



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.75 (P. 213976)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 16.02.1981



Int. Cl.² B01D 11/04
C22B 15/12

Twórcy wynalazku: Stefan Goszczyński, Maciej Raciborski, Andrzej
Olszanowski, Michał Juskowiak, Danuta Rusińska-
-Roszak, Jan Szymanowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób ekstrakcji jonów metali nieżelaznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób jonowymiennej ekstrakcji metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w którym roztwór wodny jonów tych metali traktuje się mieszaniną hydrofobowych pochodnych alkilowych oksymów o-hydroksybenzofenonu, rozpuszczoną w nie miesza-
jącym się z wodą rozpuszczalniku, a uzyskane związki kompleksowe rozpuszczone w tym rozpuszczalniku rozkłada się za pomocą wodnego roztworu kwasu i z uzyskanej fazy wodnej wydziela się metale nieżelazne w postaci metalicznej przez elektrolizę, lub ich sole przez krystalizację.

W znanych sposobach jonowymiennej ekstrakcji metali nieżelaznych z roztworów wodnych stosowane są do kompleksowania jonów preparaty stanowiące zwykle mieszaniny hydrofobowych ligandów rozpuszczonych w nie miesza-
jącym się z wodą rozpuszczalnikach.

Najczęściej stosowanymi ligandami są α -hydroksymy alifatyczne takie jak oksym 5,8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu oraz pochodne alkilowe o-hydroksybenzofenonu, takie jak oksym 2-hydroksy-5-dodecylobenzofenonu (R.L. Atwood, J.D. Miller, Transactions 254, 319, 1973).
Skład ilościowy tych mieszanin nie został podany do wiadomości powszechnej.

W znanych sposobach jonowymiennej ekstrakcji do kompleksowania jonów metali nieżelaznych nie stosowano takich pochodnych oksymów o-hydroksybenzofenonu, w których pierścień hydroksyfenylowy nie jest podstawiony grupami alkilowymi.

Według wynalazku do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych stosuje się roztwory, w których składnik aktywny zawiera równocześnie 65—75 części wagowych pochodnych

2

oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, a R_2 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, oraz 15—25 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie.

Oksymy hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, a więc oksymy nie zawierające alkilowego podstawnika R_1 w pierścieniu hydroksyfenylowym ułatwiają ekstrakcję i reekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, przy użyciu alkilowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonu o ogólnym wzorze 1. Łączne właściwości ekstrakcyjne tych dwóch składników są bowiem wyższe niż by to wynikało z właściwości ekstrakcyjnych tych składników stosowanych oddzielnie.

Środek według wynalazku pozwala zatem na uzyskanie lepszej niż dotąd kinetyki ekstrakcji i reekstrakcji, jak i podwyższenie wydajności ekstrakcji.

Stwierdzono, że korzystnie jest stosować w sposobie według wynalazku środek będący mieszaniną o następującym składzie ilościowym: 67—75 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu; 10—15 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 5—10 części wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu.

Dotychczas nie proponowano preparatu o powyższym składzie do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych. Jest rzeczą oczywistą, że preparaty o takim składzie można zestawić przez zmieszanie poszczególnych składników otrzymanych odrębnie. Tego rodzaju miesza-

niny stosowane w sposobie według wynalazku składają się z synergistycznie na siebie oddziaływujących związków. Dzięki temu stopień ekstrakcji jonów jest wyższy niż by to wynikało z właściwości ekstrakcyjnych poszczególnych składników mieszaniny.

Stosując sposób według wynalazku można prowadzić ekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych w szerokim zakresie pH wynoszącym od 2,0 do 12,9 przy czym zdolność ekstrakcyjna preparatów jest średnio od 10% do 30% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu. Ponadto uzyskane związki kompleksowe jonów metali nieżelaznych rozkładają się podczas reekstrakcji już przy stężeniu 200 g H₂SO₄/1 dm³. Tak niskie stężenie kwasu wpływa korzystnie na wydzielanie metali nieżelaznych po reekstrakcji.

Prowadzenie ekstrakcji sposobem według wynalazku pozwala nie tylko na uzyskanie dobrej zdolności ekstrakcyjnej preparatu w środowisku kwaśnym lecz także na dużą szybkość ekstrakcji i reekstrakcji jonów metali nieżelaznych.

Przykład I. Sporządzono mieszaninę o składzie: 72% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, 13% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 7% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu.

Porcje po 20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 g Cu²⁺/dm³ i pH = 10,9 poddano ekstrakcji porcjami po 20 cm³ roztworu powyższej mieszaniny w ksylenie o stężeniu 4 g/dm³. Ekstrakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ w temperaturze 20°C przy szybkości obrotów mieszadła 1000 obr./min. Czas ekstrakcji 30 min. Maksymalny uzyskany stopień ekstrakcji 29,3%. Wyniki ekstrakcji zestawiono w tabeli I.

