



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134164

(51) Int. Cl.² C 22 B 19/22, C 22 B 17/04,
C 22 B 58/00

(21) Patentsøknad nr. 3195/73

(22) Inngitt 10.08.73

(23) Løpedag 10.08.73

(41) Alment tilgjengelig fra 12.02.74

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.05.76

(30) Prioritet begjært 11.08.72, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 22 39 591

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for gjenvinning av sink,
kadmium eller indium.

(71)(73) Søker/Patenthaver BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
509 Leverkusen, Bayerwerk,
DUISBURGER KUPFERHÜTTE,
Duisburg,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner REINHARD SCHLIEBS, Köln,
JOHANNES KASCHUBA, Leverkusen,
WILHELM ROEVER, Duisburg,
SIEGBERT SCHMIDT, Moers,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD utl. skrift nr. 1592432 (12n-9/00)

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for ekstraksjon av Zn, Cd og/eller In fra hydrometallurgiske saltoppløsninger, hvor det er mulig å separere Zn, Cd og/eller In selektivt i to ekstraksjonstrinn, ved å bruke fosfonsyrediester eller fosfinsyrediester i væske-væske-ekstraksjon.

Det finnes en mengde fremgangsmåter for å skille sink, kadmium og/eller indium fra oppløsninger, som f.eks. de som akkumuleres ved opparbeidelse av pyritt, eller metallholdige mellomprodukter og cementseringsprodukter som oppstår ved rensing av lutoppløsninger. Disse oppløsningene kan, i tillegg til Zn, Cd og/eller In inneholde f.eks. Fe, Cu, Mn, Co eller Ni, som skilles fra på forhånd ved sementering eller utfelling. Det er også kjent at kadmium kan felles fra oppløsninger av sinksalter ved sementering med sinkstøv, idet cementseringsproduktene som dannes, i tillegg til kadmium, inneholder større eller mindre mengder sink sammen med rester av andre metaller, som må fjernes ved hjelp av sinkstøv.

Det har også vært foreslått å separere sink og kadmium i form av sine klorkomplekser, som de danner lettere enn andre metaller, fra vandige kloridholdige oppløsninger ved ionebytting på sterkt basiske faste ionebyttere, fordi Zn og Cd danner stabile klorkompleksanioner ved kloridkonsentrasjoner på 1,5 - 2 molar. De fleste metaller krever meget høyere konsentrasjoner av klorid eller saltsyre før de danner kompleksjoner, eventuelt danner de knapt nok kompleksjoner med klorid, som f.eks. Ni, Cr og jordalkalimetaller. Det er også kjent at fosforsyreester, særlig tributylfosfat (TBP), kan anvendes til å ekstrahere Zn og Cd fra oppløsninger (jfr. tysk utlegningsskrift nr. 1.592.432).

Tysk utlegningsskrift nr. 2.136.557 beskriver en fremgangsmåte for behandling av kloridholdige ZnSO_4 -oppløsninger,

som skal være utgangsmaterialet for elektrolyse av sink, med tributylfosfat for å ekstrahere kloridionene som forstyrrer elektrolysen i form av ZnCl_2 .

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for gjenvinning av sink, kadmium eller indium, hvor en vandig oppløsning med pH i området 0 - 6, som inneholder ioner av ett eller flere av disse metaller, samt ioner av minst ett ikke-jernmetall til, i nærvær av klorioner ekstraheres med et organisk ekstraksjonsmiddel, hvoretter den resulterende organiske fase separeres fra vannfasen og metallet eller metallene som skal gjenvinnes, elueres fra den organiske fase, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at det som organisk ekstraksjonsmiddel anvendes en fosfonsyrediester med formelen



hvor R er en alifatisk rest, valgfritt substituert med en CN-, OH-, amin-, alkyleter- eller alkylmerkaptogruppe, en valgfritt substituert aromatisk eller aralifatisk rest, og hvor R', uavhengig av hverandre, er en valgfritt substituert alifatisk, aralifatisk eller aromatisk rest, eller en fosfinsyreester med formel



hvor hver R uavhengig av hverandre, er en alifatisk rest valgfritt substituert med en CN-, OH-, amin-, alkyleter- eller alkylmerkaptogruppe, en valgfritt substituert aromatisk eller aralifatisk rest, eller hvor de to R sammen danner en 4-, 5- eller 6-ring, og R' er en valgfritt substituert alifatisk, aralifatisk eller aromatisk rest.

