



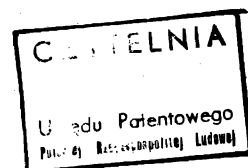
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.01.77 (P. 211531)

Pierwszeństwo: 30.01.76 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981



Int. Cl.² C22B 15/00
B01D 11/00

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Kompozycja do ekstrahowania miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja do ekstrahowania miedzi z roztworów wodnych, zwłaszcza z roztworów uzyskanych po obróbce rud kwasami.

Znany jest sposób ekstrahowania metali, zwłaszcza miedzi, z roztworu wodnego, w którym metal jest w postaci na przykład soli, polegający na tym, że roztwór ten kontaktuje się z roztworem p-hydroksyarylooksymu w rozpuszczalniku organicznym, a następnie oddziela się fazę organiczną, do której przeszła część metalu w postaci związku chelatowego z o-hydroksyarylooksymem. Z fazy organicznej metal można odzyskać przez potraktowanie jej roztworem kwasu i wydzielenie metalu np. elektrolitycznie.

Podczas reakcji, w wyniku której tworzy się chelatowy związek metalu, powstaje również kwas powodujący obniżenie pH, roztworu. Reakcja jest odwracalna i zachodzi do osiągnięcia punktu równowagi, która jest tym korzystniejsza dla tworzenia się związku chelatowego, im wyższa jest wartość pH roztworu. Często roztwór wodny zawierający sól metalu, np. miedzi, pochodzi z obróbki rudy kwasami i posiada niskie pH. Ponieważ ilość związku chelatowego istniejącego w stanie równowagi jest tym mniejsza im niższe jest pH, jedynie te o-hydroksyarylooksyminy, które odznaczają się silnym działaniem chelatującym, będą w stanie w wysokim stopniu ekstrahować metal z roztwo-

2

rów o niskim pH lub o wysokiej zawartości metalu.

Korzyści wynikającej z silnego działania chelatującego wspomnianych oksymów, dzięki czemu uzyskuje się wysoki stopień ekstrakcji, towarzyszy niedogodność polegająca na tym, że część miedzi po potraktowaniu ekstraktu kwasem o odpowiedniej mocy pozostaje nadal jako chelat. Nie jest to miedź stracona, gdyż chelat ten zostaje zawrócony do procesu, jednakże powoduje to obniżenie jego wydajności.

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że odzysk miedzi z roztworów obrabianych kwasem można znacznie zwiększyć stosując do ekstrakcji odpowiednią kompozycję.

Według wynalazku, kompozycja do ekstrahowania z roztworów wodnych, nadająca się do rozpuszczania w rozpuszczalnikach organicznych nie mieszających się z wodą, zawiera o-hydroksyarylooksym, który jest silnym czynnikiem ekstrakcyjnym metali, posiadający jako podstawnik grupę z co najmniej 3 alifatycznymi lub alicyklicznymi atomami węgla, albo mieszaninę izomerów takiego o-hydroksyarylooksymu różniących się pod względem konfiguracji wspomnianej grupy, oraz alkilofenol w ilości od 0,1 do 30-krotnej ilości, licząc wagowo, zawartego o-hydroksyarylooksymu, przy czym alkilofenol zawiera co najmniej 3 alkilowe

atomy węgla i ewentualnie jest podstawiony atomem chloru lub grupą cyjanową.

Dobrze są znane o-hydroksyaryloksymy o korzystnych właściwościach ekstrahowania metali z roztworów wodnych soli tych metali. Do nich należą np. alkilo- lub alkoksyalicyloaldoksymy, opisane w belgijskich opisach patentowych 796 835 i 833 774, podstawione np. grupami alkilowymi lub alkoksy, o-hydroksyarylo- lub -alkiloketoksymy, opisane w brytyjskim opisie patentowym 1 322 532, w opisie zgłoszeniowym RFN nr 2 407 200 i w belgijskim opisie patentowym nr 804 031, o-hydroksyaryloberzyloketoksymy, opisane w belgijskim opisie patentowym nr 804 030 i o-hydroksybenzofenoksymy, opisane w opisach patentowych St. Zjedn. AP nr 3 428 449 i nr 3 655 347. Aby oksym i jego związek z metalem posiadały odpowiednią rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, powinien on zawierać pewne grupy, np. alkilowe, alkilenowe lub cykloalkilowe o co najmniej trzech atomach węgla, korzystnie do 20 atomów węgla. Rozpuszczalność można jeszcze zwiększyć stosując mieszaninę oksymów.