Tabela I

Stężenie oksymu (g/dm ³)	Stężenie miedzi w wyjśc. roztworze wodnym (g/dm ³)	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %	Pojemność preparatu (mol Cu/mol preparatu)
4,0	1,088	10,9	29,8	0,427
4,0	0,975	8,8	21,0	0,262
4,0	1,013	5,0	12,1	0,158
4,0	1,013	2,0	1,0	0,013
50,0	35,599	8,4	7,1	0,263

Tabela II

Stężenie preparatu handlowego (g/dm ³)	Stężenie miedzi w wyjściowym roztworze wodnym (g/dm ³)	pH wyjściowego roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. (%)
4,0	1,088	10,9	23,1
4,0	0,975	8,8	16,6
4,0	1,013	5,0	10,2
4,0	1,013	2,0	0,7
50,0	35,599	8,4	6,2

Zdolność ekstrakcyjna stosowanego preparatu jest średnio od 10% do 30% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu, co ilustruje tabela II.

Dla stwierdzenia jaki udział w procesie ekstrakcji ma oksym 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu przygotowano porcje po 20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 g Cu/dm³ i ekstrahowano je roztworem oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu o stężeniu 4 g/dm³ w ksylenie. Ekstrakcję prowadzono w analogicznych warunkach jak wyżej opisano. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli III.

Tabela III

Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi wyjśc. roztw. wodnym g/dm ³	pH wyjściowego roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %
4,0	1,088	10,9	13,1
4,0	0,975	8,8	8,4
4,0	1,013	5,0	4,2
4,0	1,013	2,0	0,0
50,0	34,599	8,4	3,1

Przykład II. Sporządzono mieszaninę o składzie: 69% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-oktylobenzofenonu, 15% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 8% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu.

Właściwości ekstrakcyjne otrzymanego produktu badano w następujący sposób: porcje po 20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 g Cu²⁺/dm³ i pH = 10,9 poddano ekstrakcji porcjami po 20 cm³ roztworu powyższej mieszaniny w ksylenie o stężeniu 4 g/dm³. Ekstrakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ w temperaturze 20°C przy szybkości obrotów mieszadła 1000 obr./min. Czas ekstrakcji 30 min. Maksymalny uzyskany stopień ekstrakcji 31,1%. Wyniki ekstrakcji zestawiono w tabeli IV.

Tabela IV

Stężenie oksymu (g/dm ³)	Stężenie miedzi w wyjśc. roztworze wodnym (g/dm ³)	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %	Pojemność preparatu (mol Cu/mol preparatu)
4,0	1,088	10,9	31,1	0,430
4,0	0,975	8,8	22,7	0,281
4,0	1,013	5,0	13,2	0,170
4,0	1,013	2,0	0,6	0,008
50,0	35,599	8,4	7,5	0,270

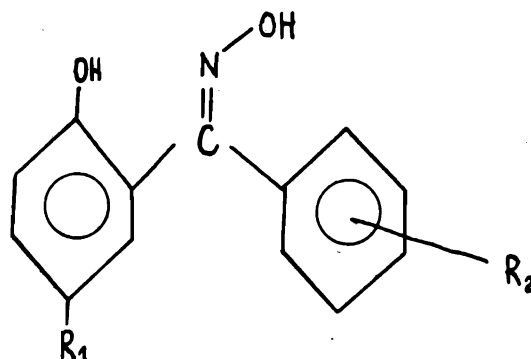
Podane wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio od 10% do 30% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Zastrzeżenia patentowe

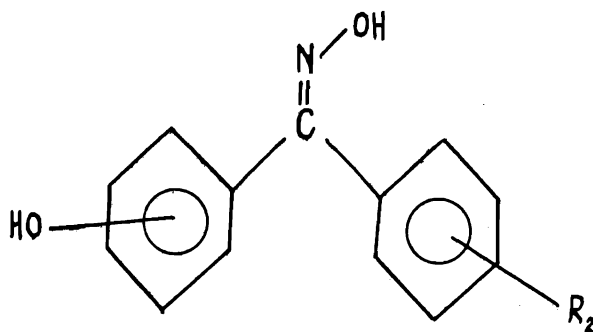
1. Sposób ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w którym roztwór wodny jonów tych metali traktuje się mieszaniną hydrofobowych pochodnych alkilowych oksymów o-hydroksybenzofenonów rozpuszczoną w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku, a uzyskane związki kompleksowe rozpuszczone w tym rozpuszczalniku rozkłada się za pomocą wodnego roztworu kwasu i z uzyskanego roztworu wodnego wydziela się metale nieżelazne przez elektrolizę, lub ich sole — przez krystalizację, **znamienny tym**, że do ekstrakcji jonów stosuje się roztwory, w których składnik aktywny zawiera równocześnie 65—75 części wagowych pochodnych oksymów hydroksyalkilo-

benzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, a R_2 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową oraz 15—25 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie.

2. Sposób ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składnik aktywny roztworu ekstrahującego stanowi mieszanina zawierająca 65 do 75 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, 10 do 15 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 5 do 10 części wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu.



Wzór 1



Wzór 2