Med overskudd av kloridioner menes her overskudd i forhold til den støkiometriske mengde som trenges for å binde all sink, kadmium og/eller indium fra den vandige oppløsning.

Vi har, noe overraskende, funnet at fosfonsyrediester og fosfinsyreester, til tross for at de virker på samme måte som fosforsyretrialkylester som ekstraksjonsmiddel for væske-væske-ekstraksjon, har meget større kapasitet for Zn, Cd og/eller In. F.eks. absorberer pentanfosfonsyredipentylester

24 g/l sink fra en vandig oppløsning som inneholder 27,5 g/l sink i form av kloridet og 150 g/l NaCl, og som har en pH-verdi på 2 og et blandingsforhold på 1 mellom begge faser, mens tributylfosfat under lignende betingelser ekstraherer 13 - 14 g/l sink. Fosfonsyreesteren ekstraherer 44 g/l sink fra en oppløsning som inneholder 60 g/l sink, og hvis øvrige sammensetning er som i eksemplet over.

Oppfinnelsen beskrives videre av de to vedlagte kurveark.

Fig. 1 viser sinkinnholdet i den vandige fasen mot sinkinnholdet i den organiske fasen, for pentanfosfonsyredipentylester (kurve 1) og tributylfosfat (kurve 2).

Fig. 2 viser sinkinnholdet i den vandige fasen mot sinkinnholdet i 1-okso-1-(2-etylheksyloksy)-fosfolin (kurve 3) og tributylfosfat (kurve 4).

En mer nøyaktig beskrivelse av kurvearkene følger. Fig. 1 viser likevektskurven for sink i vannfasen og i den organiske fasen som anvendes som ekstraksjonsmiddel, for henholdsvis pentanfosfonsyredipentylester (kurve 1) og tributylfosfat (kurve 2), under samme ekstraksjonsbetingelser, i begge tilfeller var den organiske fasen fortynnet med 10 vekt% petroleum. En oppløsning som inneholdt 100 g/l NaCl, med pH-verdi 2, ble brukt som utgangsmateriale. Temperaturen var 20°C. Ordinaten viser mengden sink (i g/l) i den organiske fasen, og abscissen mengden sink (i g/l i vannfasen. Kurvene viser meget tydelig at fosfonsyrediesteren har en meget høyere kapasitet som ekstraksjonsmiddel for sink i samsvar med oppfinnelsen. Kapasiteten for Cd og In øker også i noenlunde samme forhold.

Fig. 2 viser likevektskurvene for 1-okso-1-(2-etylheksyloksy)-fosfolin (kurve 3) og tributylfosfat (kurve 4). Den organiske fasen for kurve 3 ble brukt ufortynnet, for øvrig var forsøksbetingelsene (NaCl-konsentrasjon, pH-verdi og temperatur) som beskrevet for fig. 1.

Passende fosfonsyrediester og fosfonsyreester omfatter forbindelser som svarer til de generelle formler (I) og (II):





I formel (I) betyr hver R', som kan være like eller forskjellige, en lineær eller forgrenet, valgfritt substituert alifatisk, aralifatisk eller aromatisk rest. R betyr en lineær eller forgrenet alifatisk rest, valgfritt substituert med en cyano-, hydroksy-, valgfritt substituert amin-, alkyleter- eller alkylmerkaptogruppe, eller en valgfritt substituert aromatisk eller aralifatisk rest.

