



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201826  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 B 3/00

(22) Přihlášeno 12 10 78  
(21) (PV 6637-78)

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 02 83

(75)  
Autor vynálezu

BUMBÁLEK VÁCLAV ing., ČERMÁK KAREL ing., HORÁK VÁCLAV  
ing., PRAHA a ŘÍHA MIROSLAV, MNÍŠEK POD BRDY

(54) Způsob reextrakce antimonu, vizmutu a rtuti, popřípadě antimonu a rtuti, z organické fáze

Vynález se týká způsobu reextrakce antimonu, vizmutu a rtuti, popřípadě antimonu a rtuti, z organické fáze s obsahem tri-n-alkylfosfátu a získávání koncentrátů těchto kovů za současné regenerace reextrakčního činidla.

Je známo, že z chloridových vodných roztoků kovů antimonu, vizmutu, rtuti, arsenu, mědi, železa, hliníku, vápníku, hořčíku, barya, stroncia, sodíku, draslíku, amonného iontu a z roztoků směsí těchto kovů i za přítomnosti jiných aniontů, například síranových, lze za známých podmínek dosáhnout extrakcí převod iontů kovů antimonu, vizmutu, rtuti nebo rtuti + antimonu do organické fáze s obsahem tri-n-alkylfosfátu se selektivitou odpovídající hodnotám rozdělovacích koeficientů pro tyto kovy a dané prostředí. Tohoto způsobu lze rovněž s výhodou použít pro dělení antimonu od vizmutu nebo jako rafinační metody pro uvedené prvky. Je také známo, že reextrakce antimonu a vizmutu ze zmíněné organické fáze může být provedena do alkalického roztoku, například roztokem hydroxidu sodného a do neutrálního nebo slabě kyselého vodného roztoku obsahujícího oxidační činidlo. Pro reextrakci antimonu, vizmutu a rtuti lze dále použít známý způsob vytěsnění jiných méně ušlechtilým kovem z organické fáze. U všech těchto postupů

vzniká při reextrakci nejméně jedna pevná fáze, například objemné sraženiny produktů hydrolýzy antimonu a vizmutu nebo cementační srážky uvedených kovů a v organické fázi nerozpustný chlorid použitého méně ušlechtilého kovu. Na povrchu vznikajících pevných fází při reextrakci uvedenými postupy dochází k sorpci organické fáze, čehož důsledkem jsou jednak vysoké ztráty vratného organického činidla, jednak obtíže při dělení pevných a kapalných fází a při promývání produktů. Rovněž při sušení produktů hydrolýzy antimonu a vizmutu vznikají problémy s likvidací škodivých exhalátů a problémy korozní, neboť sorbované organické činidlo obsahuje chlorovodík. Kromě toho při reextrakci uvedených kovů podle zmíněných známých způsobů vznikají roztoky, které nelze pro reextrakci znovu použít, takže jejich likvidace představuje samostatný obtížný technicko-ekonomický problém.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob reextrakce antimonu, vizmutu a rtuti, popřípadě antimonu a rtuti, z organické fáze s obsahem tri-n-alkylfosfátu a získávání koncentrátů těchto kovů, jehož podstata podle vynálezu spočívá v tom, že se tyto kovy ze zmíněné organické fáze reextrahují do vodného roztoku s obsahem 0,001 až 2 M kyseliny chlorovodíkové a s 1 až 6,5 M chloridu

amonného/1, s výhodou s 0,75 M kyseliny chlorovodíkové a s 5,25 M chloridu amonného/1 a regenerace roztoku pro další reextrakci se provede srážením uvedených kovů vodným roztokem amoniaku o koncentraci v rozmezí 0,01 až 35 % hmot. do pH v rozmezí 2 až 11, s výhodou 4,5 až 9. Při jiném provedeném vynálezu se srážení uvedených kovů provede plynným amoniakem, popřípadě ve směsi s vodní parou nebo kapalným amoniakem, načež se pevná fáze oddělí. Rovněž podle vynálezu se srážení antimonového koncentrátu provádí za zvýšené teploty v rozmezí 60 až 120 °C, s výhodou v rozmezí teplot 70 až 100 °C.

