



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 840 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 22 B 3/26
C 22 B 15:00
C 02 F 1/26

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 22 B / 339 939 1 (22) 20.04.90 (44) 12.09.91

- (71) VEB Elektro-Physikalische Werke Neuruppin, Erich-Dieckhoff-Straße 50, O - 1950 Neuruppin, DE
(72) Mickler, Wulfhard, Dr. rer. nat.; Uhlemann, Erhard, Prof. Dr. rer. nat. habil., DE
(73) VEB Elektro-Physikalische Werke Neuruppin, O - 1950 Neuruppin; Pädagogische Hochschule Potsdam „Karl
Liebknecht“, O - 1500 Potsdam, DE

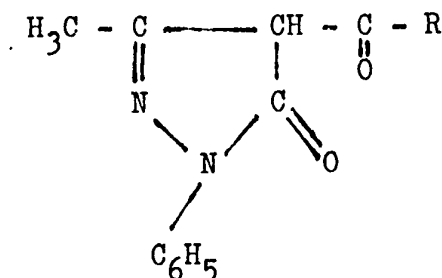
(54) Verfahren zur Abtrennung von Kupfer aus wäßrigen Lösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion

(55) Kupfer; Kupferrückgewinnung; Flüssig-Flüssig-Extraktion; galvanische Abwässer; ammoniakalische Lösung; Amminkomplexe; Chelatbildner; Acylpyrazolone; Stripping; Hydrometallurgie

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Hydrometallurgie und hat zum Ziel, durch kostengünstige und umweltschonende Art und Weise Kupfer und andere Buntmetalle insbesondere aus wäßrigen Abfallösungen zu entfernen und wieder verfügbar zu machen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch einen Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozeß unter Einsatz substituierter Acylpyrazolone, die in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Verdünnungsmittel gelöst sind, realisiert. Eine erfolgreiche Kupferabtrennung gelingt auch aus ammoniakalischer Lösung.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Flüssig-Flüssig-Extraktion von Metallionen, insbesondere Kupfer, aus wäßrigen Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine optimale Extraktion im pH-Bereich 2,5–10 abläuft und auch aus ammoniakalischer Lösung möglich ist und als Extraktionsmittel substituierte Pyrazolonliganden mit der allgemeinen Form



- eingesetzt werden, wobei R = Alkyl-, Alkenyl- oder Arylsubstituenten sein können, die eine bevorzugte Kohlenstoffzahl zwischen 4 und 18 aufweisen, geradkettig und/oder verzweigt sein können und in mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, wie halogenierte oder aromatische Kohlenwasserstoffe, aber vorzugsweise Alkane mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 10 und 18 sowie deren Gemische gelöst sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Rückextraktion des Kupfers aus der beladenen organischen Phase mittels Mineralsäure, vorzugsweise 2 M Schwefelsäure gelingt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Extraktionsmittel nach Extraktion und Rückextraktion des Kupfers im Kreislauf geführt werden kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Abtrennung von Kupfer aus wäßrigen Lösungen, die z. B. als Abprodukt der oberflächenveredelnden Industrie vorkommen können. Das hydrometallurgische Verfahren ist geeignet, Kupfer auch aus komplexbildnerhaltigen (ammoniakalischen) Lösungen zu entfernen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die große Zahl der bekannten Verfahren zur Kupferabtrennung aus wäßrigen Lösungen läßt sich Prozessen zuordnen, wie:

- Fällung
- Zementation
- Ionenaustausch
- Elektrolyse.

Eine grundsätzliche Übereinstimmung ist bei den Verfahren zur Fällung von Kupfer(II)-hydroxid durch Kalkmilch zu verzeichnen, obwohl durch Modifizierung der Arbeitsweise, Einsatz von Carriern, eine spezifische Kupfer-Calcium-Trennung oder auch den Einsatz mobiler Anlagen, die Originalität der Vorschläge gegeben ist (US-PS 4 118 221, US-PS 4 465 597, US-PS 2 151 261, DD-PS 149 205).

Nach dem Vorschlag FR-PS 8 100 395 soll der Fällungsgrad des Kupfers bei der Hydroxidfällung durch Zusatz von Sulfidionen erhöht werden.

