CH 630 119 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 22 B 23/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11) **630 119**

(21) Gesuchsnummer: 15492/77

(22) Anmeldungsdatum: 16.12.1977

(30) Priorität(en): 02.02.1977 DE 2704181

(24) Patent erteilt: 28.05.1982

(45) Patentschrift veröffentlicht: 28.05.1982

(73) Inhaber:
Th. Goldschmidt AG, Essen 1 (DE)

(72) Erfinder:
Dr. Wolfgang Müller, Mannheim-Rheinau (DE)
Lothar Witzke, Brühl (DE)
Werner Gottfried, Altlussheim (DE)

(74) Vertreter:
Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich

(54) Flüssig-flüssig-Extraktion von Nickel.

(57) Zur Flüssig-flüssig-Extraktion von Nickel aus wässrigen alkalisalzhaltigen Lösungen wird eine Mischung aus Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure und Naphthensäure in einem Lösungsmittel, insbesondere Kerosin, verwendet. Die Lösung enthält 1 bis 10 Vol.-Teile Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure und 3 bis 30 Vol.-Teile Naphthensäure.

Mit Hilfe dieser Mischung gelingt es, aus wässrigen, hoch alkalisalzhaltigen und nickelhaltigen Lösungen oder Spülwässern in wenigen Extraktionsstufen und in kurzer Kontaktzeit Nickel im Raffinat bis auf Restgehalte von weniger als 1 mg/l zu extrahieren.

PATENTANSPRUCH

Verwendung einer Mischung von 1 bis 10 Vol.-Teilen Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure und 3 bis 30 Vol.-Teilen Naphthensäure in einer auf 100 Vol.-Teilen ergänzenden Menge Lösungsmittel zur Flüssig-flüssig-Extraktion von Nickel aus wässrigen alkalisalzhaltigen Lösungen.

Zur Extraktion von Nickel aus wässrigen ammoniakalischen oder ammoniumhaltigen Lösungen sind Mittel wie Benzophenonoxim oder 8-Hydroxichinolin-Derivate bekannt. Die Verwendung dieser Extraktionsmittel ist u. a. aus Chem. Abstr. Vol. 82, Nr. 26, Referat 173 986 bekannt.

Die Anwendung dieser Mittel erfordert die Anwesenheit von Ammoniumionen, die im Raffinat verbleiben, was sich bei Prozessen ohne Kreislaufführung der wässrigen Phase aus umwelttechnischen Gründen als nachteilig erweist und kostenintensiv ist.

Eine andere Gruppe von Extraktionsmitteln besteht z. B. aus Phosphorsäureestern, wobei hier die Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure besonders hervorzuheben ist und Naphthensäure, welche besonders geeignet ist, auch aus ammoniumfreien Lösungen im pH-Bereich von 4 bis 8 Nickel zu extrahieren. Der Einsatz dieser Extraktionsmittel wird u. a. im J. inorg. nucl. Chem., 1974, Vol. 36, pp. 189–192, Pergamon Press. Printed in Great Britain, beschrieben. Beim Einsatz von Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure ist von Nachteil, dass zur Extraktion die Alkalisalze der Säure gebildet werden müssen oder sich bei erhöhten pH-Werten (pH > 4) bilden und dass damit ein hoher Gehalt an Alkali anfällt, der nur sehr schwer durch Nickel verdrängt werden kann. Enthält die wässrige Phase aus vorausgegangenen Einsätzen bereits eine erhebliche Konzentration an Na^+-Ionen, so wirkt sich dies erschwerend auf die Extraktion aus, was man aus dem Massenwirkungsgesetz unmittelbar folgern kann:

$$2\,R - Na + Ni^{++} \rightleftharpoons R_2 - Ni + 2\,Na^+$$

Anders verhält sich die Naphthensäure, da sie erst bei relativ hohen pH-Werten von 7 bis 8 Nickel extrahiert, wobei aber die Alkaliionen vollständig von Nickel verdrängt werden. Bei diesem Verfahren unter Anwendung von Naphthensäure als Extraktionsmittel wirkt sich besonders die geringe Extraktionsgeschwindigkeit (> 30 Minuten bis zur Abtrennung von Nickel) aus. Diese geringe Extraktionsgeschwindigkeit lässt ein technisches Verfahren in der Praxis nicht zu. Als Grund dafür muss man ansehen, dass das Nickel bei pH 7 bis 8 teilweise schon als Nickelhydroxid fällt.

Es stellte sich nun die Aufgabe, eine Möglichkeit zu finden, durch Flüssig-flüssig-Extraktion von Nickel aus besonders hoch alkalisalzhaltigen Lösungen das Nickel mit verfahrenstechnisch brauchbarer Geschwindigkeit bei gleichzeitig höchstmöglichem Verteilungskoeffizienten und unter praktisch vollständiger Verdrängung des Alkaligehaltes in der organischen Phase und damit in dem daraus resultierenden Nickelstripp-Eluat zu erhalten.

Erfindungsgemäss gelingt dies durch die Verwendung einer Mischung von 1 bis 10 Vol.-Teilen Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure und 3 bis 30 Vol.-Teilen Naphthensäure in einer auf 100 Vol.-Teilen ergänzenden Menge Lösungsmittel. Es war überraschend, dass in der Kombination dieser beiden Extraktionsmittel die Vorteile beider einzelnen Mittel erhalten bleiben. Es war nicht zu erwarten, dass ein solches Gemisch die jeweils nachteiligen Eigenschaften nicht mehr aufweist, sondern zum einen die hohe Extraktionsgeschwindigkeit der Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure und zum anderen der gute Verteilungskoeffizient der Naphthensäure erhalten bleibt. Die erfindungsgemäss zu verwendende Mischung wird vorzugsweise in den Konzentrationen

3 bis 7 Vol.-% Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure und
10 bis 20 Vol.-% Naphthensäure

eingesetzt. Dabei kann insbesondere Kerosin als Lösungsmittel verwendet werden.

