

Molibdén-tartalmú ipari hulladék anyag feldolgozása tiszta molibdén kinyerése

Máté Csilla¹, Dr. Kékesi Tamás²

¹Doktorandusz hallgató, ²Egyetemi tanár

^{1,2}Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Tanszék

BEVEZETÉS

Napjainkban egyre fontosabb szempont a gyártás során keletkező hulladékok, mint másodlagos nyersanyagok újrafeldolgozása és a nagy tisztaságú fémek előállítása. A speciális tisztaságot különösen az elektronikai felhasználások igénylik, de egyéb alkalmazási területen is fokozatosan emelkedik a tisztaság iránti igény.

A molibdén és volfrám primer, és szekunder nyersanyagok feldolgozására egyre elterjedtebbé váltak a hidrometallurgiai eljárások. Különösen fontos ez a módszer, ha az anyag oldat, vagy oldatból származó iszap formájában áll rendelkezésre. Ez a helyzet Magyarországon is a volfrám spirál gyártásánál [1] alkalmazott molibdén maghuzal kioldásából származó másodnyersanyagok esetében is..

A korábbi ammónium-paramolibdenát - ammónium-paravolframát oldatokkal végzett anioncserés elválasztási kísérletek alátámasztották, hogy a volfrám megkötése és a molibdén kinyerése laboratóriumi körülmények között kivitelezhető.

Kutatásaink során a General Electric hajdúböszörményi gyárából származó másodlagos nyersanyag, a MoO_3 hidrát oldhatóságát, és molibdén tartalmának kinyerését vizsgáltuk. A savas maghuzal kioldásból származó iszap molibdén tartalma legkedvezőbben sósavval oldható ki, amit kis mennyiségű volfrám és néhány század ppm-nyi egyéb szennyező is kísér (pl. kobalt, mangán, kadmium). Az anioncserés elválasztási kísérleteket 4M, 5M és 6M HCl koncentrációt alkalmazva végeztük.

1. A MOLIBDÉN ÉS OXIDJAI

1.1. Kémia

A molibdén átmeneti fém, a periódusos rendszer VI. B csoportjának második eleme. Rendkívüli tulajdonsága, hogy erős komplexképző, a bivalens állapottól a hexavalens oxidációs állapotig előfordulhat, koordinációs száma 4 és 8 között változik. Könnyen képez vegyületeket.

A molibdén(VI) leggyakoribb vegyülete a MoO_3 [2], amely lúgos közegben könnyen, savas közegben hő hatására oldódik, de szerves oldószerben és vízben oldhatatlan [3]. Az alkalikus közegben feloldott MoO_3 -ot megsavanyítva molibdén-trioxid dihidrát képződik, mely hevítés hatására monohidráttá alakul.[4]. A köznyelvben ún. molibdenkének nevezett kolloid oldatok a molibdén(VI) vagy MoO_3 vizes vagy savas szuszpenziójának redukálása során (pl. Sn^{II} , SO_2 , H_2S) keletkeznek [5]. Oxidot és hidroxidot is tartalmaznak. Jellemzőjük, hogy vízben és alkoholban könnyen oldódnak [6].

1.2. A molibdén-trioxid keletkezése és felhasználása

Az iparilag keletkező molibdén-trioxid egy része molibdenit (MoS_2) pörkölésekor, illetve más illóanyagot tartalmazó molibdén vegyület oxidációja során, másik része a

világítástechnikában a volfrámspirál gyártásához szükséges molibdén maghuzal kioldása során keletkezik.

Az izzólámpa gyártásához szükséges volfrámszálat spirálozó gép segítségével tekerik fel a molibdén magra. A spirál tovább alakításához vagy izzólámpában történő alkalmazásához viszont a maghuzal eltávolítására van szükség. Az eljárás során kénsavval és salétromsavval oldják ki a maghuzalt, majd a kioldást követően kapott oldatot desztillálják. A kénsavat regenerálás és újrafelhasználás céljából visszavezetik, a visszamaradó molibdén-trioxid hidrát iszapot mossák, szűrik, majd gyűjtik.