I formel (II) kan de to R-ene sammen danne en 4-, 5- eller 6-ring, som kan være mettet eller umettet. R-ene skal fortrinnsvis være alkyl eller substituert alkyl, som butyl, isobutyl, pentyl, isopentyl, heksyl, isodecyl, oktyl, benzyl, fenyl, cyanetyl, hydroksyetyl, aminopropyl eller etylheksyloksymetyl, eller de to R-ene kan være et fosfolin, sammen med fosforatomet. R' skal fortrinnsvis være alkyl eller substituert alkyl, som butyl, pentyl, isobutyl, isopentyl, kloretyl, oktyl eller metyl.

Følgende fosfonisyrediester og fosfinsyreester kan brukes i samsvar med foreliggende oppfinnelse, og er stilt opp som eksempler i tabell I.

T a b e l l I:

butanfosfonisyredibutylester
 butanfosfonisyrediisobutylester
 2-metylpropanfosfonisyredibutylester
 pentafosfonisyredipentylester
 2-metylbutanfosfonisyre-2-metylpropyldiester
 heksanfosfonisyredibutylester
 isodekanfosfonisyremetylbutylester
 oktanfosfonisyre-2-kloretyldiester
 benzylfosfonisyredibutylester
 benzenfosfonisyredibutylester
 cyanetanfosfonisyredibutylester
 2-hydroksyetanfosfonisyredioktylester
 3-aminopropanfosfonisyredibutylester
 2-etylheksyloksymetanfosfonisyredimetyler
 cyanetanfosfonisyrediisobutylester
 dibutylfosfinsyreoktylester

fenylmetylfosfinsyrebutylester
1-okso-1-(2-etylheksyloksy)-fosfolin.

Fremstilling av forbindelser som disse er i og for seg kjent. Passende fremstillingsmetoder finnes beskrevet i f.eks. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, 1964, bind XII/1. 1-okso-1-alkoksyfosfolinene kan fremstilles ved f.eks. å omsette de tilsvarende alkoholer med 1-okso-1-klor-fosfolin på kjent måte.

Absorpsjonen av Zn, Cd og/eller In styres på praktisk talt samme måte av konsentrasjonen av kloridioner i vannfasen, og øker med økende overskudd av kloridioner. Et overskudd av kloridioner er særlig å foretrekke for å fjerne Zn, Cd og/eller In praktisk talt kvantitativt fra vannfasen (det blir igjen mengder i størrelsesorden ml/l). Zn og Cd oppfører seg imidlertid forskjellig når løsningsgraden surhetsgrad forandres. Når pH blir mindre enn 2, økes ekstraksjonen av Zn meget lite, mens ekstraksjonen av Cd øker meget kraftig, og man får en meget mer gunstig fordelingskoeffisient for Cd i fosfonsyrediesteren.

I en fremgangsmåte som svarer til oppfinnelsen, blir Zn ekstrahert ved høyere pH-verdier enn 1,5, fortrinnsvis i området 2 - 3. Dette gir god separasjon av Zn fra Cd, hvorefter Cd ekstraheres fra den vandige saltblandingen ved en pH-verdi som er lavere enn 1,5, fortrinnsvis ved en saltsyrekonsentrasjon på ca. 0,5 mol/l. Indium har de samme egenskaper som sink med hensyn til ekstraksjon. Hvis det er nødvendig å separere sink og indium, kan dette gjøres ved en kjent fremgangsmåte (tysk utlegningsskrift nr. 2.013.098). Løsningens kloridionekonsentrasjon skal være 1 - 3 ganger så høy som den støkiometriske mengde klorid som svarer til alt Zn og/eller Cd, i mol Cl/l. Dette overskudd kloridioner kan foreligge i form av andre metallers klorider i den blandingen som man ønsker å separere Zn eller Cd fra, eller det frembringes ved tilsats av CaCl_2 eller fortrinnsvis NaCl . Der hvor oppløsningen har et lavt innhold av metallioner, er det ønskelig med en minstetilsats av NaCl på 80 - 120 g/l.

