



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232648
(11) (B1)

(22) Prihlášené 24 10 83
(21) (PV 7785-83)

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 15 12 86

(51) Int. Cl.³
C 01 G 39/00

(73)

Autor vynálezu

LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing., NÁDVORNÍK ROBERT ing. CSc.,
NIGROVIČOVÁ VALÉRIA prom. chem., KOTVAS FRANTIŠEK ing. CSc.,
VÁŽNY EMIL, PÁLKA JÁN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby kvapalného koncentráту molybdénu

1

2

Vynález sa týka spôsobu výroby kvapalného koncentráту molybdénu z dezaktivovaných molybdén alebo molybdén a kobalt alebo molybdén a iný kov obsahujúcich katalyzátorov alebo adsorbentov alebo iných látok. V jednom až desiatich cykloch, s výhodou vo dvoch až štyroch cykloch sa šaržovitým alebo protiprúdny kontinúálnym spôsobom nechá reagovať každý hmotnostný diel molybdénu obsiahnutý v dezaktivovanom katalyzátore alebo adsorbente alebo inej molybdén obsahujúcej látke s 1,25 až 12,9 hmotnostnými dielmi amoniaku alebo hydroxidu draselného alebo hydroxidu sodného vo forme ich vodných roztokov pri teplote 20 až 80 °C.

Vynález sa týka spôsobu výroby kvapalného koncentráta molybdénu z dezaktivovaných molybdén obsahujúcich katalyzátorov alebo iných molybdén obsahujúcich látok vodným roztokom amoniaku a/alebo alkalického hydroxidu.

Molybdén patrí k tým základným mikroelementom, ktoré sú nevyhnutné pre harmonický vývin určitých druhov kultúr.

Výskumy ukázali, že molybdén je kľúčovou zložkou enzýmov nitrogeinázy a nitrátoreduktázy. Zvýšená požiadavka na molybdén u väčšiny kultúr rastúcich na pôdach s vyšším obsahom dusičnanov sa vysvetľuje práve prítomnosťou tejto mikroživiny v nitrátoreduktáze, ktorá riadi asimiláciu dusičnanov. Vo funkcii stimulátora a katalyzátora sa molybdén zúčastňuje tvorby proteínov, podporuje činnosť nitrogeinázy a proces fixácie vzdušného dusíka a jeho transformácie na NH_3 . Molybdén sa nielenže zúčastňuje procesu fixácie atmosférického dusíka, ale priamo ovplyvňuje fyzikálno chemické zloženie a aktivitu buniek baktérií *Azobacter Chroococcum* a *Clostridium butyricum*.

V prítomnosti molybdénu sa zvyšuje rýchlosť procesu fixácie N 6—7 násobne, čo má veľký význam predovšetkým pri pestovaní bôbovitých rastlín. U leguminóz sa molybdén koncentruje v hluzách koreňov, v ktorých žijú symbioticky baktérie *Azobacter* viažúce ročne 40—50 kg N zo vzduchu. V procese fixácie dusíka môže byť molybdén čiastočne substituovaný vanádom.

Citlivosť kultúr na molybdén je rozdielna. Medzi kultúry citlivé na molybdén je možné zaradiť hrach, kŕmny bôb, ďatelinu, šalát, karfiól, chmeľ, vinnú révu, cukrovú repu a pod.

Typickými vizuálnymi symptómami deficiencie molybdénu sú nekrotické škvrny na listoch, ktoré poukazujú na zníženú asimiláciu dusíka. Symptómy deficiencie Mo môžu byť niekedy aj výslednicou nevyváženého pomeru medzi dusíkom a molybdénom, napríklad pri vysokých dávkach dusíka. Poruchy vo výžive rastlín spôsobené nedostatkom molybdénu sa najčastejšie korigujú kuratívными zásahmi, aplikáciou vodných roztokov molybdénu sodného alebo amónneho do pôdy alebo na list.

Menej častá je aplikácia vodonerozpustných zlúčenín molybdénu, kyslíčnka molybdénového, sírnika molybdénového, prípadne minerálov alebo dezaktivovaných katalyzátorov obsahujúcich tieto zlúčeniny.