A molibdén alkalmazási területe igen sokoldalú: kitűnő acél és öntöttvas ötvöző, magas hőmérsékleten használt eszközök alapanyaga (pl. üvegolvasztó kemencék elektródja). A molibdén tulajdonságai nagy tisztaság esetén jobbak, nagyobb a hőállósága, szilárdsága és jobb a hővezetőképessége, így széles körben alkalmazzák az elektronikai eszköz gyártó iparban félvezető eszközök és csatlakozók anyagaként, a világítástechnikában támasztórudak, huzalvágó eszközök és fűtőelemek, valamint üvegipari rostok komponenseként [7].

2. LABORATÓRIUMI KÍSÉRLETEK

A GE Hungary Zrt. hajdúböszörményi gyárából kapott világítástechnikai hulladékanyagként keletkező molibdén-trioxid hidrát pontos összetétele nem volt ismeretes, ezért volt szükség az összetétel mellett az oldhatóságot is megvizsgálni.

A nyersanyag pontos összetételének azonosítására 100 ppm és 2000 ppm molibdén nyersanyagot oldottam fel 6M HCl-ben és 2M NaOH-ban. Az oldatok elemzését atomabszorpciós spektrométerrel (AAS) végeztem, referenciaként pedig az ózdi Furol Kft. induktív csatolású plazmaspektroszkópiával (ICP) is megvizsgálta. A molibdén-trioxid hidrát molibdén és néhány szennyezőjének tartalmát az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat
A MoO₃-hidrát összetétele

AAS									
6M HCl	Mo	W	Cr	Fe	Hg	Mn	Cd	Ni	Zn
Oldat, mg/L	224,800	14,890	0,002	0,198	0,001	0	0	0,012	0,065
Nyersa.%	74,933	4,963	0,001	0,066	0	0	0	0,004	0,022
Nyersa.ppm		49633,333	6,667	660,000	3,333	0	0	40,000	216,667
2M NaOH									
Oldat, mg/L	168,560	16,230	0,002	0,078	0	0	0	0,002	0,039
Nyersa.%	56,187	5,410	0,001	0,026	0	0	0	0,001	0,013
Nyersa.ppm		54100,000	5,333	260,000	0	0	0	6,667	130,000
ICP									
6M HCl	Mo	W	Cr	Fe	Hg	Mn	Cd	Ni	Zn
Oldat, mg/L	235,100	17,120	0,007	0,256	0,001	0	0	0,017	0,085
Nyersa.%	78,367	5,707	0,002	0,085	0	0	0	0,006	0,028
Nyersa.ppm		57066,667	23,333	853,333	3,333	0	0	56,667	283,333
2M NaOH									
Oldat, mg/L	186,940	18,230	0,008	0,087	0	0	0	0,010	0,046
Nyersa.%	62,313	6,077	0,003	0,029	0	0	0	0,003	0,015
Nyersa.ppm		60766,667	26,667	290,000	0	0	0	33,333	153,333

Látható, hogy a nyersanyag a nagy molibdén tartalom mellett gyakorlatilag csak a volfrámot tartalmazza jelentős szennyezőként, a benne található többi elem mennyisége elhanyagolható, így a vizsgálatok és az anioncserés elválasztások elvégzésekor nem kell számítanunk egyéb szennyező által okozott zavaró tényezőre.

2.1. Kioldási vizsgálatok és a nyersanyagból oldott volfrám mennyiségének csökkentése

Az anioncserés elválasztási kísérletek előtt szükség volt kioldási vizsgálatok elvégzésére a megfelelő oldószer és oldási körülmény megtalálása miatt.

Ennek során 5g molibdén-trioxidot oldottam azonos intenzitású keverés és hőmérséklet mellett különböző mennyiségű 6 mólos sósavban, nátrium-kloridban, kénsavban és 2M és 1M nátrium-hidroxidban.