Fosfonsyrediesterene og fosfinsyreesterne som brukes som ekstraksjonsmidler i foreliggende oppfinnelse ekstraherer Zn, Cd og/eller In i form av sine klorider med høy selektivitet fra vannoppløsninger hvis pH-verdier og kloridionekonsentrasjoner

ligger i de ovennevnte områder. Rester av disse klorider, f.eks. fra ZnSO_4 -oppløsninger, kan overføres til den organiske fase på tilsvarende måte, ved ekstraksjon fra den vandige oppløsningen i form av ZnCl_2 . Andre ikke-jernholdige kationer som Cr, Cu, Sn, Mn, Co, Ni, osv., samt jordalkalimetallene medfører ingen vansker.

Ekstraksjonene utføres ved temperaturer i området 0 - 60°C, fortrinnsvis ved 10 - 30°C. Lave temperaturer fremmer transport over i den organiske fase, følgelig bør temperaturen holdes under 20°C.

Omvendt vil forhøyede temperaturer, f.eks. temperaturer i området 50 - 70°C, virke gunstig når eluering foretas med vann, og kan være ønskelig for å oppnå større mengder av Zn, In og/eller Cd i eluatet. Hvis små mengder andre ikke-jernholdige metalliske kationer også ekstraheres over i den organiske fasen under spesielle betingelser, f.eks. når man har høy nikkelkonsentrasjon i tillegg til sink, kan disse små mengder ikke-jernholdige metalliske kationer fjernes før elueringen, om ønskelig, i et vasketrinn hvor det benyttes surgjort natriumkloridoppløsning.

Fosfonsyrediesterne kan brukes ufortynnet, eller de kan fortynnes med lite reaktive, vann-uløselige oppløsningsmidler som petroleum, petroleumfraksjoner (f.eks. en fraksjon med kokepunktsområde 188 - 210°C) eller andre alifatiske eller aromatiske hydrokarboner, eller klorerte hydrokarboner. Fortynningen foretas for å bedre separeringen i to faser, f.eks. når den benyttede ekstraksjonsmetode utføres i en kontinuerlig motstrømsapparat. Eluering av den organiske fasen utføres best med vann, som kan tilsettes Na_2SO_4 for å få en bedre separasjon av fasene, ved hjelp av økende differensiell tetthet. På denne måte kan man oppnå rene sink-indium og/eller kadmiumoppløsninger, hvor metallene gjenvinnes ved kjente metoder.

Frengangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse for å separere Zn, Cd og/eller In fra metallsaltoppløsninger med fosfonsyrediester eller fosfinsyreester, belyses av de følgende eksempler. Særlig ved motstrømsekstraksjon, i blande- og separasjonstrinn, eller kolonner, er det mulig å oppnå et meget effektivt opptak i oppløsningsmidlene av metallene sink, kadmium og/eller indium, og en meget effektiv separasjon av de samme salter (i vasketrinn, om nødvendig) fra den metallsalt-

holdige oppløsningen.

Eksempel 1.

En kloridholdig, saltsyreholdig oppløsning som inneholdt 25,6 g/l Zn, 7,6 g/l Cd og 140 g/l NaCl ble rørt med et like stort volum n-pentanfosfonsyredipentylester i 5 minutter ved 18°C og pH 2,5. Etter separering av de to faser ble Zn- og Cd-verdiene bestemt.

Oppløsningsmidlet inneholdt 23,0 g/l Zn og 0,4 g/l Cd, mens vannfasen inneholdt 2,6 g/l Zn og 7,2 g/l Cd, samt natriumkloriden.

Saltsyreinneholdet i vannfasen ble justert til 0,5 mol/l, den ble rørt på ny med en like stor mengde n-pentanfosfonsyredipentylester, og fasene ble separert. Oppløsningsmidlet hadde absorbert 2,5 g/l Zn og 6 g/l Cd, mens vannfasen inneholdt mindre enn 0,1 g/l Zn og 1,2 g/l Cd.

Ved å gjenta ekstraksjonen ved pH 2,5, kan sinken fjernes kvantitativt før pH senkes til verdier mindre enn 1 ved tilsats av syre, for ekstraksjon av Cd. I dette tilfelle oppnås det en ren kadmiumoppløsning i eluatet.

Eksempel 2.

