



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255678

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 04 05 86.

(21) PV 3208-86.P

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 15 12 88

(51) Int. Cl.⁴

C 22 B 11/04

(75)

Autor vynálezu

SÚLOVSKÝ JURAJ ing., KVAPIL JIŘÍ ing. DrSc., TURNOV,
MÁNEK BRĚTISLAV ing., KOBEROVY

(54) Způsob rozkladu fosforečnanových skel

Způsob rozkladu fosforečnanových skel, obsahujících ionty stříbra, vhodný ke zpětnému získávání stříbra z odpadů těchto skel, vzniklého při jejich opracování a obvykle znečištěných olejovitými a pryskyřičnými látkami, je poměrně jednoduchý a levný, přičemž izolace stříbra z rozkladných produktů je snadno proveditelná, a to tak, že na sklo se působí látkou, obsahující halogenidové ionty X^- rozpustnou ve vodě, případně fosforečnanem boritým BPO_4 a dále kyselinou fosforečnou H_3PO_4 nebo sírovou H_2SO_4 a vodou H_2O v molárním, resp. iontovém poměru $(X^- + BPO_4) : Ag^+ = 5 \pm 4,8$, $(H_2SO_4 + H_3PO_4) : PO_3^{3-} = 3 \pm 2,5$, $(H_2SO_4 + H_3PO_4) : H_2O = 2 \pm 1,95$, kde Ag^+ a PO_3^{3-} označuje obsah iontů stříbrných a fosforečnanových v rozkládaném skle.

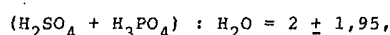
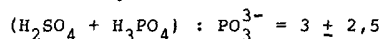
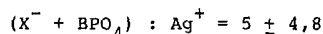
Vynález se týká způsobu rozkladu fosforečnanových skel s obsahem stříbra, vhodného ke zpětnému získávání stříbra z odpadů skla.

Fosforečnanová respektive metafosfátová skla s obsahem iontů stříbrných Ag^+ mají významné použití v dožimětrii iontujícího záření. Jejich chemická stálost je však poněkud nižší než stálost obvyklých skel silikátových.

Při úmyslném rozkladu uvedených skel, respektive jejich odpadů, prováděném za účelem získání stříbra, mohou však rozkladné produkty rozpuštěné v použitém činidlo i ulpívající na povrchu skla silně zpomalovat rozkladné reakce. Leptání v samotné koncentrované kyselině sírové nebo fosforečné, za určitých okolností vhodné pro čištění povrchu větších kusů skla, je pro jemný odpad zpravidla nevhodné již proto, že bývá doprovázeno jeho slepováním.

Leptání ve vodných a zejména roztavených alkalických hydroxidech má opět za následek tvorbu jemného stříbra, které ulpívá na povrchu rozkládaného skla a na nečistotách, které toto sklo zpravidla provázejí. Také spotřeba alkalického hydroxidu nutného k úplnému rozložení skla je vysoká, protože při zvýšeném poměru obsahu fosforečnanových iontů k iontům hydroxylovým v roztoku se rozklad skla zastavuje.

Uvedené nedostatky a obtíže odstraňuje způsob rozkladu fosforečnanových skel obsahujících stříbrné ionty podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na sklo se působí látkou obsahující halogenidové ionty X^- rozpustnou ve vodě, případně fosforečnanem boritým BPO_4 , a dále kyselinou fosforečnou H_3PO_4 nebo sírovou H_2SO_4 a vodou v molárním, respektive iontovém poměru



kde Ag^+ a PO_3^{3-} označuje obsah iontů stříbrných a fosforečnanových v rozkládaném skle.

Uvedené poměry platí pro fosforečnanová skla s obvyklým obsahem fosforečnanu stříbrného AgPO_3 , tj. v molárním rozmezí 2 až 10 %. Nad tento rozsah by bylo třeba přidavek BPO_4 vztahovat k obsahu iontů PO_3^{3-} ve skle.

Fosforečnan boritý a/nebo chlorid stříbrný vznikající při uvedeném relativně nízkém obsahu vody rozpouštěním skla v kyselině fosforečné nebo sírové obalují částice ještě nerozloženého skla a zabraňují tak jeho slepování. Proto může rozklad probíhat i za pokojové teploty.