Mit Soda wird Kupfercarbonat nach dem Vorschlag DD 211 106 bei pH = 5,1–5,8 bis auf Restkonzentrationen von 1 mg · l⁻¹ gefällt.

Problematisch ist hier immer das Auftreten eines voluminösen, stark wasserhaltigen Schlammes, der überdies die Schwierigkeit der Kupfer-Calcium-Trennung mit sich bringt.

Nach den Schriften DE-PS 2 257 364, DE-PS 2 310 679 wird Kupfer durch dosierten Sulfid-Zusatz aus ammoniakalischer Lösung entfernt. Ein erheblicher Regelaufwand ist nötig und erleichtert keinesfalls die Beherrschbarkeit des Verfahrens.

Ebenfalls der Entsorgung von Tetraminkupfersalz-Lösungen dient ein Vorschlag nach DD-PS 212 950, bei dem die Prozeßlösung in einer Füllkörperkolonne mit Wasserdampf kontaktiert und zu Kupfer(II)-oxid umgesetzt wird. Wegen des hohen Energiebedarfs ist diese Verfahrensweise sicher nur speziellen Anwendern möglich. Dies gilt sicher auch für die interessante Variante der Kupfer-Abtrennung durch sulfatreduzierende Bakterien (US-PS 4 354 937). Für die Mehrzahl der Anwender dürfte diese Methode wegen des hohen Zeitbedarfs und der damit verbundenen hohen Stapelkapazität für die zu entsorgende Lösung nur von sekundärem Interesse sein.

Die Entkupferung einer Prozeßlösung, die Tartrat als Komplexbildner enthält, wird nach DD-PS 255 402 mittels Formaldehyd vorgeschlagen. Hier dürfte allerdings die erkannte pathogene Wirkung des Fällungsreagens einen Einsatz in Frage stellen.

Als sehr wirtschaftlich werden im allgemeinen Verfahren der Buntmetallabtrennung durch Zementationstechniken angesehen, die insbesondere bei Einsatz von Sekundärrohstoffen kostengünstiger geführt werden können.