0,5 l av en oppløsning som inneholdt 25,1 g/l Cd og 7,8 g/l Ni som sine klorider, sammen med 150 g/l NaCl og 0,5 mol/l saltsyre, ble blandet med 250 ml pentanfosfonsyredipentylester i 4 - 5 minutter. De to fasene ble separert, og analyse viste at esterfasen inneholdt 22,5 g/l Cd og vannfasen 13,8 g/l Cd.

Nikkelkonsentrasjonen i vannfasen var praktisk talt uforandret. Spor av nikkel i esterfasen ble vasket ut med en sur NaCl-oppløsning.

Fullstendig separasjon av Cd og Ni ble oppnådd ved gjentatte ekstraksjoner, eller ved å benytte motstrøms-ekstraksjon i flere trinn.

Eksempel 3.

En oppløsning som inneholdt 40,8 g/l Zn, 12,4 g/l Ni og 3,2 g/l Co ble tilsatt 120 g/l NaCl og ekstrahert i motstrøm i en 2 m lang ekstraksjonsskolonne ved 20°C og pH 2, med n-pentanfosfonsyre tilsatt 10% petroleum.

Gjennomstrømningsmengden var 20 - 24 l/t med et forhold mellom fasene på 1. Vannfasen hadde et restinnhold av sink som var mindre enn 0,2 g/l, mens Ni- og Co-innholdet var ufor-

andret. Opptaket av sink i oppløsningsmidlet nådde 40,6 g/l Zn med fire trinn i motstrømsapparaturen. Fordelingskoeffisienten for sink var 203:1.

Den ladede fosfonsyreesteren ble eluert med vann. Når motstrømsekstraksjon anvendes, kreves det 2 - 3 timer med et forhold mellom eluenten og esterfasen på 1 - 1,5:1.

Eksempel 4.

1-okso-1-(2-etylheksyloksy)-fosfolin ble brukt til å ekstrahere sink fra ZnCl_2 -oppløsninger med økende Zn-konsentrasjoner ved en NaCl-konsentrasjon på 100 g/l, en pH-verdi på 2 og en temperatur på 20°C, forholdet mellom fasene var 1:1. Det oppnådde Zn-innhold i den organiske fase, plottet mot rest-innholdet av sinkklorid i vannfasen, finnes i fig. 2 for likevektsverdiene.

Eksempel 5. (Sammenligningsforsøk, ikke ifølge oppfinnelsen).

Følgende likevektsverdier ble oppnådd ved å bruke 2-cyanetanfosfonsyrediisobutylester i stedet for tributylfosfat (TBP), de øvrige betingelser var som i eksempel 4:

Forsøk nr.	TBP	g/l Zn i esterfasen g/l Zn i vannfasen	
		ifølge oppfinnelsen	
1	13,4	16,8	6,5
2	9,5	13,0	3,0

Eksempel 6. (Sammenligningsforsøk, ikke ifølge oppfinnelsen).

Dette forsøket ble utført som i eksempel 4, med 2-etylheksyloksymetanfosfonsyredimetyler som organisk fase. Følgende likevektsverdier ble oppnådd

Forsøk nr.	TBP	g/l Zn i esterfasen g/l Zn i vannfasen	
		ifølge oppfinnelsen	
1	11,6	18,5	5,0
2	18,5	24,8	12,8
3	35,0	47,8	42,8

Eksempel 7.

En ZnSO_4 -oppløsning som inneholdt 84,6 g/l Zn og 1 mol/l H_2SO_4 og var forurenset med 5,1 g/l kloridioner, ble bragt i kontakt med 1-okso-1-(2-etylheksyloksy)-fosfolin, forholdet mellom volumene var 1:1. Ved oppnådd likevekt ble fasene separert. den vandige ZnSO_4 -oppløsningen inneholdt 1,74 g/l klorid

og ekstraksjonsmidlet 3,36 g/l klorid.

Ved gjentatt ekstraksjon, eller ved å ekstrahere i motstrøm i flere trinn, ble kloridet overført praktisk talt kvantitativt i den organiske fasen.