Mit Hilfe dieser Mischung gelingt es, aus wässrigen, hoch alkalisalzhaltigen und nickelhaltigen wässrigen Lösungen oder Spülwässern in 2 bis 4 Extraktionsstufen mit weniger als 5 Minuten Kontaktzeit im pH-Bereich von 6 bis 7,5 Nickel im Raffinat bis auf Restgehalte von < 1 mg/l zu extrahieren und durch anschliessendes Strippen der Ni-beladenen organischen Phase mit Mineralsäuren Ni-Strippeluate zu erhalten, deren Ni/Na-Verhältnis > 10.000 und deren Ni-Gehalt > 10% beträgt.

Im folgenden Beispiel wird die Wirkung der erfindungsgemäss zu verwendenden Mischung näher erläutert. Aus diesem Beispiel geht deutlich hervor, dass in kurzer Zeit ein Ni-Strippeluat erhalten wird, welches Nickel in guter Ausbeute enthält und Natrium nur in unwesentlichen Mengen vorhanden ist.

Beispiel 1

Zu 1 l einer Mischung von

80 Vol.-% Kerosin
15 Vol.-% Naphthensäure (NZ 220)
5 Vol.-% Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure

wird viermal hintereinander je 1 l wässrige Lösung

mit	5,6	g Ni/l
	43	g Na/l
	45	g Cl/l
	31	g SO_4
	pH = 6,0	

gegeben, unter Vermischung und Zugabe von NaOH-Lösung ein pH-Wert von 6,5 bis 6,7 eingestellt und 5 Minuten extrahiert.

Nach Abstellen des Rührers trennen sich die Phasen innerhalb von 1 bis 2 Minuten vollständig.

Die untere Raffinat-Phase wird jeweils abgelassen und der nächste Teil der wässrigen Lösung aufgegeben und gleichermassen behandelt usw. Die so erhaltenen 4mal 1 l-Raffinat-Phasen enthalten nacheinander 0,01; 1,0; 2,8; 4,8 g Ni/l. Danach enthält die organische Phase nach der vierten Extraktion 13,8 g Ni/l. Zur Strippung werden zunächst 70 ml Salzsäure (20 Gew.-%ig) verwendet. Die Strippung ist nach ca. 5 Minuten beendet.

Nach der Trennung der Phasen wird ein Ni-Strippeluat mit 185 g Ni/l und 0,015 g Na/l erhalten, deren pH-Wert 1,9 beträgt. Nach einer zweiten Strippung mit 70 ml Salzsäure (20 Gew.-%ig) zur Entfernung des restlichen Nickels enthält die organische Phase noch 0,2 g Ni/l.

In den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wird jeweils der getrennte Einsatz der Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure und der Naphthensäure nach dem Stand der Technik gezeigt. Aus diesen Beispielen geht deutlich hervor, dass nach Einsatz von Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure die Extraktionsgeschwindigkeit zwar gut ist, jedoch der anfallende Alkaligehalt sehr hoch ist.

In der Wirkung umgekehrt verläuft der Einsatz von Naph-

thensäure als Extraktionsmittel. Hier ist zwar die Abtrennung von Alkali vorrangig, aber die Extraktionsgeschwindigkeit derart gering, dass ein technischer Einsatz nicht möglich ist.

Vergleichsbeispiel 1

Zu 1 Vol.-Teil organischer Phase, bestehend aus 20 Vol.-% Di-2-äthylhexyl-Phosphorsäure und 80 Vol.-% Kerosin, werden 4mal hintereinander je 1 Vol.-Teil wässriger Lösung mit 5,6 g Ni/l; 43 g Na/l; 45 g Cl/l und 31 g SO_4/l gegeben. Dabei wird unter Rühren bei Raumtemperaturen Natronlauge zugesetzt bis der pH-Wert von 5,5 konstant bleibt. Der Vorgang jeder Extraktion war nach ca. 5 Minuten beendet.

Erhalten wurden 4 Raffinat-Teile mit den ansteigenden Ni-Konzentrationen von 0,7; 2,8; 5,3; 5,6. Die anschliessende Reextraktion mit 20 %iger Salzsäure ergab ein Strippeluat mit 74 g Ni/l und 25 g Na/l.

Vergleichsbeispiel 2

Zu 1 Vol.-Teil organischer Phase aus 14 Vol.-% Naphthensäure (NZ 220) und 86 Vol.-% Kerosin werden 2 Vol.-Teile wässrige Phase mit 6 g Ni/l; 57 g NaCl/l und 139 g Na_2SO_4/l gegeben. Bei Raumtemperatur wurde unter Rühren 32 %ige NaOH zutropfen lassen, derart, dass der pH-Wert von 7,5 nicht überschritten wurde und solange bis dieser Wert konstant blieb.

Der Extraktionsverlauf und deren Geschwindigkeit wurden auf einem pH-Schreibgerät verfolgt. Bis Ende der Extraktion wurden insgesamt mehr als 90 Minuten registriert. Nach Abtrennung der wässrigen Phase, deren Ni-Gehalt 0,05 g/l betrug, wurde nochmals 1/2 Vol.-Teil der wässrigen Ausgangslösung mit der beladenen organischen Phase verrührt, dabei sank der pH-Wert der Emulsion auf 7,0. Das anschliessend durch 20 %ige Salzsäure erhaltene Strippeluat enthielt 100 g Ni/l und 1,0 g Na/l.