Spôsoby prípravy molybdénových koncentrátov a prípravky sú predmetom čs. AO č. 213 814, AO 213 813, AO 199 324, AO 210 821, AO 210 820, AO 213 066 a AO 214 215. Použitie molybdénu amónneho je vzhľadom na jeho vysokú cenu a importný charakter v poľnohospodárskej praxi obmedzené.

Teraz sa zistilo, že kvapalný koncentrát molybdénu rovnocenný používaným roztokom je možné vyrobiť z dezaktivačných molybdén alebo molybdén a kobalt alebo mo-

lybdén a iný kov obsahujúcich katalyzátorov alebo adsorbentov alebo iných látok spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa v jednom až desiatich cykloch, s výhodou vo dvoch až štyroch cykloch, šaržovitým alebo protiprúdny kontinúálnym spôsobom nechá reagovať každý hmotnostný diel molybdénu obsiahnutý v dezaktivovanom katalyzátore alebo adsorbente alebo inej molybdén obsahujúcej látke s 1,25 a, 12,9 hmotnostnými dielmi, s výhodou s 2,5 až 10,65 hmotnostnými dielmi amoniaku alebo hydroxidu draselného alebo hydroxidu sodného pri teplote 20 až 80 °C, s výhodou pri teplote 20 až 50 °C a číry produkt sa po separácii izoluje sedimentáciou, filtráciou alebo odstredením.

Zistilo sa tiež, že je možné na reakciu použiť vodný roztok amoniaku o koncentrácii 2,5 až 20 % hmotnosti NH_3 alebo hydroxidu draselného o koncentrácii 2,5 až 50 % hmotnosti KOH alebo hydroxidu sodného o koncentrácii 2,5 až 40 % hmotnosti NaOH.

Vyluhovaním molybdén obsahujúcich dezaktivovaných katalyzátorov alebo adsorbentov, prípadne iných molybdén obsahujúcich látok amoniakom alebo hydroxidom sodným alebo hydroxidom draselným sa molybdén, prítomný spravidla ako MoO_3 , izoluje vo forme príslušných vodorozpustných molybdénanov amónnych, draselných, resp. sodných.

Taktiež sa zistilo, že kým pri jednocyklovej extrakcii sa maximálny výťažok molybdénu v roztoku, pri voľbe optimálnych reakčných podmienok, pohybuje v rozmedzí 40 až 71 %, pri viaccyklovej extrakcii je možné dosiahnuť výťažok až 98 % — v závislosti od počtu cyklov, teploty a koncentrácie zásadito reagujúcej látky. Ďalej sa zistilo, že výťažok je nepriamo úmerný koncentrácii zásady a priamo úmerný reakčnej teplote, čo zrejme súvisí s rozpustnosťou vznikajúcich zlúčenín molybdénu.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je predovšetkým to, že umožňuje získať kvapalný koncentrát molybdénu, ktorý je rovnocennou náhradou používaným roztokom molybdénanu amónneho a sodného, využitím menej hodnotných ďalej nepoužiteľných odpadov (z petrochémie, dusíkární a pod.).

Ďalšia výhoda spočíva v tom, že v prípade spracovania molybdénových katalyzátorov obsahujúcich aj kobalt čpavkovou vodou sa získa koncentrát, obohatený o ďalší stopový prvok, ktorý sa zo systému vyluhuje vo forme vodorozpustného amokomplexu.

Nasledujúce príklady ilustrujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do reakčného kotla opatreného spätným chladičom a miešadlom sa predložilo 207,77 hmotn. dielov zriedenej čpavkovej vody o

koncentracii 10 % NH_3 a za stáleho miešania sa zadávkovalo 100 hmotn. dielov granulovaného dezaktivovaného katalyzátora obsahujúceho molybdén a kobalt o zložení 8,47 % Mo a 2,96 % Co. Reakčná zmes sa 1 hod. miešala pri teplote 28 °C. Po oddelení tuhého podielu sa získalo 198,8 hmotn. dielov filtrátu o zložení: 2,1 hmotn. dielov Mo a 0,142 hmotn. dielov Co, čo zodpovedá výťažku 49,3 % hmotnosti Mo a 9,5 % hmotnosti Co.

