



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.75 (P. 213975)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

CZYELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² B01D 11/04

Twórcy wynalazku: Stefan Goszczyński, Andrzej Olszanowski, Jan
Szymanowski, Aleksandra Borowiak, Aureliusz
Biniakiewicz

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób ekstrakcji jonów metali nieżelaznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób jonowymiennej ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w którym roztwór wodny jonów tych metali traktuje się mieszaniną hydrofobowych pochodnych alkilowych oksymów o-hydroksybenzofenonu, rozpuszczoną w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku a uzyskane związki kompleksowe rozpuszczone w tym rozpuszczalniku rozkłada się za pomocą wodnego roztworu kwasu a z uzyskanego roztworu wodnego wydziela się metale nieżelazne 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 mieszającym się z wodą rozpuszczalniku. Najczęściej stosowanymi są α -hydroksyoksymy alifatyczne, takie jak oksym 5,8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu oraz pochodne alkilowe lub nitrowe oksymów o-hydroksybenzofenonu, takie jak oksym 2-hydroksy-5-dodecylbenzofenonu (R. L. Atwood, J. D. Miller, Transactions 254, 319, 1973). Skład ilościowy tych mieszanin nie został podany do wiadomości powszechnej.

Dotychczas nie proponowano łącznego stosowania nitrowych oraz nienitrowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonu do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych.

Według wynalazku do ekstrakcji jonów metali

2

nieżelaznych stosuje się hydrofobowe roztwory, w których składnik aktywny zawiera równocześnie 65—85 części wagowych pochodnych nitrowych 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 12 do 24 części wagowych pochodnych nitrowych oksymów hydroksybenzofenonów o wzorze ogólnym 2, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie oraz 0—5 części wagowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, 0—5 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 4, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie oraz 0—5 części wagowych pochodnych estrów kwasu benzoowego i alkilofenoli o ogólnym wzorze 5, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie.

Oksymy hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 4 (a więc oksymy nie zawierające alkilowego podstawnika R_1) ułatwiają ekstrakcję i reekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, przy użyciu alkilowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonu o wzorze 3.

Zastosowanie pochodnych nitrowych powyższych oksymów niealkilowanych i alkilowanych hydroksybenzofenonu obok tych oksymów jako takich wpływa dodatnio na zwiększenie trwałości powsta-

jących kompleksów a więc umożliwia ich stosowanie w środowisku silnie kwaśnym. Łączne właściwości ekstrakcyjne stosowanej mieszaniny są korzystniejsze niż by to wynikało z właściwości ekstrakcyjnych jej składników. Stosując mieszaninę uzyskuje się szczególnie dużą szybkość ekstrakcji.

Dotychczas nie proponowano łącznego stosowania nitrowych oraz nienitrowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów.

Sposób 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 roztwór, którego składnik aktywny zawiera

65 do 85 części wagowych oksymu 3-nitro-2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu,

6 do 12 części wagowych mieszaniny oksymów 3-nitro i 5-nitro-2-hydroksybenzofenonu,

6 do 12 części wagowych oksymu 3-nitro-4-hydroksybenzofenonu,

0 do 5 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu,

0 do 5 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu oraz 0 do 5 części wagowych pochodnych estrów kwasu benzoowego i alkilofenoli.

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

Stosowane w sposobie według wynalazku mieszaniny składają się z korzystnie na siebie oddziałujących związków. Łączne właściwości ekstrakcyjne stosowanej mieszaniny są dla celów technicznych korzystniejsze od właściwości poszczególnych jej składników. Sposobem według wynalazku można znacznie szybciej niż dotąd prowadzić ekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych w szerokim zakresie pH wynoszącym od 1,5 do 12,0, przy czym zdolność ekstrakcyjna preparatów jest średnio od 35% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Ponadto, uzyskane przy ekstrakcji związki kompleksowe jonów metali nieżelaznych rozkładają się podczas reekstrakcji już przy stężeniu 200 g H_2SO_4 / 1 cm^3 . 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:

75% wagowych oksymu 3-nitro-2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu

10% wagowych oksymów 3-nitro i 5-nitro-2-hydroksybenzofenonu,

7% wagowych oksymu 3-nitro-4-hydroksybenzofenonu,

3% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu,

2% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

3% wagowych benzoesanu nonylofenylu.

5 Otrzymano preparat badano następująco. Sporządzono porcje po 20 cm^3 roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 Cu^{+2}/dm^3 i pH=10,9 i poddano je ekstrakcji 20 cm^3 roztworu preparatu oksymowego w ksylene o stężeniu 4 g/dm^3 . Ekstrakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 w temperaturze 20°C przy szybkości obrotów mieszadła 1000 obr./min. Czas ekstrakcji, 30 minut. Uzyskany maksymalny stopień ekstrakcji 24,8%. Jako stopień ekstrakcji przyjęto stosunek ilości wyekstrahowanej miedzi do ilości miedzi w wyjściowym roztworze wodnym. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

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	24,8	0,408
4,0	0,975	8,8	17,9	0,183
4,0	1,013	5,0	11,1	0,169
4,0	1,005	1,5	3,3	0,050
50,0	35,599	8,4	4,5	0,191

Pojemność preparatu handlowego określona w analogicznych warunkach wynosi odpowiednio (tab. 2).