A MoO_3 legkevesebb 120 cm^3 6M HCl-ben oldódott maradéktalanul és hűlés közben nem keletkezett csapadék, míg 1M NaOH esetében az 5 g nyersanyag 70 cm^3 lúgban oldódott. A MoO_3 -hidrát viszont nem oldódott fel $<120 \text{ ml}$ HCl-ban, 6M NaCl-ban és kénsavban.

Az elválasztások elvégzését megelőzően $\sim 2000 \text{ ppm}$ Mo-tartalmú molibdén-trioxidot oldottam 6M HCl-ben, majd 5 ill. 4M-ra hígítottam. A hígítások következtében bekövetkező volfrám csapadék leszűrésével próbáltam az oldatban levő W tartalmat csökkenteni, a minták W tartalmát a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat

A hígítás során bekövetkező W-tartalom változás

	Oldattérfogat, cm^3	Konc., ppm	Oldott volfrám tömege, g
6M törzsoldat	147	153,2	0,0383
5 M szűrés után	160	121,7	0,0357798
4M szűrés után	176	92,4	0,033264

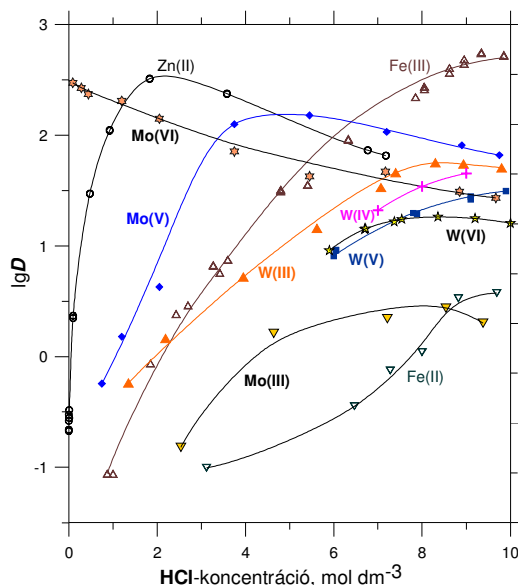
A táblázatban megfigyelhető, hogy az oldat hígításával és szűrésével a W koncentráció nem csökken jelentősen, tehát a Mo-W elválasztás legkedvezőbb és legeredményesebb módszere még mindig az anioncserés elválasztás.

2.2. Elválasztási kísérletek

A molibdén és a volfrám ionjai hatos, ötös és hármias oxidációs állapotukban is képesek negatív töltésű kloro-komplex ionokat képezni. A molibdén és a volfrám oxidációs állapotainak és kloridos komplex ionjainak stabilitási feltételeit spektrofotometriai és anioncserés megoszlási eredmények is bizonyítják [8]. A komplex ionok képződése és az így kialakuló anioncserés megoszlás erősen függ a kloridionok koncentrációjától mindkét vizsgált fém esetében. Az ioncserélő gyanta egységnyi térfogatában és a vele érintkező oldat egységnyi térfogatában egyensúlyban található fémtömegek viszonyát jelentő megoszlási hányados (D) értékét a sósav-koncentráció függvényében leíró görbék, valamint a redukálószerként használható vas és cink hasonló függvényeit már korábban pontosan meghatározták [9] a lehetséges oxidációs állapotokra vonatkozóan. A Mo és W megoszlási függvényei és a különböző oxidációs fokozatainak redukáló közegei láthatók az 1. ábrán. Ezen függvények elengedhetetlenül szükségesek a Mo – W elválasztás tervezéséhez

A nem teljes tartományokat átfogó megoszlási görbék is jelzik, hogy a volfrám nem marad oldatban 6 mol dm^{-3} alatti HCl koncentrációk használatakor, hacsak nem sikerül azt a W(III) fokozatig redukálni. A redukcióra a korábbi vizsgálatok alapján a megfelelő reagens a vaspor, mivel a redukció során az oldatban stabilizálódó Fe(II) nem kötődik meg a gyantaágyban. Ezzel a módszerrel a volfrám megkötése és a molibdén közvetlen eluálása megoldható, ami a molibdén tisztítását szolgálja.