Príklad 2

Postupom ako v príklade 1 sa k 50 hmotn. dielom dezaktivovaného katalyzátora s obsahom Mo a Co, o rovnakom zložení ako v príklade 1, pridalo 207,77 hmotn. dielov zriedenej čpavkovej vody o koncentracii 5 % NH_3 . Reakčná zmes sa 1 hod. miešala pri teplote 26 °C. Po oddelení tuhého podielu sa získalo 200,0 hmotn. dielov filtrátu o zložení: 1,43 % hmotnosti Mo a 0,033 % hmotnosti Co, čo zodpovedá výťažku 67,5 % hmotnosti Mo a 4,5 % hmotnosti Co.

Príklad 3

Postupom ako v príklade 1 sa k 50 hmotn. dielom dezaktivovaného katalyzátora s obsahom 8,47 % hmotnosti Mo a 2,96 % hmotnosti Co zadávkovalo 207,77 hmotn. dielov čpavkovej vody o koncentracii 5 % NH_3 . Získaná reakčná zmes sa 1 hodinu miešala pri teplote 80 °C. Po uplynutí reakčnej doby a odfiltrovaní tuhého zvyšku sa získalo 198 hmotn. dielov filtrátu o zložení: 1,5 % hmotnosti Mo a 0,03 % hmotnosti Co, čo zodpovedá výťažku 70,1 % hmotnosti Mo a 4,0 % hmotnosti Co.

Príklad 4

Postupom ako v príklade 1 sa k 50 hmotn. dielom granulovaného dezaktivovaného Mo—Co katalyzátora o zložení 8,47 % hmotnosti Mo a 2,96 % hmotnosti Co pridalo 247,56 % hmotnosti 10% vodného roztoku KOH. Takto pripravená reakčná zmes sa 1 hodinu miešala pri 25 °C. Po uplynutí reakčnej doby sa vyextrahovaný tuhý zvyšok odfiltroval a získalo sa 240,32 hmotn. dielov filtrátu o zložení: 1,26 % hmotn. Mo, čo predstavuje výťažok 71,5 % hmotnosti Mo.

Príklad 5

Do zariadenia ako v príklade 1 sa predložilo v prvom cykle 207,77 hmotn. dielov vodného roztoku amoniaku o koncentracii 5 % hmotnosti a 50 hmotnosti dielov dezaktivovaného Mo—Co katalyzátora o zložení 8,47 percenta hmotnosti Mo a 2,96 % hmotnosti Co. Reakčná zmes sa 1 hodinu miešala pri teplote 23 °C. Po uplynutí reakčnej doby sa číra kvapalná fáza oddelila a k tuhému zvyšku sa v druhom cykle pridalo rovnaké

množstvo vodného roztoku amoniaku o rovnakej koncentrácii, reakčná zmes sa miešala pri teplote 24 °C a opäť sa oddelila číra kvapalná fáza od tuhého zvyšku. Tento postup sa opakoval ešte 2 ×, teda extrakcia sa vykonala celkom v 4 cykloch, celková čistá reakčná doba bola 4 hodiny pri priemernnej teplote 24 °C. Celkom sa získalo 827,66 hmotn. dielov čírej kvapalnej fázy o priemernom zložení 0,41 % hmotnosti Mo a 0,015 % hmotnosti Co.

Hmotnostné zloženie čírej kvapalnej fázy v jednotlivých cykloch bolo toto:

- I. cyklus 0,91 % Mo; 0,02 % Co
- II. cyklus 0,45 % Mo; 0,025 % Co
- III. cyklus 0,16 % Mo; 0,01 % Co
- IV. cyklus 0,12 % Mo; 0,006 % Co.

Celkový výťažok bol 80,13 % Mo a 8,4 % Co.

Príklad 6

Postup, použité reakčné zložky a počet cyklov bol rovnaký ako v príklade 5 s tým rozdielom, že sa extrakcia robila pri teplote 80 °C. Celkom sa získalo 839,33 hmotn. dielov čírej kvapalnej fázy o priemernom zložení 0,495 % hmotnosti Mo a 0,0022 % hmotnosti Co.