W kompozycji według wynalazku korzystne są tylko te oksymy, które posiadają bardzo wysoką zdolność ekstrakcyjną względem miedzi. Za takie uważa się te oksymy, które w 0,2 molarnym roztworze węglowodoru alifatycznego zawierającego 50% teoretycznej ilości miedzi są w równowadze z 0,1 molarnym roztworem miedzi, w postaci nadchloranu, przy pH poniżej 1.

Jako przykłady p-hydroksyaryloksymów o silnych właściwościach ekstrakcyjnych w stosunku do miedzi można wymienić o-hydroksyaryloketoksymy posiadające w pozycji 3 podstawnik elektroujemny, np. oksym 3-chloro-5-nonylobenzofenonu i podobne, znane z opisu patentowego St. Zjedn. AP nr 3 655 347, które w wyżej opisanym badaniu zdolności ekstrakcyjnej są w równowadze przy pH poniżej 0,5, inne o-hydroksyaryloketoksymy zawierające podstawnik elektroujemny w pozycji 3, np. halogen, znane z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 322 532 lub z belgijskich opisów patentowych nr 804 030 i nr 804 031, a także podstawione salicyloaldoksymy, np. alkilosaliciloaldoksymy, znane z belgijskich opisów patentowych nr 796 836 i nr 833 774, wykazujące równowagę w wyżej opisanym badaniu zdolności ekstrakcyjnej przy pH około 0,5.

o-Hydroksyaryloketoksymy, które w pozycji 3 nie posiadają podstawnika elektroujemnego, opisane np. w brytyjskim opisie patentowym nr 1 322 532, w opisie patentowym St. Zjedn. AP nr 3 428 449 i w belgijskich opisach patentowych nr 804 030 i 804 031, we wspomnianym badaniu zdolności ekstrakcyjnej są w równowadze przy pH około 1,2 lub wyższym i wobec tego nie nadają się do kompozycji według wynalazku.

Dodatek alkilofenoli zwiększa nieco zdolność usuwania metalu z chelatów powyższych związków w etapie traktowania wodnym roztworem kwasu nieorganicznego, lecz zostaje to więcej niż skompensowane przez znaczne obniżenie zdolności przechodzenia metalu do oksymu w etapie ekstrak-

cji, tak że ogólny efekt jest ujemny. Jednakże gdy silnie działające oksymy zawierają również alkilofenol jak to ma miejsce w kompozycji według wynalazku, powoduje to wprawdzie obniżenie zdolności przechodzenia metalu w etapie ekstrakcji, lecz strata na metalu jest mniejsza niż zysk w etapie traktowania ekstraktu roztworem kwasu mineralnego i w sumie uzyskuje się efekt korzystniejszy niż bez alkilofenolu.

Ze względu na wysoką skuteczność i szybkość wymiany miedzi zawartej w roztworze w dużym stężeniu, szczególnie korzystne są salicyloaldoksymy alkilowe, zwłaszcza gdy grupy alkilowe tworzą łańcuch rozgałęziony zawierający co najmniej 5 atomów węgla, na przykład mieszane 5-nonylo-salicyloaldoksymy i mieszane 5-heptylosalicyloaldoksymy, zwłaszcza mieszanina 5-nonylosalicyloaldoksymów, której składniki różnią się pod względem budowy łańcucha nonyloвого.

Mieszaninę taką uzyskuje się przez formylowanie i przeprowadzenie w oksymy mieszaniny p-nonylofenoli, które z kolei otrzymuje się przez kondensację fenolu z trymerem propylenowym. W mieszaninie 5-heptylosalicyloaldoksymów poszczególne składniki różnią się pod względem budowy łańcucha heptyloвого i otrzymuje się ją podobnie z heptylofenoli.