Az anioncserés elválasztási kísérletekhez ~ 2000ppm molibdént tartalmazó ~ 250 cm³ 4M, 5M és 6M koncentrációjú sósavas oldatokat készítettem, amelyeket Varion AP típusú erős bázisú kvaternér ammin típusú anioncserélő gyantával 25 cm magasságban töltött anioncserélő oszlopra vittem fel, és különböző oldatokkal átöblítve kaptam a Mo tartalmú eluátumokat.



1. ábra A molibdén-volfrám elválasztásnál szerepet játszó anioncserés egyensúlyi megoszlási függvények [9].

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. Anioncserés elválasztási kísérletek

Az eljárás hatékonyságát az eluens oldatból rendszeresen gyűjtött minták analitikai eredményei alapján szerkesztett elúciós diagramok szemléltetik.

A numerikus feldolgozást ANEL (ANalitikai korrekció - ELválasztási jellemzők) Excel alapú számítógépes programmal végeztem [10]. A feldolgozó program input felületének egy részletét a 2. ábra mutatja.

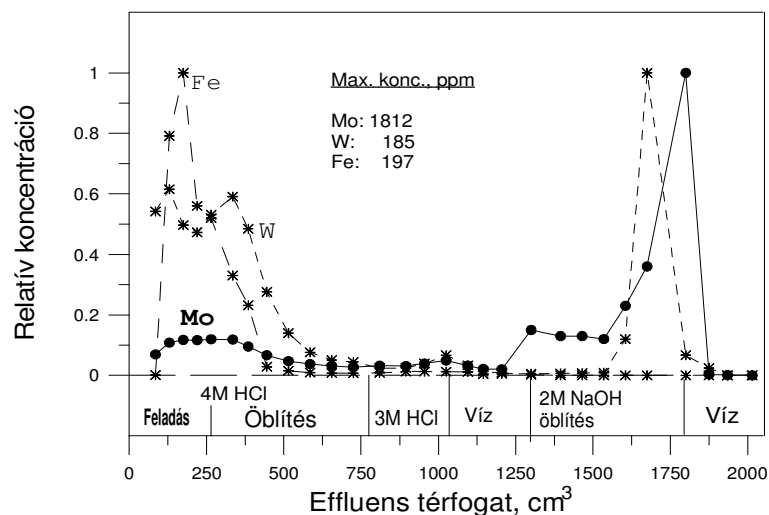
ANEL (Analytical Data Correction - Elution Results Processing) INPUT Sheet														
Test:	MoW-4M		Max. number of data lines: 100 (Pull down Row #111 if needed).											
Element:	Mo		First: --> Set max. window width and select Me in the "Acid" sheet!											
Samples/STD:	1		--> Fill or paste (with Ctrl+B) data in framed & white areas!											
Std.conc.:	1		Delete only these areas! (after archiving input data)											
Std.acid conc.(M):	0		Next: --> check "Corr" and go to "Corr-OUT"											
Analysed samples			##### <---Interpolating formulae - Copy and adjust!											
Check: "Acid" sheet!		Acid conc.	Effl. Vol.	Analysed Concentrations (LS-direct)						Intensity Table (for c ---> 0) Msg.				
Me	S.No.	ID	Dil.	(M)	STDi		Sample		STDf		Intensities (cps) - best w/			
					wl(1)	wl(2)	wl(1)	wl(2)	wl(1)	wl(2)	Sample	Std.	Blank	/ OK
Mo	1	a1	1	4	85	1	567,077	1						OK
Mo	2	a2	1	4	130	1	966,308	1						OK
Mo	3	a3	1	4	175	1	964,769	1						OK
Mo	4	a4	1	4	220	1	945,538	1						OK

2. ábra. Az ANEL feldolgozó szoftver adatbeviteli felületének részlete.