Pokud sklo obsahuje borité ionty, vzniká fosforečnan boritý rozkladem skla, a proto přidavek této látky nebo halogenidových iontů může být zcela nízký k zamezení slepování částic skla na počátku rozkladu. Doba a teplota rozkladu závisí na velikosti částic skla a koncentraci kyseliny fosforečné.

Způsob podle vynálezu lze velmi jednoduše a levně rozložit zbytky fosforečnanových skel s obsahem stříbra, přičemž izolace stříbra z rozkladných produktů je rovněž snadno proveditelná.

P ř í k l a d 1

Odpad, obsahující 90 % skla o molární složení 47 % fosforečnanu hlinitého $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, 23 % KPO_3 , 25 % fosforečnanu stříbrného AgPO_3 a o zrnitosti pod 0,3 mm, a dále 10 % minerálního oleje a látek pryskyřičné povahy, byl rozkládán za použití stejného hmotnostního množství 85 % kyseliny fosforečné. Pokud nebyla vzniklá směs intenzívně míchána, docházelo k odmísení

skla na dně rozkládané nádoby, kde se její částice slepily v pevnou, prakticky nerozložitelnou vrstvu. K stejnému výsledku se došlo i při použití odpadu, který byl předem extrahován benzinem.

Naproti tomu, jestliže byl podle vynálezu spolu s kyselinou fosforečnou přidán chlorid sodný v množství odpovídajícím 3 % hmotnosti použitého množství odpadu, nedocházelo k odmísení skla z reakční směsi ani 48 hodinách. Reakční směs byla poté zředěna 5 obj. díly vody a po usazení chloridu stříbrného AgCl a dalších nerozpustných zbytků byl čirý roztok odlit. Usazenina byla na filtru promyta 10% roztokem amoniaku a ze vzniklého amokomplexu stříbra, obsahujícího rovněž chloridové ionty, byl po přidavku kyseliny dusičné HNO_3 vysrážen čistý chlorid stříbrný. Jeho výtěžek odpovídal 97 % stříbra, obsaženého ve výchozím odpadu skla. Podobného výsledku bylo dosaženo, když chlorid sodný byl zaměněn za dvojnásobný hmotnostní přírůstek fosforečnanu boritého BPO_4 .

P ř í k l a d 2

176 g rozemletého odpadu skla o molárním složení 28 % fosforečnanu lithného LiPO_3 , 50 % fosforečnanu hlinitého $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, 4,4 % fosforečnanu stříbrného AgPO_3 a 17,6 % oxidu boritého B_2O_3 byl rozkládán za použití čtyřnásobného hmotnostního množství 60 % kyseliny sírové H_2SO_4 . Po smísení kyseliny a skelného odpadu pravidelně docházelo k nežádoucímu slepování částic odpadu, které v praxi omezovalo zpracování větších šarží odpadu, protože je nebylo možno v celém objemu rychle promísat.

Slepování bylo výraznější při vyšší koncentraci kyseliny, při nižší koncentraci trval rozklad neúměrně dlouhou dobu. V případě, že podle vynálezu byl odpad ještě před smísením s kyselinou sírovou dokonale promísen s 3 g fosforečnanu boritého BPO_4 , k slepování nedocházelo a po 24 h zahřívání na 45°C byl rozklad skla ukončen. Po zředění vodou na čtyřnásobný objem byl čirý roztok odlit a srážením jodidem sodným NaJ byl získán jodid stříbrný AgJ . Výtěžek jodidu stříbrného činil 98 % teoretického množství.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob rozkladu fosforečnanových skel, obsahujících stříbrné ionty, vyznačený tím, že na sklo se působí látkou ve vodě rozpustnou obsahující halogenidové ionty X^- a/nebo fosforečnanem boritým BPO_4 a dále kyselinou fosforečnou H_3PO_4 nebo sírovou H_2SO_4 a vodou H_2O v molárním, respektive iontovém poměru

$$(\text{X}^- + \text{BPO}_4) : \text{Ag}^+ = 5 \pm 4,8,$$

$$(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4) : \text{PO}_3^{3-} = 3 \pm 2,5 \text{ a}$$

$$(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4) : \text{H}_2\text{O} = 2 \pm 1,95,$$

kde Ag^+ označuje obsah iontů stříbrných a PO_3^{3-} obsah iontů fosforečnanových v rozkládaném skle.