Jako odpowiednie alkilofenole wymienia się dowolny krezol i ich mieszaniny, a zwłaszcza fenole zawierające w alkilu od 3 do 15 atomów węgla, na przykład p-III-rz.-butylofenol, p-heptylofenol, 4-amilo-5-metylofenol, 2-chloro-4-nonylofenol, 2-cyano-4-nonylofenol, p-dodecylofenol, m-pentadecylofenol i p-nonylofenol, a także ich mieszaniny. Niekorzystne są fenole z grupami alkilowymi powyżej 15 atomów węgla, gdyż powodują powstawanie emulsji. Korzystne są alkilofenole posiadające grupy alkilowe od 4 do 12 atomów węgla, zwłaszcza mieszanina p-nonylofenoli otrzymana przez kondensację fenolu z trymerem propylenowym.

Zawartość w kompozycji oksymu zależy od stężenia soli miedzi w wyjściowym roztworze wodnym poddawany ekstrakcji i od aparatury. Na ogół jednak korzystne stężenie wynosi od 5 do 200 g oksymu na litr rozpuszczalnika organicznego. Wyższa zawartość oksymu może wpłynąć na niekorzystny wzrost lepkości fazy organicznej powodując trudności operacyjne, natomiast niższa zawartość będzie wymagać niepotrzebnie dużych objętości rozpuszczalnika.

Do roztworów wodnych zawierających 5 g lub więcej miedzi korzystnie stosuje się 20 do 200 g oksymu na litr rozpuszczalnika organicznego, zawierającego alkilofenol w ilości od 10 do 300% wagowych użytego oksymu, korzystnie 30—200%. W przypadku operowania wysokimi stężeniami wpływ fenolu na dobre wyniki w etapie obróbki ekstraktu kwasem jest tym wyraźniejsze, im jest wyższe stężenie oksymu i w stosunku do niego niższa ilość alkilofenolu.

Do roztworów bardziej rozcieńczonych, zawierających na przykład od 0,5 do 3 g miedzi w litrze, korzystnie stosuje się roztwór zawierający

od 5 g wzwyż, korzystnie 10 do 20 g, oksymu w litrze, z dodatkiem alkilofenolu w ilości od 2 do 10 razy większej od użytego oksymu, a nawet, jeśli to pożądanie, można użyć 20-krotną ilość alkilofenolu w stosunku do oksymu.

Kompozycja według wynalazku może zawierać dowolny rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą i przy danym pH roztworu poddawanego ekstrakcji obojętny w stosunku do wody, miedzi i oksymu. Korzystnymi rozpuszczalnikami są np. węglowodory alifatyczne, alicykliczne i aromatyczne, oraz ich mieszaniny, zwłaszcza takie, które zawierają niewiele (lub wcale) składnika aromatycznego, także węglowodory chlorowcowane, zwłaszcza chlorowane, włącznie z rozpuszczalnikami o gęstości większej od wody, takie jak węglowodory o wysokim stopniu schlorowania, np. czterochloroetylen, trójkloroetan, trójkloroetylen i chloroform.

Przeprowadzenie ekstrakcji i wydzielenie miedzi przy użyciu kompozycji według wynalazku korzystnie obejmuje cztery etapy: 1) kontaktowanie roztworu zawierającego sole miedzi z kompozycją według wynalazku, w obecności rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą, 2) oddzielenie od fazy wodnej fazy organicznej zawierającej wyekstrahowaną miedź w postaci chelatu z o-hydroksyarylooksymem, 3) kontaktowanie tak otrzymanej fazy organicznej z roztworem wodnym kwasu mineralnego i 4) oddzielenie od fazy organicznej fazy wodnej zawierającej miedź w postaci soli z kwasem mineralnym.

Pierwszy i drugi etap można przeprowadzić w temperaturze pokojowej lub jeśli to wskazane w temperaturze nieco podwyższonej, podczas mieszania, tak aby zachodziło zwiększenie powierzchni styku fazy wodnej z fazą organiczną, powodując szybszą reakcję tworzenia kompleksu i ekstrakcję. Następnie mieszaninę pozostawia się do rozwarstwienia i rozdziela fazę wodną i organiczną. Sposób może być prowadzony systemem periodycznym lub, korzystniej, ciągłym.

Ilość rozpuszczalnika organicznego dobiera się w zależności od warunków, takich jak ilość wodnego roztworu poddawanego ekstrakcji, stężenie w nim soli miedzi i rodzaj aparatury. Korzystnie, zwłaszcza w systemie ciągłym, stosuje się wodny roztwór i rozpuszczalnik mniej więcej w równych objętościach.