A programban opcionális lehetőségként szerepel a folyadékáramlásnak a mintavétellel járó zavaraiából eredő koncentrációingadozások matematikai simítása a közismert futó-

átlagok módszerével. Ennek során azonban a szélső értékek pontjainál a rendszer automatikusan letiltja a simító operátor hatását.

Az analitikai eredmények alapján megszerkesztettem a vizsgálatok elúciós görbéit. A 3. ábra a ~2000 ppm mennyiségű molibdént tartalmazó 4M sósavoldattal végzett elválasztási kísérlet elúciós görbéit mutatja.

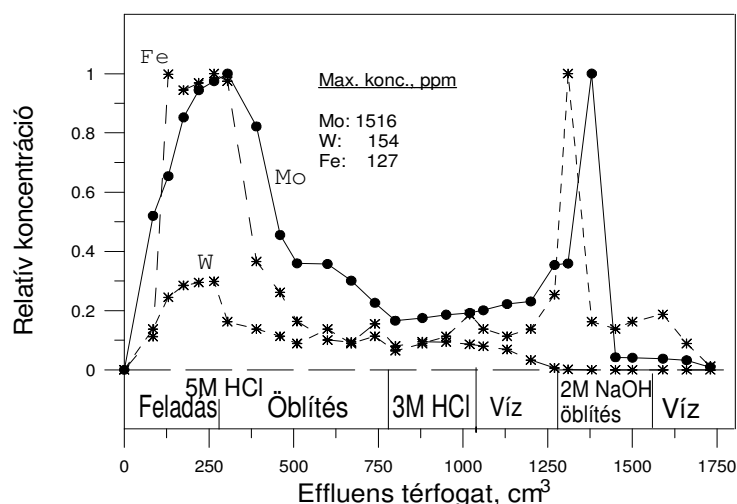


3. ábra. 4M HCl koncentrációban végzett Mo-W elválasztás elúciós görbéi.

Elválasztási eljárás: **Feladás** – 4M HCl + Mo,W, Red.szer; **Öblítés** - 4M HCl; **Öblítés** víz; Kiegészítő (kondicionáló) művelet: **Öblítés** – 2M NaOH, víz

Látható, hogy a volfrámot nem sikerült megkötni maradéktalanul, mivel a mintafelvitel és a 4M HCl öblítés során nagymértékben távozott az oszlopról. A korábbi tapasztalatokkal ellentétben a molibdén nem került az eluátumba a feladást követően, így ebben a sósav koncentrációban a molibdén megfelelő kihozatala és a volfrám megkötnése nem valósítható meg kellő mértékben.

Az 5M HCl koncentráció esetében a helyzet kedvezőbb (4. ábra).



4. ábra. 5M HCl koncentrációban végzett Mo-W elválasztás elúciós görbéi.

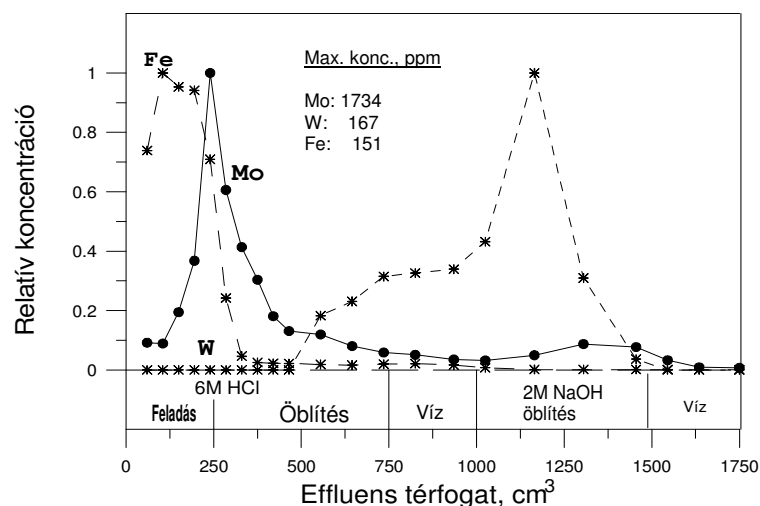
Elválasztási eljárás: **Feladás** – 5M HCl + Mo,W, Red.szer; **Öblítés** - 5M HCl; **Öblítés** víz; Kiegészítő (kondicionáló) művelet: **Öblítés** – 2M NaOH, víz

A molibdén és a vas már a felvitelt követően az eluátumba került, azonban a volfrám is mutat némi csúcsot, itt sem sikerült tökéletesen megkötni a gyantaágyban, viszont a

kondicionáló művelet során teljesen kinyerhető az oszlopból a molibdén és a vassal együtt.