Hmotnostné zloženie čírej kvapalnej fázy v jednotlivých cykloch bol tento:

- I. cyklus 1,65 % Mo; 0,0085 % Co
- II. cyklus 0,28 % Mo; 0,0007 % Co
- III. cyklus 0,072 % Mo;
- IV. cyklus 0,060 % Mo;

Celkový výťažok bol 98,1 % Mo a 1,25 % Co.

Príklad 7

Postup a počet cyklov ako v príklade 5. Do prvého cyklu sa predložilo 103,88 hmotn. dielov vodného roztoku amoniaku o koncentrácii 10 % NH_3 a nadávkovalo sa 50 hmotn. dielov granulovaného dezaktivovaného Mo—Co katalyzátora o hmotnostnom zložení 8,47 % Mo a 2,96 % Co. Reakčná zmes sa v prvom cykle miešala po dobu 1 hod. pri teplote 23 °C, po uplynutí reakčnej doby sa oddelila číra kvapalná fáza. K tuhému zvyšku sa v každom cykle zadávkovalo rovnaké množstvo čpavkovej vody o rovnakej koncentrácii. Celková čistá doba extrakcie bola 4 hod. a získalo sa celkom 424,56 hmotn. dielov čírej kvapalnej fázy o priemernom hmotnostnom zložení 0,82 % Mo a 0,041 % Co.

Hmotnostné zloženie čírej kvapalnej fázy v jednotlivých cykloch bolo toto:

- I. cyklus 1,89 % Mo; 0,085 % Co
- II. cyklus 0,92 % Mo; 0,046 % Co

III. cyklus 0,42 % Mo; 0,024 % Co
 IV. cyklus 0,21 % Mo; 0,015 % Co.

Celkový výťažok bol: 82,2 % Mo a 11,8 % Co.

Príklad 8

Postup, počet cyklov, koncentrácia vodného roztoku amoniaku a zloženie deaktivovaného Mo—Co katalyzátora ako v príkla-

de 7. Predložilo sa 210,49 hmotn. dielov vodného roztoku amoniaku o koncentrácii 10 % NH_3 , do ktorého sa nadávkovalo 100 hmotn. dielov mletého deaktivovaného Mo—Co katalyzátora o priemernej zrnitosti $315 \mu\text{m}$. Po extrakcii v štyroch cykloch pri teplote 80°C sa získalo celkom 844,95 hmotn. dielov čírej kvapalnej fázy o priemernom hmotnostnom zložení 0,92 % Mo (obsah Co sa nestanovil). Celkový hmotnostný výťažok Mo bol 91,8 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby kvapalného koncentrátku molybdénu z deaktivovaných molybdén alebo molybdén a kobalt alebo molybdén a iný kov obsahujúcich katalyzátorov alebo adsorbentov alebo iných látok vyznačujúci sa tým, že sa v jednom až desiatich cykloch, s výhodou vo dvoch až štyroch cykloch, šaržovitým alebo protiprúdny kontinuálnym spôsobom nechá reagovať každý hmotnostný diel molybdénu obsiahnutý v deaktivovanom katalyzátore alebo absorbente alebo inej molybdén obsahujúcej látke s 1,25 až 12,9 hmotnostnými dielmi, s výhodou s 2,5 až 10,65 hmotnostnými dielmi amoniaku alebo hydroxidu draselného alebo hydroxidu

sodného pri teplote 20 až 80°C , s výhodou pri teplote 20 až 50°C a číry produkt sa po separácii izoluje.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa použije vodný roztok amoniaku o koncentrácii 2,5 až 20 % hmotnosti, s výhodou 5 až 10 % hmotnosti NH_3 .

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa použije vodný roztok hydroxidu draselného o koncentrácii 2,5 až 50 % hmotnosti, s výhodou 5 až 20 % hmotnosti KOH .

4. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa použije vodný roztok hydroxidu sodného o koncentrácii 2,5 až 40 % hmotnosti, s výhodou 5 až 20 % hmotnosti NaOH .