Warunki w pierwszym i drugim etapie, zwłaszcza pH, dobiera się w zależności od metali obecnych w roztworze wodnym. Na ogół korzystne są takie warunki, w których oksym nie tworzy kompleksów z metalami niepożądanymi, czyli następuje ekstrakcja zasadniczo tylko odzyskiwanej miedzi. Ponieważ podczas tworzenia się kompleksu może uwalniać się kwas, wówczas konieczne jest dodawanie alkaliów, tak aby utrzymywać pH przez cały czas w takim zakresie, jakie jest korzystne dla trwałości kompleksu, jednakże na ogół należy tego unikać, zwłaszcza gdy sposób jest prowadzony systemem ciągłym.

Kompozycja według wynalazku nadaje się szczególnie do ekstrakcji miedzi, która z o-hydroksy-

arylooksymami tworzy trwałe kompleksy przy niskich wartościach pH z roztworów które zawierają także żelazo, kobalt i nikiel. Przy pH poniżej 3 można ją zasadniczo wyekstrahować wolną od tych metali.

Etap trzeci i czwarty sposobu można dogodnie przeprowadzić kontaktując ze sobą roztwór zawierający kompleks oksymu z metalem w rozpuszczalniku organicznym, otrzymany w drugim etapie sposobu, z roztworem wodnym kwasu mineralnego, w odpowiedniej temperaturze, zwykle w temperaturze otoczenia, lub, jeśli to korzystne, nieco podwyższonej, przy mieszaniu, lub innym wzbudzeniu mieszaniny w celu zwiększenia powierzchni styku fazy organicznej z fazą wodną, przyspieszając w ten sposób rozkład kompleksu. Po uspokojeniu się mieszaniny i rozwarstwieniu rozdziela się fazy. Podobnie jak przy ekstrakcji, stosuje się korzystnie równe objętościowo ilości fazy wodnej i fazy organicznej. Operację tę można przeprowadzać metodą okresową lub korzystniej ciąglą. Oddzieloną warstwę organiczną zawierającą zregenerowany oksym, alkilofenol i pozostałe ilości miedzi, można zawrócić do pierwszego etapu procesu. Warstwę wodną zawierającą sól miedzi z kwasem mineralnym poddaje się odpowiedniej obróbce, korzystnie elektrolizie, otrzymując miedź metaliczną.

Jako kwas mineralny korzystnie stosuje się kwas siarkowy o odpowiedniej mocy, to jest od 100 do 250 g w litrze. Po elektrolizie wodny roztwór, zawierający nie odzyskaną miedź w postaci soli, zwraca się do trzeciego etapu procesu.

Oprócz oksymów kompozycja według wynalazku może dodatkowo zawierać i inne ligandy, na przykład alkohole alifatyczne o długim łańcuchu, jak alkohol kaprylowy, izodekanol, tridekanol-1 lub 2-etyloheksanol, korzystnie w ilości od 0,5 do 10% wagowych użytego rozpuszczalnika.

Czasami pożądanie jest dodanie anionowego środka powierzchniowoczynnego, np. kwasów sulfonowych lub estrów fosforowych, w celu przyspieszenia tworzenia się kompleksu i wymiany metalu między fazami wodną i organiczną.

Kompozycja według wynalazku może być w postaci roztworu w stężeniu odpowiednim do bezpośredniego użycia w opisanym procesie lub, w celu łatwiejszego magazynowania i transportu może być bardziej stężony (do rozcieńczenia przed użyciem).

Niżej podane przykłady ilustrują wynalazek, nie ograniczając jego zakresu. Występujące w nich części i procenty podano wagowo (jeśli nie zaznaczono inaczej).

Przykład I. 20 części roztworu zawierającego 200 g 5-nonylosalicyloaldoksymu (otrzymanego według belgijskiego opisu pat. nr 796 835) w litrze rozpuszczalnika „Escaid 100” (nafta zawierająca 80% związków alifatycznych), mieszano energicznie w temperaturze 20°C z 40 częściami roztworu wodnego zawierającego 15 g/l miedzi w postaci siarczanu miedzi i kwas siarkowy do uzyskania pH 2,0. Po 15 minutach, przerwano mieszanie, oczekano, aż nastąpiło rozwarstwienie, po czym fazę

organiczną oddzielono i oznaczono w niej zawartość miedzi.