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte for gjenvinning av sink, kadmium eller indium, hvor en vandig oppløsning med pH i området 0 - 6, som inneholder ioner av ett eller flere av disse metaller, samt ioner av minst ett ikke-jernmetall til, i nærvær av klorioner ekstraheres med et organisk ekstraksjonsmiddel, hvorefter den resulterende organiske fase separeres fra vannfasen og metallet eller metallene som skal gjenvinnes, elueres fra den organiske fase, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som organisk ekstraksjonsmiddel anvendes en fosfonsyrediester med formelen



hvor R er en alifatisk rest, valgfritt substituert med en CN-, OH-, amin-, alkyleter- eller alkylmerkaptogruppe, en valgfritt substituert aromatisk eller aralifatisk rest, og

hvor R', uavhengig av hverandre, er en valgfritt substituert alifatisk, aralifatisk eller aromatisk rest, eller en fosfinsyreester med formel



hvor hver R uavhengig av hverandre, er en alifatisk rest valgfritt substituert med en CN-, OH-, amin-, alkyleter- eller alkylmerkaptogruppe, en valgfritt substituert aromatisk eller aralifatisk rest, eller hvor de to R sammen danner en 4-, 5- eller 6-ring, og R' er en valgfritt substituert alifatisk, aralifatisk eller aromatisk rest.

134164

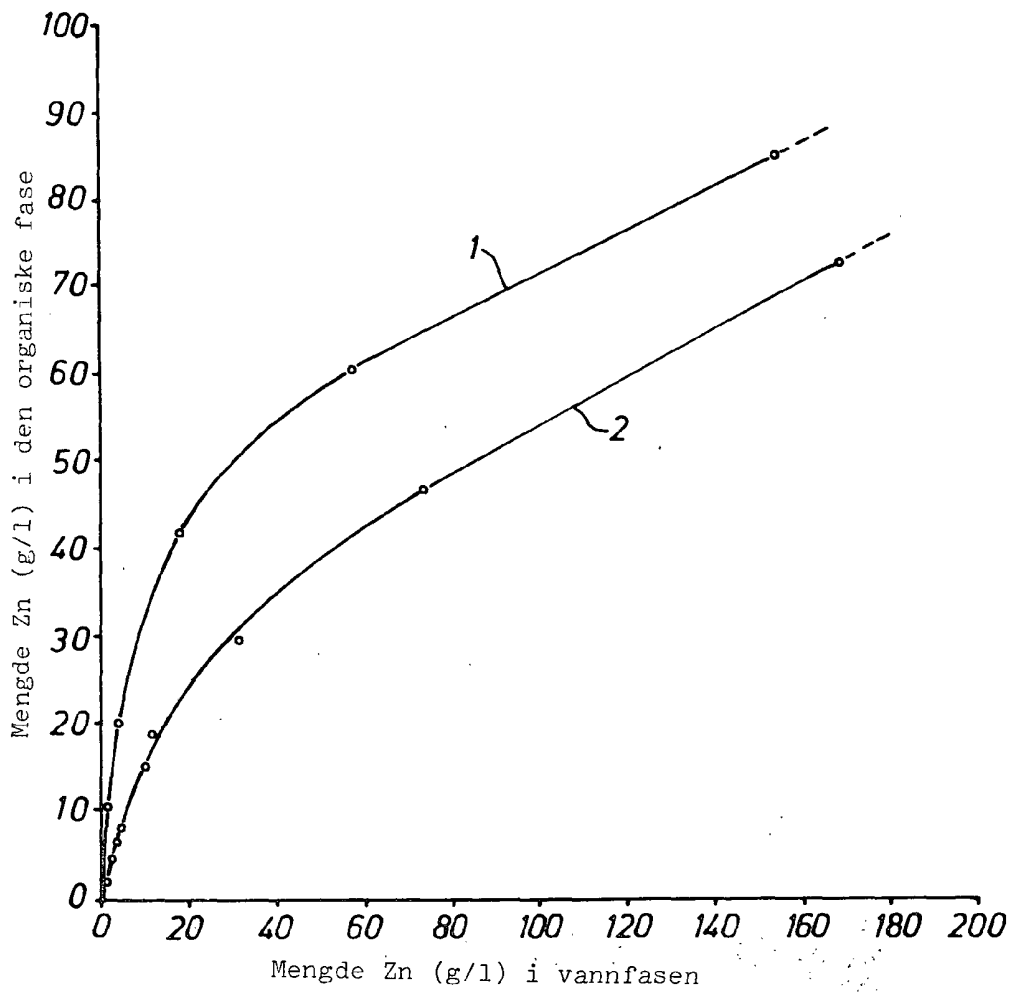


FIG. 1

134164

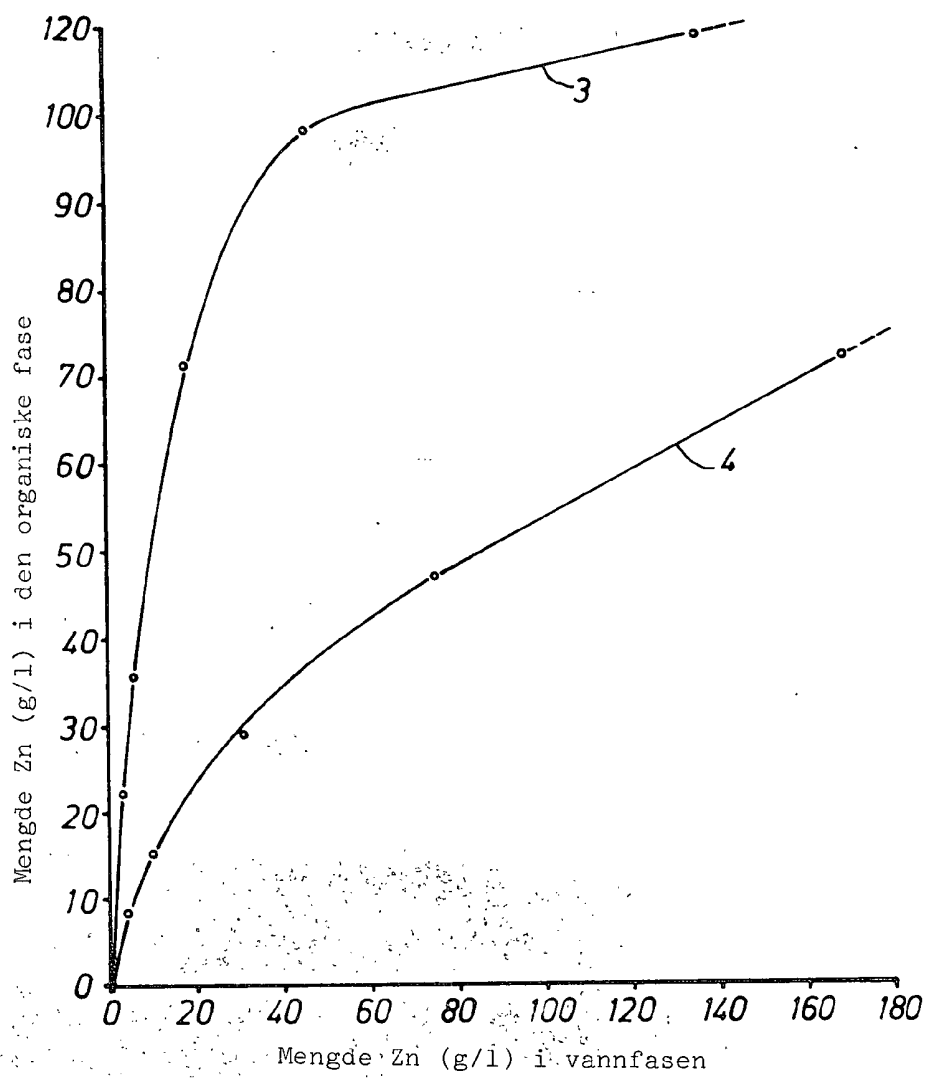


FIG. 2