého resorbovateľnosť je funkciou pH pôdy,
- c) v organických látkach,
- d) vo veľmi nízkych množstvách vo vodo-rozpustnej forme.

V pôdach sa molybdén vyskytuje v množstvách priemerne 0,5 — 3,5 ppm.

Typickými symptómami nedostatku molybdénu vo výžive rastlín sú žltohnedé sfarbenie listov, a nekróza, deformácia listových častí, spomalené kvitnutie a tvorba semien. K rastlinám citlivým na molybdén možno zaradiť hrach, krmný bôb, fazuľu, karfiol, chmel, repu a i. V poslednom období sa aplikácia molybdénu rozšírila aj vo vinohradníctve, napriek tomu, že sa tu nejedná o priamy nedostatok molybdénu v pôde, ale o sekundárnu deficienciu vyvolanú spravidla vysokými dávkami dusíkatých hnojív.

Na korigovanie porúch vo výžive rastlín vyvolaných deficienciou molybdénu sa obvykle používa molybdén amónny, prípadne sodný, v dávke 2 až 4 kg molybdénu na hektár (raz za 3 až 4 roky). Na mimokoreňovú aplikáciu sa používajú najčastejšie 0,01 až 0,05% vodné roztoky molybdénanu amónneho v množstve 500 až 700 litrov roztoku na hektár a na predsejbové ošetrovanie osiva 0,05 až 0,1% roztoky tejto soli v množstve 8 až 10 litrov roztoku na 1 q osiva. Použitie molybdénanov vo forme čistých a technických solí na výživu a liečenie rastlín je síce z agrochemického hľadiska výhodné, avšak uvedené látky sú pomerne drahé a často i nedostupné v požadovaných množstvách.

V priemyselnej praxi vzniká rad odpadov obsahujúcich molybdén, ktoré sú však obvykle bez ďalšieho chemického spracovania

málo vhodné na hnojenie molybdénom. Perspektívou surovínou tohto druhu sú deaktivované katalyzátory obsahujúce molybdén, molybdén a kobalt, prípadne molybdén a nikel zo spracovaniaropy, dusíkatní a pod.

Teraz sa zistilo, že kyslé roztoky alebo suspenzie obsahujúce molybdén, vhodné na izoláciu molybdénu od sprievodných kovov, je možné pripraviť spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že amoniakálne alebo alkalické výluhy pripravené z deaktivovaných katalyzátorov alebo adsorbentov alebo iných tuhých látok obsahujúcich molybdén a iný sprievodný kov sa v prvom stupni prídavkom minerálnej kyseliny, s výhodou kyseliny dusičnej, upraví na hodnotu pH rovnú 4,5 až 6 a po separácii vylúčených hydroxidov sprievodných kovov sa ďalej kvapalná fáza nechá reagovať s čpavkom tak, aby pH roztoku bolo v rozmedzí hodnôt 9 až 11 a v druhom stupni sa reakčná zmes nechá reagovať s takým množstvom minerálnej kyseliny, s výhodou kyseliny dusičnej, aby hodnota pH bola v rozmedzí 0,5 až 1,5, s výhodou 0,8.

Sprievodným kovom môže byť kobalt a/alebo nikel.

Zistilo sa tiež, že úpravou pH amoniakálnych alebo alkalických výluhov obsahujúcich popri molybdéne aj iné kovy, je možné v udávanom rozmedzí pH 4,5 až 6 vyzrážať príslušné hydroxidy kovov a tým ich oddeliť od molybdénu. Po oddelení zrazeniny vylúčených hydroxidov sprievodných kovov je potrebné zvýšiť koncentráciu amónnych solí v reakčnej zmesi amoniakalizáciou na pH = 9 až 11 a následne znížiť pH na hodnotu 0,5 až 1,5, čo sú nevyhnutnými podmienkami izolácie molybdénu vo forme molybdatofosforečnanu amónneho.

Výhodou spôsobu izolácie molybdénu podľa vynálezu je, že umožňuje selektívne oddeliť molybdén od prímiesi kovov, čo má význam z aspektu použitia molybdénu vo výžive rastlín, ale aj pre hutníctvo, keramiky priemysel a pod. Ďalšou výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že umožňuje z druhotných surovín získavať kovy vo vysokej čistote.

Spôsobom podľa vynálezu je možné selektívne oddeliť molybdén od kobaltu, molybdén od niklu a podobne.

Príklad

Na izoláciu molybdénu od kobaltu sa použil amoniakálny výluh molybdén-kobaltového deaktivovaného katalyzátora o zložení:

- 2,1 hmotnostných dielov Mo,
- 0,142 hmotnostných dielov Co.

K 100 hmotnostným dielom výluhu uvedeného zloženia sa pridávala po častiach konc.

65% kyselina dusičná (tým sa vytvárala zrazenina) do hodnoty $\text{pH} = 5$. Vyzrážaný $\text{Co}(\text{OH})_2$ sa oddelil filtráciou od molybdénu v roztoku. Odfiltrovaný $\text{Co}(\text{OH})_2$ sa premyl 250 hmotnostnými dielmi vody, vysušil pri 105°C do konštantnej hmotnosti.

Získalo sa 0,2 hmotnostných dielov $\text{Co}(\text{OH})_2$, čo zodpovedá 89% výťažku Co.

Ku získanému roztoku molybdénu zbave-

ného podstatnej časti Co sa pridalo také množstvo čpavkovej vody (25 % NH_3), aby $\text{pH} = 9,5$.

Koncentrovanou kyselinou dusičnou 65% sa pH roztoku upravilo na $\text{pH} = 0,08$ a molybdén sa izoloval vo forme žltej zrazeniny molybdátosforečnanu amónneho po predchádzajúcom pridaní kyseliny fosforečnej (54 % P_2O_5).

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy kyslých roztokov alebo suspenzií obsahujúcich molybdén, vhodných na izoláciu molybdénu od sprievodných kovov, vyznačujúci sa tým, že amoniakálne alebo alkalické výluhy pripravené z deaktivovaných katalyzátorov alebo adsorbentov alebo iných tuhých látok obsahujúcich molybdén a iný sprievodný kov sa v prvom stupni prídavkom minerálnej kyseliny, s výhodou kyseliny dusičnej, upravujú na hodnotu pH rovnú 4,5 až 6 a po separácii

vylúčených hydroxidov sprievodných kovov sa ďalej kvapalná fáza nechá reagovať s amoniakom tak, aby pH roztoku bolo v rozmedzí hodnôt 9 až 11 a v druhom stupni sa reakčná zmes nechá reagovať s takým množstvom minerálnej kyseliny, s výhodou kyseliny dusičnej, aby hodnota pH bola v rozmedzí 0,5 až 1,5, s výhodou 0,8.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sprievodným kovom je kobalt a/alebo nikel.