16 części fazy organicznej mieszano przez 15 minut w 50 częściach wodnego roztworu, do uwalniania metalu z kompleksu, zawierającego 30 g/l miedzi (jako siarczan miedzi) i 150 g/l kwasu siarkowego. Po odstaniu oddzielono fazę organiczną, w której oznaczono zawartość miedzi.

Wyniki oznaczania wykazały, że po ekstrakcji faza organiczna zawierała 22,02 g miedzi w litrze, a po działaniu roztworem kwasu ilość ta zmalała do 15,60 g, a zatem odzysk miedzi wyniósł 6,42 g/litr roztworu oksymu.

W celu wykazania wyższości sposobu według wynalazku nad sposobem znanym, postępowano jak wyżej, lecz roztwór w rozpuszczalniku Escaid zawierał dodatkowo p-nonylofenol w ilości 100 g/l.

Faza organiczna po ekstrakcji zawierała 21 g miedzi w litrze, a po działaniu kwasem 10,99 g, czyli odzysk miedzi wyniósł 10,11 g w 1 litrze roztworu oksymu, co stanowi wzrost o 57% ilości odzyskanej miedzi/litr roztworu oksymu.

Przykład II. Postępowano jak w przykładzie I, stosując w pierwszym etapie 1 część roztworu w rozpuszczalniku Escaid 100, zawierającego 50 g/l 5-nonylosalicyloaldoksymu i ewentualnie 50 g/l p-nonylofenolu, oraz 2 części wodnego roztworu o pH 2,0 zawierającego 3,0 g/l miedzi. W drugim etapie, do uwalniania miedzi kwasem, stosowano 1 część fazy organicznej po ekstrakcji i 1 część roztworu kwasu do uwalniania miedzi, przygotowanego jak w przykładzie I. Uzyskano następujące wyniki:

W nieobecności nonylofenolu faza organiczna po ekstrakcji zawierała 5,34 g miedzi w litrze i 3,40 g/l po działaniu kwasem w drugim etapie, co daje odzysk miedzi 1,94 g/l.

W obecności nonylofenolu odpowiednie wyniki wynosiły 5,00 g/l i 2,26 g/l, czyli odzysk miedzi wyniósł 2,74 g/l, a to stanowi wzrost o 41% w porównaniu z doświadczeniem bez nonylofenolu.

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie II, lecz zamiast 5-nonylosalicyloaldoksymu użyto 64,4 g/l (czyli molarnie odpowiadającą ilość) oksymu 5-nonylo-2-hydroksybenzofenonu (otrzymanego wg opisu pat. St. Zjedn. AP nr 3 428 449). Otrzymano następujące wyniki:

W nieobecności nonylofenolu po ekstrakcji faza organiczna zawierała 4,00 g/l miedzi, a po działaniu kwasem 0,28 g/l, co daje odzysk miedzi 3,72 g/l.

W obecności nonylofenolu zawartość miedzi wynosiła odpowiednio 3,52 g i 0,14 g, czyli odzysk wyniósł 3,38 g/l, zatem obecność nonylofenolu, gdy jako oksym stosowano ketoksym, wpłynęła na wyniki ujemnie.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie II, lecz zamiast 5-nonylosalicyloaldoksymu użyto 71 g/l (czyli ilość molowo równoważną) oksymu 2-hydroksy-3-chloro-5-nonylobenzofenonu (wg opisu pat. St. Zjedn. AP nr 3 655 347). Uzyskano wyniki:

W nieobecności nonylofenolu po ekstrakcji faza organiczna zawierała 4,80 g miedzi w litrze, a po

działaniu kwasem 4,04 g, co daje odzysk miedzi 0,76 g/l.

W obecności nonylofenolu zawartość miedzi wynosiła odpowiednio 4,73 g i 3,745 g, zatem odzysk wyniósł 0,985 g/l.

Wyniki te potwierdzają, że w przypadku użycia 2-hydroksy-3-chloro-5-nonylobenzofenonu, który posiada silne właściwości ekstrakcyjne, dodatek nonylofenolu wpłynął korzystnie na odzysk miedzi (w powyższych warunkach wzrost o 30%).