A 6M sósav koncentráció esetében tapasztalható a legkedvezőbb körülmény. Az elválasztás elúciós diagramjait a 5. ábra szemlélteti. Megfigyelhető, hogy a molibdén és a vas nagy része a feladást követő 6M HCl koncentrációjú öblítő fázisban eltávozott az oszlopból, a lúgos öblítésig mindkét elem eluálható volt. A volfrám a NaOH-os utókezelésig a gyantaágyban megkötődött.

Tehát a kísérletek elúciós diagramjaiban megfigyelhető, hogy anioncserés eljárással a másodlagos nyersanyagban levő molibdén és volfrám könnyen elválasztható egymástól.



5. ábra. 6M HCl koncentrációban végzett Mo-W elválasztás elúciós görbéi.

Elválasztási eljárás: **Feladás** – 6M HCl + Mo,W, Red.szer; **Öblítés** - 6M HCl; **Öblítés** víz;
Kiegészítő (kondicionáló) művelet: **Öblítés** – 2M NaOH, víz

A molibdén és vas csúcsok egybeesése azt mutatja, hogy a redukció és az ioncserés eljárások eredményeképpen az eredeti volfrámszennyező helyett az eluátumban a vas(II) található. Egy következő lépésben ez a vasszennyező - a két elem eltérő tulajdonságai miatt - eltávolítható, ezáltal tiszta molibdén-oldat nyerhető. Ekkor már csak arra az oldatrészre van szükség, amelyben a kéri elem csúcsa található. A legegyszerűbb megoldás az oldat 4M HCl koncentráció alá való hígítása, ahol a molibdén már csapadékot képez. Egy másik alkalmazható eljárás lehet a Fe(III)-ra és Mo(VI)-ra történő oxidáció (levegővel vagy hidrogén-peroxiddal), majd az oldat ~3M HCl koncentrációra történő hígítását követő újabb anioncserés elválasztás. A vas közvetlen elúciója és a molibdén megkötődése megvalósítható, majd a Mo(VI) NaOH-os öblítést követően kinyerhető az oszlopból. Ezután a tiszta molibdén-oldat bepárlása következtében tiszta molibdén-vegyület kapható, vagy elektrolízissel tiszta Mo-fém nyerhető.

3.2. Az elválasztások minősítése

A kihozatali eredmények alapján kiszámítható a gyűjtött Mo-oldatrészbe került szennyező elemek mennyisége, illetve a molibdén mennyiségéhez viszonyított arányuk.

Az anioncserés elválasztási eljárások optimalizálása során a kísérletekből származó elúciós görbék numerikus integrálása alapján kifejezhető a vizsgált szennyezőre (W) vonatkozó tisztítási arányszám (T_W):

$$T_i = \Sigma m_i / \Sigma m_w / m_i / m_w = c_{i,o} / c_{w,o} \cdot \int_{V_s}^{V_f} c_w dV / \int_{V_s}^{V_f} c_i dV, \quad (1)$$

valamint az alapfémre (Mo) vonatkozó kihozatali index (η_{Mo}):

$$\eta_w = 100 \% / \Sigma m_w \cdot \int_{V_s}^{V_f} c_w dV, \quad (2)$$

ahol V_k és V_v a tisztított eluens gyűjtését jelölő kezdeti és végső folyadék térfogatok. A tisztítandó molibdén és a volfrámszennyező feladott mennyisége Σm_{Mo} , illetve Σm_w . A tisztított oldatrészben összegyűjtött mennyiségek (m_{Mo} és m_w) az elúciós görbék alakjától és az eluens gyűjtés intervallumától függenek.