Tabela 2

pH roztworu wodnego	Pojemność preparatu mol Cu/mol preparatu
10,9	0,298
8,8	0,114
5,0	0,0952
1,5	0,027
8,4	0,114

Z powyższego wynika, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio od 35% do 50% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Przykład II. Sporządzono mieszaninę o składzie:

80% wagowych oksymu 3-nitro-2-hydroksy-5-oktylobenzofenonu,

8% wagowych oksymów 3-nitro i 5-nitro-2-hydroksybenzofenonu,

6% wagowych oksymu 3-nitro-4-hydroksybenzofenonu,

3% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-oktylobenzofenonu,

2% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

1% wagowych benzoesanu oktylofenylu.

Ekstrakcję miedzi prowadzono jak w przykładzie I. Uzyskano maksymalny stopień ekstrakcji 25,2% (tab. 3).

5
Tabela 3

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	25,2	0,397
4,0	0,975	8,8	13,5	0,191
4,0	1,013	5,0	11,1	0,163
4,0	1,013	2,0	5,6	0,083
4,0	1,005	1,5	3,1	0,045
50,0	35,599	8,4	45	0,185

Przykład III. Porcje po 20 cm³ siarczanu miedzi o stężeniu 1,088/dm³ o pH 10,9 i 3,2 poddano ekstrakcji 20 cm³ roztworu oksymu 2-hydroksy-5-n-nonylobenzofenonu w ksylenie o stężeniu 4,0 g/dm³. Ekstrakcję prowadzono analogicznie jak w przykładzie I określając procent ekstrakcji równowagowej po 0,5, 1, 2, 5 minutach.

Dla porównania wykonano analogiczne oznaczenie dla mieszaniny z przykładu I przy czym zastosowano ją w ilości równoważnej 4 g oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu. W ten sposób stosunek molowy czynnika ekstrahującego do miedzi w obu przypadkach był stały i wynosił około 1,45.

Wyniki ilustrujące szybkość ekstrakcji zestawiono w tabeli 4. Wskazuje ona, że przy zastosowaniu mieszaniny oksymów już po 1 minucie ekstrakcji uzyskuje się stan równowagi. W przypadku natomiast czystego oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu stan równowagi uzyskuje się po 5 minutach.

Tak więc w przypadku stosowania według wynalazku mieszaniny oksymów istnieje możliwość znacznego zmniejszenia gabarytów aparatury przy danej wydajności procesu, względnie znaczne zwiększenie przerobu (tab. 4).

Tabela 4

Oksym	pH 10,9		pH 3,2	
	czas. ekstr. (min.)	procent ekstrak. równowag.	czas. ekstr. (min.)	procent ekstrak. równowag.
Oksym 2-hydroksy-5-n-nonylobenzofenonu	0,5	44,8	0,5	20,8
	1,0	72,1	1,0	50,9
	2,0	97,4	2,0	82,1
	5,0	100	5,0	100
Mieszanina synergistyczna oksymów z przykładu I	0,5	76,2	0,5	54,1
	1,0	100	1,0	98,3
	2,0	100	2,0	100
	5,0	100	5,0	100

6

Przykład IV. W analogiczny sposób jak w przykładzie II określono własności ekstrakcyjne mieszaniny oksymów otrzymanych w przykładzie II. W stosunku do jonów niklu, kobaltu i cynku, przy czym ekstrakcję niklu i kobaltu ograniczono do roztworów wodnych o pH nie niższym niż 5, a cynku do pH nie niższym niż 8.

Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Ekstrahowany metal	Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie metalu w roztworze wyjśc. g/dm ³	pH roztworu	Stopień ekstrakcji po 30 min.
Nikiel	4,050	1,032	10,9	24,0
Nikiel	4,050	1,032	8,9	18,4
Nikiel	4,050	1,032	5,8	3,2
Nikiel	50,0	35,0	8,2	4,1
Kobalt	4,050	1,040	8,9	18,0
Kobalt	4,050	1,040	8,1	14,2
Kobalt	4,050	1,040	5,9	4,1
Kobalt	50,0	36,0	8,3	4,1
Cynk	4,0	1,30	8,6	20,1
Cynk	50,0	35,0	8,2	4,0

Zastrzeżenie patentowe

Sposób ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w którym roztwór wodny jonów tych metali traktuje się mieszaniną hydrofobowych pochodnych alkilowych oksymów o-hydroksybenzofenonu 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 kompleksowania jonów metali nieżelaznych stosuje się roztwory, w których składnik aktywny stanowi mieszaninę 65 do 85 części wagowych pochodnych nitrowych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę alkilową prostą lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, a R₂ oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, 12 do 24 części wagowych pochodnych nitrowych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R₂ ma wyżej podane znaczenie, 0 do 5 części wagowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, 0 do 5 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 4, w którym R₂ ma wyżej podane znaczenie oraz 0 do 5 części wagowych pochodnych estrów kwasu benzoowego i alkilofenoli o ogólnym wzorze 5, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie.