Przykład V. Przygotowano roztwory w rozpuszczalniku Escaid 100, z których każdy zawierał 50 g/l 5-nonylosalicyloaldoksymu i równomolową ilość alkiлоfenolu, jak podano w tablicy 1. Każdy roztwór kontaktowano z roztworem wodnym siarczanu miedzi, do uzyskania w roztworze organicznym 5,4 g miedzi w litrze. 1 część tak otrzymanego roztworu organicznego mieszano energicznie z 0,25 części wodnego roztworu kwasu do uwalniania miedzi z kompleksu (roztwór ten przygotowany jak w przykładzie I).

Mieszanie kontynuowano do uzyskania stanu równowagi, po czym oddzielono fazę organiczną, którą analizowano na zawartość miedzi. Wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Fenol	Stężenie fenolu, g/l	Zawartość miedzi, g/l, po obróbce kwasem
—	—	3,59
m-pentadecylofenol	57,8	2,92
2-metylo-4-nonylofenol	44,5	3,15
p-III rz.-butylofenol	28,5	2,94
2-chloro-4-nonylofenol	48,3	2,81
p-nonylofenol	41,8	2,84

Przykład VI. Przygotowano roztwór ekstrakcyjny, który zawierał 15 g 5-nonylosalicyloaldoksymu (otrzymanego według belgijskiego opisu pat. nr 796 835) i 45 g 4-nonylofenolu w litrze rozpuszczalnika Escaid 100. 30 części tego roztworu kontaktowano przez 15 minut, przy energicznym mieszaniu, w temp. 20°C, z 60 częściami roztworu wodnego zawierającego 1,0 g/l miedzi jako siarczan, przy pH 2,0. Po tym czasie uzyskano stan równowagi rozdziału miedzi między obie fazy. Po rozwarstwieniu faz, oddzielono fazę organiczną, w której oznaczono zawartość miedzi.

Część fazy organicznej zawierającej miedź poddano działaniu równej ilości (objętościowo) wodnego roztworu zawierającego 150,0 g/l kwasu siarkowego i 30 g/l siarczanu miedzi. Jest to skład typowego wyczerpanego roztworu po elektrolizie miedzi. Po energicznym mieszaniu, mieszanie po-

zostawiono do rozwarstwienia, po czym oddzieloną fazę organiczną analizowano na zawartość miedzi.

Faza organiczna po ekstrakcji zawierała 1,49 g miedzi w litrze, a po obróbce kwasowej 0,42 g, co daje odzysk miedzi 1,07 g/l roztworu ekstrakcyjnego oksym/nonylofenol.

Dla porównania wykonano doświadczenie, w którym postępowano jak wyżej, lecz użyto roztwór w Escaid 100 zawierający 15 g/l 5-nonylosalicyloaldoksymu, bez nonylofenolu. W tych warunkach faza organiczna po ekstrakcji zawierała 1,58 g miedzi w litrze, a po obróbce kwasowej 0,78 g, czyli odzysk miedzi wynosił tylko 0,80 g/l.

nia się równowagi. Użyty roztwór wodny kwas miał we wszystkich przypadkach ten sam skład: 150 g kwasu siarkowego i 30 g miedzi (użytej jako siarczan) w litrze wody. Po oddzieleniu faz, oznaczono w nich miedź.

Przykład IX. 1 część (objętościowo) roztworu Escaid 100, zawierającego w litrze 50 g 5-nonylosalicyloaldoksymu i 50 g p-krezolu, mieszano energicznie z dwoma częściami roztworu wodnego zawierającego 3,0 g miedzi w litrze (w postaci siarczanu), przy pH 2,0. Po 15 minutach mieszanie przerwano, rozdzielono fazy i oznaczono miedź w fazie organicznej. Jedną część tak uzyskanej fazy

Tabela 2

Stosunek roztw. ekstrakcyjnego do roztw. wodnego (objętościowo)	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 6
Ilość miedzi w fazie org. (g/l)	0,34	0,50	0,98	1,33	1,49	1,59	1,64	1,65
Ilość miedzi w fazie wodnej (g/l)	—	—	0,04	0,13	0,26	0,47	0,59	0,73