3. táblázat
A kísérleti Mo-W elválasztások minőségi jellemzői

Oldat töménysége	k_k	k_v	η_{Mo} , (%)	Eltávolítási index, T_i	
				W	Fe
4M HCl	2	2	32,1	42,6	30,8
5M HCl	2	2	33,5	44,7	32,6
6M HCl	2	2	67,4	78,9	53,6

k_k és k_v – az eluens gyűjtési paraméterek az alapfém határkoncentrációi kifejezésében

A legjobb eredményeket a 6M HCl 2000 ppm molibdén-trioxidot tartalmazó oldat esetében kaptuk. A kapott eluens a feladott oldathoz viszonyítva ~79-szer tisztább lett, miközben a feladott molibdén 67 %-át sikerült meggyűjteni benne.

ÖSSZEFOGLALÁS

A világitástechnikában keletkező molibdén-trioxid hidrát másodlagos nyersanyag nagy tisztaságú molibdén előállításához előnyös tulajdonságokkal és összetétellel rendelkezik.

A molibdén nyersanyag összetételének elemzése megállapította, hogy az anyagban a nagy molibdén tartalom mellett csak a volfrám tekinthető jelentős szennyezőnek, a többi elem mennyisége elhanyagolható.

Az oldhatóság vizsgálata során biztosítottuk, hogy az anioncsere tervezéséhez legelőnyösebb oldószer, a 6 M koncentrációjú sósav.

Az oldott volfrám kicsapása vizes hígítással és szűréssel nem hoz szembetűnő eredményt. Az anioncsérés elválasztás elúciós diagramjai bizonyították, hogy a legelőnyösebb elválasztási körülményt a megfelelően redukált, 6M HCl oldattal érjük el. A kisebb sósavtartalmú (4-5M HCl) oldatokban a volfrám még erősebben redukálva sem képes teljes mértékben megkötődni a gyantaágyban.

A tisztítási és a kihozatali paraméterek is kedvező eredményeket mutattak 6M HCl esetében. A feladott oldat ~79-szer tisztább, és a feladott molibdén 67 %-át sikerült összegyűjteni. A 4M és 5M HCl oldatok esetében mind a tisztítási fok, mind a gyűjtött molibdén mennyisége jóval kisebb.

Irodalomjegyzék

- [1] Northcott, L.: Metallurgy of the rare metals, Molybdenum, Butterworths Sci. Publ. London, 1956.
- [2] A. Sutlov: International Molybdenum Encyclopedia (1778-1978) III. A.S Internet.publishing, 1980., p.96.
- [3] G. Bauer : Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd ed., vol. 2, Academic Press, New York 1965, p. 1412.
- [4] F.A. Schroder, J. Scherle, Z. Naturforsch: Inorganic Chemistry, Organic Chemistry 28B (1973) 46
- [5] N.N. Greenwood, A. Earnshaw: Az elemek kémiája III., 2. kiadás, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest, 2004. p. 1377-1379.
- [6] V.K. Rudenko, Soviet Journal of Coordinated Chemistry (eng. transl.) **5** (1979) 231.
- [7] <http://www.exportmetals.com/products.asp?smallclassid=35>
- [8] Kékesi, T., Torok, I.T., Isshiki, M.: Anion exchange of chromium, molybdenum and tungsten species of various oxidation states , providing the basis for separation and purification in HCl solutions, Hydrometallurgy, 77 (2005) 81-88.
- [9] Kékesi, T., Isshiki, M.: Anion Exchange for the Ultra-High Purification of Transition Metals, Erzmetall, **56**, 2, (2003) 59-67.
- [10] Kékesi, T.: Kombinált anioncserés elválasztások Sósavas oldatokban ultra-nagy tisztaságú átmenetifémek előállítására, Miskolci Egyetem Habilitációs Füzetei, 2004.