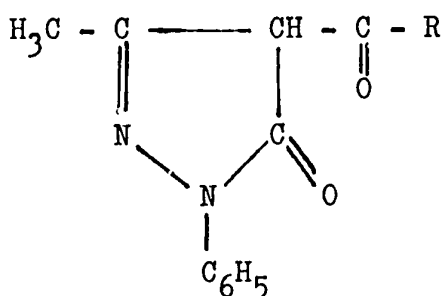
Nach Patentvorschlägen JP-PS 57788-80 und US-PS 389137 werden Hochofenschlacke bzw. Stahlwollereste, die in auswechselbaren Patronen angeordnet sind, eingesetzt, um eine Kupferabreicherung bis 0,1 mg/l zu erreichen. Aus salpetersaurer Lösung wird nach DE-PS 2440032 Kupfer durch Eisenabfälle abgeschieden. Bei Anwesenheit von Ammoniak als Komplexbildner gelingt eine Zementation mittels Eisendrehspänen auch für Kupfer. Allerdings ist ein erhöhter Zeitbedarf zu berücksichtigen. Ebenfalls aus ammoniakalischer Lösung gelingt eine Kupferabtrennung durch direkte Elektrolyse nach DE-PS 3305919 bzw. durch eine Elektrolyse nach Membrantrennung gemäß GB-PS 2133806. Auf der Basis einer katalytischen Fällung kann Kupfer entsprechend DD-PS 242827 aus verdünnten (Spül)lösungen abgetrennt werden. Zahlreiche Voraussetzungen (Inertgas, hoher Chemikalieneinsatz) verkomplizieren allerdings das Verfahren. In der EPA-PS 0005415 wird eine Regenerieranlage nach dem Prinzip der Flüssig-Flüssig-Extraktion beschrieben. Das als MECER-Prozess bekannte Verfahren kann an Ätzanlagen angeschlossen werden und liefert in kontinuierlicher Arbeitsweise bei nachgeschalteter Elektrolyse metallisches Kupfer. Als Extraktionsmittel gelangt LIX 54 (Henkel Co.) zum Einsatz. Ebenfalls LIX 54 wird im Verfahren nach EPA-PS 0159450 als Extraktionsmittel für Kupfer eingesetzt. Allerdings ist bei derartigen Membranverfahren ein erhöhter Zeitbedarf zu berücksichtigen. Nach dem Verfahren US-PS 4272492 kommen sowohl LIX 54 als auch LIX 64 N/ALAMIN 336 zum Einsatz. Nach einem ersten Extraktionsschritt mit LIX 54 werden Restkonzentrationen an Kupfer durch Kontaktieren mit weiteren Extraktionsmitteln entfernt. Diese Verfahrensweise erscheint kompliziert und beinhaltet zahlreiche potentielle Störquellen. Insbesondere aus ammoniakalischer Lösung kann Kupfer nach dem Vorschlag EPA-PS 0036401 abgetrennt werden. Als Extraktionsmittel gelangen Mischungen bekannter Extragentien, wie LIX 54, LIX 64 N, LIX 34 u. a., zum Einsatz. Nach der Patentschrift US-PS 3700416 werden fluorierte Diketone zur Kupferextraktion aus saurer Lösung eingesetzt, wobei die durchschnittliche Kupferabtrennung nur 60% beträgt. Neben diesen Reagenzien, deren Einsatz auch in einer großen Zahl weiterer Schriften vorgeschlagen wird, gelangen Alkylphosphorsäuren und deren Ester, Amine (z. B. SE 7604589) oder Tributylphosphat bzw. Thioharnstoffe zum Einsatz. In den genannten Fällen erfolgt eine Kupferabtrennung günstig nur aus sauren Lösungen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren, welches es gestattet, mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion Kupfer aus sauren bis alkalischen Lösungen, die auch Ammoniak enthalten können, zurückzugewinnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, welches mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion Metallionen aus wässrigen Lösungen abtrennen kann, das mit einem kostengünstigen synthetischen Extraktionsmittel arbeitet und insbesondere zur Kupferrückgewinnung aus Ätzlösungen geeignet ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Extraktionsmittel ein chelatbildendes Acylpyrazolon der allgemeinen Formel:



eingesetzt wird, welches in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel gelöst wird. Dabei ist R ein Alkyl-, Aryl- oder Alkenylsubstituent, wobei die Kohlenstoffkette des Substituenten verzweigt oder unverzweigt sein und eine Kohlenstoffzahl zwischen 4 und 18 aufweisen kann. Als Verdünnungsmittel werden halogenierte oder aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 10 und 18 eingesetzt.

Auf Grund der koordinationschemischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber Kupfer werden stabile Chelate gebildet, die in der organischen Phase löslich sind und eine Abtrennung des Metalls aus wässriger Lösung gestatten. Hierbei ist die Einstellung eines pH-Wertes oberhalb 3 vorteilhaft. Nach entsprechender Phasentrennung wird eine nahezu kupferfreie wässrige Lösung erhalten, die einem eventuellen betrieblichen Kreislauf wieder zugeführt, bzw. der Abwasserbehandlung unterworfen werden kann. Die erfindungsgemäßen Extraktionsmittel sind säurebeständig, z. B. gegenüber verdünnter Schwefelsäure und nichtoxidierenden Säuren höherer Konzentration, so daß die organische kupferhaltige Phase einem an sich bekannten Strippingprozeß mittels Säure, vorzugsweise 2 M Schwefelsäure unterworfen werden kann, womit das Extraktionsmittel in einem Kreisprozeß einsetzbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren basiert insbesondere auf dem überraschenden Befund, daß bei Einführung eines verzweigten Substituenten (z. B. 2-Ethylhexyl-) gegenüber aliphatischen Alkyl- und Alkenylsubstituenten eine drastisch höhere Löslichkeit des Kupferchelates im organischen Verdünnungsmittel zu verzeichnen ist, womit eine deutlich verbesserte Extrahierbarkeit des Metalles erreicht wird.