Przykład VII. Wykonano szereg ekstrakcji stosując różny stosunek objętościowy roztworu ekstrakcyjnego do wodnego roztworu poddawanego ekstrakcji. Roztwór ekstrakcyjny składał się z 15 g/l 5-nonylosalicyloaldoksymu i 45 g/l 4-nonylofenolu w rozpuszczalniku Escaid 100. Roztwór wodny zawierał 1,0 g/l miedzi w postaci siarczanu. Ekstrakcję prowadzono przez 15 minut przy energicznym mieszaniu, w temperaturze 25°C i przy pH 2,0. Po rozdzieleniu faz oznaczono zawartość miedzi w obu fazach.

Przykład VIII. Roztwór ekstrakcyjny, przygotowany jak w przykładzie VII, kontaktowano z wodnym roztworem miedzi, aż do wyekstrahowania miedzi do zawartości w fazie organicznej 1,77 g. Część tej fazy mieszano energicznie z różnymi objętościami wodnego roztworu kwasu do ustale-

organicznej poddano kontaktowi z dwoma częściami (objętościowo) wodnego roztworu kwasu, o składzie 150 g kwasu siarkowego i 30 g miedzi (jako siarczanu) w litrze wody. Po 15 minutach mieszania rozdzielono fazy i ponownie oznaczono miedź w fazie organicznej.

Zawartość miedzi w ekstrakcie i roztworze wodnym kwasu wynosiła odpowiednio 5,29 g i 2,34 g w litrze, co oznacza przejście miedzi do roztworu wodnego w ilości 2,95 g/litr. Bez dodatku p-krezolu ekstrakt zawierał 5,4 g miedzi w litrze, a po działaniu roztworem wodnym kwasu przeszło do niego zaledwie 1,94 g/litr. Dodatek p-krezolu spowodował wzrost odzysku miedzi o 52%.

Przykład X. Postępowano jak w przykładzie IX, zastępując p-krezol 2-cyjano-4-nonylofenolem.

Tabela 3

Stosunek obj. roztw. ekstrakcyjnego do roztworu kwasu	1 : 1	2 : 1	3 : 1	5 : 1	7 : 1	9 : 1	15 : 1
Ilość miedzi w fazie org. (g/l)	0,42	0,44	0,46	0,49	0,53	0,56	0,62
Ilość miedzi w fazie wodnej (g/l)	31,5	32,9	34,2	36,7	39,0	41,8	46,8

Otrzymano następujące wyniki (w gramach na litr):

zawartość miedzi w fazie organicznej	
po ekstrakcji	— 4,37
zawartość miedzi w fazie organicznej	
po obróbce kwasem	— 1,79
ilość miedzi przeniesionej przez	
roztwór ekstrakcyjny	— 2,53

Przykład XI. Postępowano jak w przykładzie II, lecz zamiast 5-nonylosalicyloaldoksydu użyto 5-heptylosalicyloaldoksydu.

Otrzymano następujące wyniki:

5,55 g/l miedzi po ekstrakcji i	
3,80 g/l miedzi po obróbce kwasem, czyli	
1,70 g/l miedzi wynosił odzysk.	

W obecności nonylofenolu faza organiczna zawierała 5,27 g miedzi w litrze, a po obróbce kwasem 2,64 g, czyli odzysk wynosił 2,63 g/l. Dodatek nonylofenolu spowodował więc wzrost odzysku miedzi o 50%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja do ekstrahowania miedzi z roztworów wodnych, nadająca się do rozpuszczania w rozpuszczalnikach organicznych nie mieszających się z wodą, **znamienna tym**, że zawiera o-hydroksyaryloksym, który jest silnym czynnikiem ekstrakcyjnym metali, posiadający jako podstawnik grupę z co najmniej 3 alifatycznymi lub alicyklicznymi atomami węgla, albo mieszaninę izomerów takiego o-hydroksyaryloksymu różniących się pod względem konfiguracji wspomnianej grupy, oraz alkilofenol w ilości od 0,1 do 30-krotnej ilości, licząc wagowo, zawartego o-hydroksyaryloksymu, przy czym alkilofenol zawiera co najmniej 3 alkilowe atomy węgla i ewentualnie jest podstawiony atomem chloru lub grupą cyjanową.

2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą.