



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

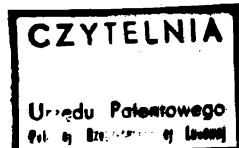
Zgłoszono: 20.12.75 (P. 213972)

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, Jan Szymanowski, Aureliusz
Biniakiewicz, Jan Błaszczyk, Andrzej Olszanowski

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 oraz oksymów o-hydroksyketonów, rozpuszczoną w nie mieszącym się z wodą rozpuszczalniku, a uzyskane związki kompleksowe rozpuszczone w tym rozpuszczalniku rozkłada się za pomocą wodnego roztworu kwasu. 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 mieszącym się z wodą rozpuszczalniku.

Najczęściej stosowanymi ligandami są α -hydroksymy alifatyczne, takie jak oksym 5, 8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu oraz pochodne alkilowe oksymów o-hydroksybenzofenonu, takie jak oksym 2-hydroksy-5-dodecylo-benzofenonu (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 jonów metali nieżelaznych do kompleksowania tych jonów nie stosowano takich pochodnych oksymów o-hydroksybenzofenonu, w których pierścień hydroksyfenylowy nie jest podstawiony grupami alkilowymi lub zawiera jedynie niższe grupy alkilowe.

Według wynalazku do ekstrakcji jonów metali nieżelaz-

2

nych stosuje się roztwory, w których składnik aktywny zawiera 1-24 części wagowe pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów, o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są równe lub różne i oznaczają atom wodoru lub niższą grupę alkilową, 55-85 części wagowych pochodnych alkilowych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, R_2 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą zawierającą od 7 do 26 atomów węgla, a R_4 i R_5 są różne i oznaczają atom wodoru lub grupę hydroksylową oraz 0,2-25 części wagowych oksymu acyloin o ogólnym wzorze 3, w którym R_6 i R_7 są równe lub różne i oznaczają grupy alkilowe prostolaniczne lub rozgałęzione, nasycone lub nienasycone zawierające sumarycznie nie mniej niż 12 atomów węgla. Oksymy acyloin o ogólnym wzorze 3 ułatwiają ekstrakcję i reekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych przy użyciu alkilowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonu o wzorze 2.

Pochodne oksymów hydroksybenzofenonu o ogólnym wzorze 1, które nie zawierają dużych grup alkilowych powodują dalszą poprawę kinetyki ekstrakcji i reekstrakcji jonów metali przy użyciu mieszanin pochodnych oksymów hydroksybenzofenonu o wzorze 2 z oksymami acyloin o wzorze 3. Zmniejszona hydrofobowość tych pochodnych pozwala na ich głębsze przenikanie do fazy wodnej niż w przypadku alkilowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonu o wzorze 2 oraz oksymów acyloin o wzorze 3, co wpływa korzystnie na rozwinięcie przestrzeni reakcji, oraz uwidacznia się w poprawie kinetyki ekstrakcji i re-

ekstrakcji. Po utworzeniu kompleksu przez pochodne oksymu hydroksybenzofenonu o ogólnym wzorze 1, przenikają one do fazy organicznej, gdzie ustala się stan równowagi między poszczególnymi składnikami synergicznej mieszaniny ekstrakcyjnej.

Łączne własności ekstrahujące mieszaniny są wyższe niżby to wynikało z właściwości ekstrakcyjnych tych składników stosowanych oddzielnie. Pochodne oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 1 nie były dotychczas stosowane do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych.

Stwierdzono, że korzystne własności ekstrakcyjne wykazuje środek będący mieszaniną o następującym składzie ilościowym: 65% do 85% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, 0% do 12% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 0% do 12% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu, 0,2% do 25% wagowych oksymu acyloiny.

Analogicznie korzystne własności ekstrakcyjne wykazuje środek będący mieszaniną o następującym składzie ilościowym: 65% do 85% wagowych oksymu 2-hydroksy-4'-alkilobenzofenonu, 0% do 12% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 0% do 12% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu, 0,2% do 25% wagowych oksymu acyloiny.

Dotychczas nie proponowano stosowania preparatów 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.

Sposobem według wynalazku można prowadzić ekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych w szerokim zakresie pH wynoszącym od 1,5 do 12,0. Prowadzenie ekstrakcji sposobem według wynalazku pozwala nie tylko na uzyskanie dobrej zdolności ekstrakcyjnej w środowisku alkalicznym i kwaśnym, lecz także zapewnia dużą szybkość ekstrakcji i reekstrakcji jonów metali nieżelaznych.

Przykład I. Sporządzono mieszaninę ligandów o składzie: 78% wagowych oksymu 2-hydroksy-4'-kerylobenzofenonu, 11% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 2% wagowych oksymu lauryloiny.

Z tej mieszaniny sporządzono 5%-owy roztwór w ksylenie. Porcje po 20 cm³ roztworu siarczynu miedzi o stężeniu 35,8 g Cu⁺⁺/dm³ i pH = 8,35 poddano ekstrakcji porcjami po 20 cm³ roztworu ksylenowego ligandów. Ekstrakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ w temperaturze 20°C przy szybkości obrotów mieszadła 1000 obrotów/minutę. Czas ekstrakcji 30 minut.

W analogicznych warunkach prowadzono reekstrakcję stosując jako czynnik reekstrahujący kwas siarkowy o stężeniu 200 g H₂SO₄/dm³. Wyniki badań zdolności ekstrakcyjnej mieszaniny w kolejnych cyklach ilustruje tabela I.

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio 2-3 krotnie wyższa od zdolności ekstrakcyjnych znanych preparatów handlowych. Tabela II obrazuje stopień ekstrakcji i reekstrakcji uzyskany przy użyciu takiego handlowego preparatu kompleksującego.

Przykład II. Sporządzono mieszaninę o składzie: 60% wagowych oksymu 2-hydroksy-4'-kerylobenzofenonu, 24% wagowych oksymu lauryloiny, 8% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu.

Właściwości ekstrakcyjne otrzymanej mieszaniny badano w identyczny sposób jak w przykładzie I. Wyniki tych badań w kolejnych cyklach ilustruje tabela III.

Tabela I

Nr cyklu	ekstrakcja		reekstrakcja	
	ilość ekstrahowanej miedzi mg	stopień ekstrakcji %	ilość reekstrahowanej miedzi mg	stopień reekstrakcji %
1	107,6	15,1	107,6	100,0
2	107,6	15,1	107,6	100,0
3	107,7	15,2	107,7	100,0
4	107,8	15,2	107,8	100,0
5	107,6	15,1	107,6	100,0

Tabela II

Nr cyklu	ekstrakcja		reekstrakcja	
	ilość ekstrahowanej miedzi (mg)	stopień ekstrakcji (%)	ilość reekstrahowanej miedzi (mg)	stopień reekstrakcji (%)
1	40,8	5,7	37,4	91,7
2	38,1	5,3	37,6	98,7
3	37,6	5,3	37,5	99,7
4	37,5	5,3	37,5	100,0
5	37,6	5,3	37,6	100,0

Tabela III

Nr cyklu	ekstrakcja		reekstrakcja	
	ilość ekstrahowanej miedzi mg	stopień ekstrakcji %	ilość reekstrahowanej miedzi mg	stopień reekstrakcji %
1	100,4	14,0	100,4	100,0
2	100,3	14,0	100,3	100,0
3	100,2	14,0	100,2	100,0
4	100,2	14,0	100,2	100,0
5	100,4	14,0	100,4	100,0

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio 2-3 krotnie wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Tabela IV

Nr cyklu	ekstrakcja		reekstrakcja	
	ilość ekstrahowanej miedzi mg	stopień ekstrakcji %	ilość reekstrahowanej miedzi mg	stopień reekstrakcji %
1	109,5	15,4	109,5	100,0
2	109,4	15,3	109,4	100,0
3	109,8	15,4	109,8	100,0
4	109,4	15,3	109,4	100,0
5	109,7	15,4	109,7	100,0

Przykład III. Sporządzono mieszaninę o składzie: 76% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, 6% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 6% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu, 5% wagowych oksymu laurynoiny.

Właściwości ekstrakcyjne otrzymanej mieszaniny badano w identyczny sposób jak w przykładzie I. Wyniki tych badań w kolejnych cyklach ilustruje tabela IV.

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio 2-3 krotnie wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Przykład IV. Sporządzono mieszaninę o składzie: 60% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, 5% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 4% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu, 24% wagowych oksymu laurynoiny.

Właściwości ekstrakcyjne otrzymanej mieszaniny badano w identyczny sposób jak w przykładzie I. Wyniki tych badań w kolejnych cyklach ilustruje tabela V.

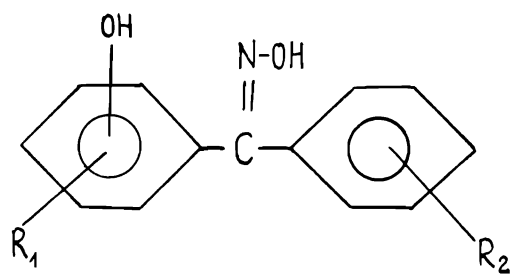
Tabela V

Nr cyklu	ekstrakcja		reekstrakcja	
	ilość ekstaho- wanej miedzi mg	stopień ekstak- cji %	ilość reekstra- howanej miedzi mg	stopień reeks- trakcji %
1	99,0	13,7	99,0	100,0
2	98,9	13,7	98,9	100,0
3	99,0	13,7	99,0	100,0
4	99,0	13,7	99,0	100,0
5	99,1	13,7	99,1	100,0

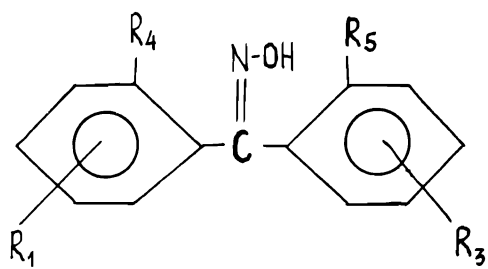
Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio 2-3 krotnie wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Zastrzeżenie patentowe

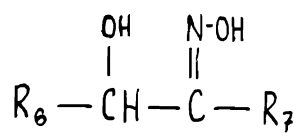
Sposób ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w którym roztwór wodny jonów tych metali traktuje się mieszaniną hydrofobowych pochodnych alkilowych oksymów o-hydroksybenzofenonu oraz oksymów α -hydroksyketonów rozpuszczoną w nie mieszącym się z wodą rozpuszczalniku, a uzyskane związki 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 1-24 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów, o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są równe lub różne i oznaczają atom wodoru lub niższą grupę alkilową, 55-85 części wagowych pochodnych alkilowych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, R_3 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 7 do 26 atomów węgla, a R_4 i R_5 są różne i oznaczają atom wodoru lub grupę hydroksylową, oraz 0,2-25 części wagowych oksymu acyloin o ogólnym wzorze 3, w którym R_6 i R_7 są równe lub różne i oznaczają grupy alkilowe prostolaniczne lub rozgałęzione, nasycone lub nienasycone, zawierające sumarycznie nie mniej niż 12 atomów węgla.



wzór 1



wzór 2



wzór 3