Tabelle 1 Löslichkeit der Kupferkomplexe in Benzin in Abhängigkeit vom Substituenten R

	Substituent	$L_{CuL_2}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
1	Stearoyl-	$2,57 \cdot 10^{-3}$
2	Oleyl-	$4,03 \cdot 10^{-2}$
3	2-Ethylhexanoyl-	0,475

Überraschenderweise gelingt eine Kupferextraktion auch aus alkalischer Lösung, die überdies noch Ammoniak als Komplexbildner enthalten kann. Die Extraktionsausbeute ist hier allerdings erwartungsgemäß geringfügig ungünstiger. Lediglich durch sehr hohen Ammoniaküberschuß wird die Kupferkonzentration unterbunden. Bei der Extraktion bilden sich die Kupferchelate der Pyrazolone (HL) der erwarteten Zusammensetzung CuL_2 .

Eine Darstellung der Pyrazolonderivate ist in einfacher Weise möglich. Hierbei wird 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on mit dem entsprechenden Säurehalogenid in einem aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart von Calciumhydroxid umgesetzt. Man erhält in hoher Ausbeute ein gut abtrennbares Produkt (Vgl. B. S. JENSEN, Acta chem. Scand. 13 [1959] 1668).

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Aus einer salpetersauren Lösung, die 10^{-4} mol/l Kupfer enthält, soll das Kupfer durch Flüssig-Flüssig-Extraktion abgetrennt werden.

Als Extraktionsmittel dient eine 10^{-2} M Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-on in Benzin ($K_p = 100-130^\circ\text{C}$). Die wäßrige Lösung wird mit dem gelösten Extraktionsmittel im Phasenverhältnis $V_{\text{org}}:V_{\text{w}} = 1:1$ eingesetzt. Eine vollständige Kupferextraktion gelingt ab einem Gleichgewichts-pH-Wert von $\text{pH} = 2,5$ nahezu vollständig, mit einer Extraktionsausbeute von $R = 99,3\%$. Oberhalb von $\text{pH} = 10,5$ treten Störungen durch Aussalzeffekte auf. Nach Phasentrennung verbleibt das Kupfer gelöst in der organischen Phase als 1:2-Komplex.

Eine Rückextraktion gelingt mit 2 M Schwefelsäure.

Nach einem 5stufigen Extraktions-Reextraktionszyklus beträgt die Kupferabtrennung noch 98%.

Beispiel 2

Aus einer salpetersauren Lösung, die eine Massenkonzentration von 7,32 mg/l Kupfer enthält, soll mittels 1-Phenyl-3-methyl-4-octadecenoylpyrazol-5-on entsprechend Beispiel 1, Kupfer abgetrennt werden. Die Restkonzentration an Kupfer in der wäßrigen Phase beträgt im Bereich des Gleichgewichts-pH-Wertes zwischen 1,5 und 6,0 nur noch 0,04 mg/l, was einer 99%igen Kupferrückgewinnung entspricht.

Die Rückextraktion erfolgt analog Beispiel 1.

Beispiel 3

Aus einer sauren wäßrigen Lösung von Kupfersulfat mit einer Massenkonzentration an Kupfer von 2,96 g/l ($\text{pH}: 3-5$) wird analog Beispiel 1 mittels 1-Phenyl-3-methyl-4-(2-ethylhexanoyl)pyrazol-5-on (0,47 mol/l) Kupfer extrahiert. Die Restkonzentration an Metall beträgt nach der Gleichgewichtseinstellung 0,25 mg/l, was einer Extraktionsausbeute von 99,9% entspricht.

Die Rückextraktion gelingt analog Beispiel 1.

Beispiel 4

Eine wäßrige Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von 0,1 mol/l NH_4Cl und einer Kupferkonzentration von 10^{-4} mol/l wird einem Extraktionsprozeß analog Beispiel 1 unterzogen. Als Extraktionsmittel wird eine 10^{-2} molare Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-4-(2-ethylhexanoyl)pyrazol-5-on in Benzin eingesetzt.

Bei einem pH-Wert von 9,1 ergibt sich eine Restkonzentration von 2,18 mg/l, was einer 60%igen Kupferrückgewinnung entspricht.