Srážení koncentrátů kovů z roztoku po reextrakci je podle vynálezu výhodné provádět plynným nebo kapalným amoniakem za horka, nebo plynným amoniakem s obsahy jiných plynů, s výhodou ve směsi s vodní parou. Podle vynálezu je rovněž výhodné provádět srážení antimonového produktu za zvýšené teploty, přičemž vzniká produkt, jehož fyzikální vlastnosti, například měrná hmotnost větší než 3 kg/dm<sup>3</sup>, jsou výhodné pro dělení pevné a kapalné fáze; filtrační koláč vykazuje obsah chloru pod 5 % hmot. a vlhkost pod 30 % hmot. vody, což se dále výhodně projeví při sušení. Po ochlazení filtrátu vykristaluje chlorid amonný v množství, které odpovídá přesycení roztoku. Krystalický chlorid amonný lze získat dalším dělením pevné a kapalné fáze. Vhodná volba teploty ochlazení roztoku umožní získat po oddělení pevného chloridu amonného a úpravou acidity pomocí kyseliny chlorovodíkové vratný roztok pro reextrakci o požadované koncentraci chloridu amonného. Další nemalá výhoda posléze uvedené alternativy tkví v tom, že objem regenerovaného roztoku pro reextrakci nenarůstá, takže odpadá tíživá problematika odpadních vod v této operaci. Aplikace postupu podle vynálezu v souvislosti se známým zpracováním tetraedritových surovin nebo meziproduktů jejich tepelné úpravy chloridačním pražením vykazuje další významnou přednost v tom, že se v operaci reextrakce antimonu, vizmutu, popřípadě rtuti a výroby jejich koncentrátů získá chlorid amonný jako vratné chloridační činidlo. V případě zpracování meziproduktů úpravy tetraedritových surovin s obsahem antimonu, vizmutu, arzenu, mědi a rtuti získanými jinými způsoby než chloridačním pražením, lze přebytný chlorid amonný získat v krystalické formě.

#### Příklad 1

Z roztoku organické fáze (40 % tri-n-butylfosfát — dále jen TBF v lakovém benzínu) obsahující 40 g antimonu/dm<sup>3</sup> byl antimon reextrahován šesti-stupňovou reextrakcí s poměrem organická fáze ku vodné fázi — dále jen OF:VF = 2:1. Výťažnost reextrakce, která byla provedena do pH 4,5 reextrakčním roztokem 5,25 M chloridu amonného v 0,75 M kyseliny chlorovodíkové, byla 98,5 % hmot.

Z takto získané vodní fáze se srážením roztokem hydroxidu amonného o koncentraci 114 g amoniaku/dm<sup>3</sup> při teplotě 50 °C připravila antimonová sráž, která po filtraci obsahovala 61,37 % hmot. antimonu a 10,5 % hmot. chloru. Získaný filtrát obsahoval 5,54 M chloridu amonného a úpravou přidávkou kyseliny chlorovodíkové na koncentraci 0,75 M se získal vratný reextrakční roztok.

#### Příklad 2

Z roztoku organické fáze (40 % TBF v lakovém benzínu) s obsahem 6 g vizmutu/dm<sup>3</sup> se třístupňovou reextrakcí do roztoku 5,0 M chloridu amonného v 0,80 M kyseliny chlorovodíkové s poměrem fází OF:VF = 10:1 získal roztok vodní fáze s obsahem vizmutu odpovídající výtěžnosti reextrakce 99,1 % hmot. Dalším zpracováním, tj. srážením při teplotě 55 °C, pomocí roztoku amoniaku ve vodě o koncentraci 95,75 g amoniaku/dm<sup>3</sup> do pH 6,0 a oddělením pevné a kapalné fáze filtrací a po promytí filtračního koláče vodou se získal vizmutový koncentrát obsahující 67,2 % hmot. vizmutu. Filtrát obsahoval 4,3 M chloridu amonného a po úpravě kyselinou solnou a chloridem amonným na koncentraci použitého reextrakčního roztoku lze tento roztok použít na další reextrakci.

#### Příklad 3

Z roztoku organické fáze (40 % TBF v lakovém benzínu) s obsahem 38 g antimonu/dm<sup>3</sup> se reextrakcí ve čtyřech stupních do roztoku 5,25 M chloridu amonného v 0,75 M kyseliny chlorovodíkové a poměru fází OF:VF = 1,1:1 získal vodný roztok s obsahem antimonu s výtěžností 95,7 % hmot. Z 10 l tohoto roztoku se připravil antimonový koncentrát srážením plynným čpavkem za zvýšené teploty 80 °C a do pH 8,0. Po oddělení tuhé a kapalné fáze za horka a po promytí filtračního koláče vodou se získal antimonový koncentrát o hmotnosti 571 g s obsahem 73,39 % hmot. antimonu, 12,14 % hmot. vody. Po vychlazení filtrátu spojeného s promývacími vodami se získalo 568 g chloridu amonného, který má technologické použití jako chloridační činidlo a 10,95 l roztoku 5,4 M chloridu amonného, který po úpravě kyselinou solnou na koncentraci 0,75 M je použitelný k reextrakci.

#### Příklad 4

Z roztoku organické fáze (40 % TBF v lakovém benzínu) s obsahem 41,5 g antimonu/dm<sup>3</sup> se získal šestístupňovou reextrakcí s poměrem fází OF:VF = 1:1,5 za použití roztoku 5,3 M chloridu amonného v 0,7 M kyseliny chlorovodíkové jako reextrakčního činidla roztok s obsahem antimonu. Výťažnost reextrakce byla 98,7 % hmot. Z 15 l tohoto roztoku byl připraven antimonový koncentrát srážením kapalným čpavkem za zvýšené teploty 60 °C. Po oddělení pevné a kapalné fáze a promytí filtračního koláče vodou se získal antimonový koncentrát o hmotnosti 810 g a

složení 74,07 % hmot. antimonu a 14,1 % hmot. vody. Vychlazením filtrátu s promývací vodou na 25 °C a oddělením pevné a kapalné fáze byly získány 1594 g krystalického chloridu amonného s obsahem 9,1 % hmot. vody. Filtrát (13,8 l) o koncentraci 5,63 M chloridu amonného se upraví pomocí kyseliny chlorovodíkové (přídavek 940 ml) o koncentraci 442 g kyseliny chlorovodíkové/l. Touto úpravou vznikne roztok odpovídající reextrakčnímu roztoku.

#### Příklad 5

Roztok organické fáze (40 % TBF v lakovém benzínu) s obsahem 39,5 antimonu/l byl reextrahován roztokem 5,2 M chloridu amonného v 0,8 M kyseliny chlorovodíkové. Reextrakce byla provedena v pěti stupních, poměr fází 1:1. Výtěžnost reextrakce byla 98,7 % hmot. Ze vzniklého roztoku byl srážen antimonový koncentrát plynným čpavkem s obsahem vodní páry (20 % hmot. vody). Srážení bylo prováděno při teplotě 80 °C do pH 6,5. Poté byla teplota zvýšena na 103 °C a udržována 1 hodinu. Vzniklá sraženina byla filtrována a filtrační koláč promyt vodou. Získaný koncentrát obsahoval 81,0 % hmot. antimonu a 0,4 % hmot. chloru. Filtrát spojený s promývací vodou měl koncentraci 5,57 M

chloridu amonného. Přídavkem kyseliny solné a chloridu amonného se připraví vratný reextrakční roztok.

#### Příklad 6

Z roztoku organické fáze, který obsahoval 42 g antimonu/dm<sup>3</sup> a 2 g rtuti/dm<sup>3</sup> se pětistupňovou reextrakcí s poměrem fází OF: VF = 1:1 získal roztok vodní fáze s obsahem antimonu a rtuti, přičemž výtěžnost reextrakce antimonu byla 98,7 % hmot. a rtuti 97,9 % hmot. Pro reextrakci byl použit roztok 5,25 M chloridu amonného v 0,75 M kyseliny chlorovodíkové. Srážení antimonu a rtuti z roztoku získaného reextrakcí bylo provedeno za zvýšení teploty (60 °C) do pH 6,5 roztokem amoniaku ve vodě o koncentraci 67,6 g amoniaku/dm<sup>3</sup>. Po oddělení pevné a kapalné fáze a po promytí filtračního koláče se získal antimonový koncentrát s kovnatostí 69,85 % hmot. antimonu, 3,51 % hmot. rtuti s obsahem 3,20 % hmot. chloru. Filtrát se spojenou promývací vodou měl koncentraci 4,40 M chloridu amonného. Tento roztok se upravil přidáním kyseliny chlorovodíkové na koncentraci 0,75 M a chloridu amonného na koncentraci 5,25 M. Touto úpravou se získal vratný reextrakční roztok.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob reextrakce antimonu, vizmutu a rtuti, popřípadě antimonu a rtuti, z organické fáze s obsahem tri-n-alkylfosfátu a získávání koncentrátů těchto kovů, vyznačující se tím, že se tyto kovy ze zmíněné organické fáze reextrahují do vodného roztoku s obsahem 0,001 až 2 M kyseliny chlorovodíkové a s 1 až 6,5 M chloridu amonného/l, s výhodou s 0,75 M kyseliny chlorovodíkové a s 5,25 M chloridu amonného/l a regenerace roztoku pro další reextrakci se provede srážením uvedených kovů vodným roztokem amoniaku o kon-

- centraci v rozmezí 0,01 až 35 % hmot. do pH v rozmezí 2 až 11, s výhodou 4,5 až 9.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že srážení uvedených kovů se provede plynným amoniakem, popřípadě ve směsi s vodní parou, nebo kapalným amoniakem, načež se pevná fáze oddělí.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že srážení antimonového koncentráту se provádí za zvýšené teploty v rozmezí 60 až 120 °C, s výhodou v rozmezí teplot 70 až 100 °C.