



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 395 409 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1793/88

(51) Int.Cl.⁵ : **C01G 53/00**

(22) Anmeldetag: 11. 7.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1992

(45) Ausgabetag: 28.12.1992

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS4721605 DE-OS3037057 DE-OS2820841 US-PS4234546

(73) Patentinhaber:

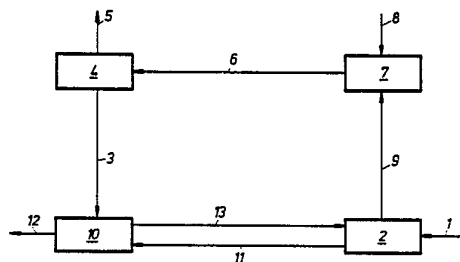
MARR ROLF DIPL.ING. DR.TECHN.
A-8042 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

MARR ROLF DIPL.ING. DR.TECHN.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
LACKNER HEINZ DIPL.ING. DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
BART HANS-JÖRG DIPL.ING. DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR ABTRENUNG VON NICKEL AUS WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Abtrennung von Nickel aus wässrigen Lösungen durch Flüssig/Flüssig-Extraktion, die vorzugsweise als mehrstufige Gegenstromextraktion durchgeführt wird, mit einer organischen Extrahierphase in Gegenwart eines Tensids, bei dem die beladene Extrahierphase zusammen mit Abstreif-säure bis zur Emulsionsbildung homogenisiert wird und die gebildete Emulsion in einem Emulsionsspalter in eine mit Ni-Salz angereicherte Abstreif-säurephase und eine abgereicherte Extrahierphase zerlegt wird, wobei die Extrahierphase vorzugsweise im Kreislauf geführt wird. Bevorzugt wird dabei ein öllösliches Tensid in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Extrahierphase, eingesetzt. Weiterhin bevorzugt wird, daß die Extrahierphase in bekannter Weise ein schwefelhaltiges phosphororganisches Extraktionsmittel, insbesondere eine Bis-(2-äthylhexyl)dithiophosphorsäure, enthält und daß das Extraktionsmittel in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Extrahierphase, eingesetzt wird.



AT 395 409 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Nickel aus wässrigen Lösungen durch Flüssig/Flüssig-Extraktion, die vorzugsweise als mehrstufige Gegenstromextraktion durchgeführt wird, mit einer organischen Extrahierphase in Gegenwart eines Tensids.

Die Abtrennung von Nickel aus wässrigen, insbesondere verdünnten Lösungen, wie z. B. Waschwasser der Galvanikindustrie oder andere nickelhaltige Abwässer, kann mit bekannten Techniken erfolgen. Es bieten sich dazu Verdunstung, Elektrolyse, Fällung, Zementation, Membranverfahren, Extraktion mit Austauscherharzen oder Lösungsmittelextraktion an, siehe z. B. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 17, Verlag Chemie, Weinheim, BRD.

Bei komplex zusammengesetzten Eingangslösungen und schwierigen Trennungen ist in der Regel die Lösungsmittelextraktion die betriebswirtschaftlichste Variante, wenn es darum geht, ein günstig weiterverarbeitbares Konzentrat zu erhalten, siehe R. Marr, H. J. Bart, Metallsalzextraktion, Chem.-Ing.-Techn. 54 (1982) 119-129.

Bei der Aufarbeitung der obigen Ni-Lösungen besteht die Aufgabe, einerseits ein Abwasser zu erhalten, das den Begrenzungen von Abwasseremissionen entspricht, siehe Richtlinien für die Begrenzung von Abwasseremissionen, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft Wien, Sept. 1981, und dabei gleichzeitig ein weiterverwendbares Produkt und keine Deponieprodukte zu gewinnen.

Verdunstung, Elektrolyse, Fällung, Zementation und Ionenaustauscherharze sind bei niedrig konzentrierten Einsatzlösungen entweder zu teuer oder unselektiv oder liefern nur ein Deponieprodukt. Membranverfahren haben den Nachteil, daß sie osmotischen Wassertransport zulassen und somit den Produktstrom verdünnen, siehe H. J. Bart, J. Draxler, R. Marr, Residence time selection in liquid membrane permeation for copper recovery, Hydrometallurgy 19 (1988) 351-360. Darunter leidet die Wirtschaftlichkeit des Prozesses.

Die Lösungsmittelextraktion kennt keine osmotische Verdünnung der Produktphase. Es können beliebige Ionentauscher verwendet werden, wodurch eine hohe Flexibilität gewährleistet ist. Zur Nickelextraktion müssen selektive, flüssige Ionentauscher, wie Thiophosphorsäuren, insbesondere die Bis-(2-äthylhexyl)-dithiophosphorsäure, verwendet werden. Der Anmelder hatte bereits früher gefunden (A 1763/87), daß dieser Ionentauschertyp in einem üblichen Regenerierapparat nicht mit H_2SO_4 , sondern mit HCl regenerierbar ist. Eine Abstreifung des Metalles aus der org. Extraktionsphase mit Schwefelsäure ist jedoch wünschenswert, da Metallsulfatlösungen besser weiterverwertbar sind.

Auch der Einsatz anderer Ionentauschertypen ist möglich, es werden jedoch Thio-phosphorsäuren bevorzugt. Thio-phosphorsäuren sind starke Ionentauscher und auch bei niedrigen Einsatz-pH-Werten verwendbar. Andere Ionentauscher benötigen eine Neutralisation der Einsatzlösung, was u. a. kostengünstig ist, siehe z. B. J. J. Jackobs, M. Allard, S. Behmo, J. Moreau, Nickel and Cobalt extraction using organic compounds, Europ. Pat. Off. Applied Techn. Series, Vol. IV, Pergamon Press, Oxford, 1985 und T. C. Co, M. H. I. Baird, C. Hanson, Handbook of solvent extraction, Wiley Interscience, New York, 1983.

Es konnte festgestellt werden, daß die Hemmung der Regenerierung des Ionentauschers mit Schwefelsäure in der Kinetik des Reextraktionsprozesses zu finden ist, wie später in Tabelle 1 erläutert wird. Die Kinetik dieser heterogenen Grenzflächenreaktion kann verbessert werden, indem man die Phasengrenzfläche, d. h. den Reaktionsort, vergrößert. Die Vergrößerung der Phasengrenzfläche erfolgt parallel mit der Vergrößerung der Tropfenoberfläche der Extraktionsphase und stößt in konventionellen Extrahierapparaten (Mischer-Abscheider oder Kolonnen) auf Grenzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vor allem dadurch gekennzeichnet, daß die beladene Extrahierphase zusammen mit Abstreifsäure bis zur Emulsionsbildung homogenisiert wird und die gebildete Emulsion in einem Emulsionsspalter in eine mit Ni-Salz angereicherte Abstreifsäurephase und eine abgereicherte Extrahierphase zerlegt wird, wobei die Extrahierphase vorzugsweise im Kreislauf geführt wird.

Vorteilhaft wird ein öllösliches Tensid in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Extrahierphase, eingesetzt; das Extraktionsmittel wird vorteilhaft in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Extrahierphase, eingesetzt.

Als Extraktionsmittel wird, wie bereits erwähnt, insbesondere ein schwefelhaltiges phosphororganisches Extraktionsmittel, insbesondere eine Bis-(2-äthylhexyl)dithiophosphorsäure, eingesetzt.

Die Extrahierphase kann weiterhin ein mit Wasser unmischbares inertes Verdünnungsmittel enthalten, das aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Mischungen besteht.

Der Einsatz von schwefelhaltigen phosphororganischen Extraktionsmitteln zur Ni-extraktion ist aus der US-PS 47 21 605 bekannt. Dort ist auch der Einsatz einer Dialkyldithiophosphorsäure beschrieben.

Die DE-OS 30 37 057 betrifft den Einsatz von offensichtlich wasserlöslichen Tensiden in Kombination mit einem Elektrolyten (z. B. Salz) bei der Flüssig-Extraktion.

Erfindungsgemäß ist der Einsatz eines öllöslichen Tensids ohne Elektrolytzugabe vorgesehen.

Die DE-OS 28 20 841 betrifft den Einsatz von 2-Äthylhexylphosphorsäuremono-2-äthylhexylester (EHPNA) und/oder 3,5,5-Trimethylhexylphosphorsäuremono-3,5,5-Trimethylhexylester (TMHPNA) und/oder

Isodecylphosphorsäuremonoisodecylester (IDPNA) als Extraktionsmittel bei der Co- und Ni-Extraktion zur Trennung dieser Elemente voneinander.

Endlich betrifft die US-PS 42 34 546 den Einsatz von verschiedenen α,β -Dioximverbindungen als Extraktionsmittel für Ni.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem die beladene Extrahierphase mit Säure homogenisiert und die gebildete Emulsion in einem Emulsionsspalter in eine mit Ni-Salz angereicherte Säurephase und eine abgereicherte Extrahierphase zerlegt wird, ist dem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird insbesondere eine thio-phosphorsäurehaltige Extrahierphase in einem Homogenisator mit Abstreifsäure vermennt und dadurch werden Mikrotropfen und eine extrem hohe Austauschfläche erhalten. Damit kann die Kinetik der Regenerierung soweit verbessert werden, daß eine technische Durchführbarkeit gegeben ist. Die Homogenisierung kann in konventionellen dynamischen oder statischen Homogenisatoren erfolgen. Vorzuziehen sind statische Homogenisatoren wie der Typ, der in der AT-A 1761/87 des Anmelders näher beschrieben wird. Er eignet sich auf Grund seiner speziellen Konstruktion hervorragend für korrosive Medien und ist daher problemlos mit Säuren, wie Schwefelsäure, beaufschlagbar.

15 Die Kontaktzeit der Phasen in jedem beliebigen Homogenisatortyp liegt im Sekundenbereich. Nach dem Verlassen des Homogenisators zerfällt eine unstabilierte Emulsion größtenteils und trennt sich teilweise im Schwerfeld, so daß drei Phasen, nämlich Regeneriersäure, Extrahierphase und Emulsionsphase erhalten werden. Diese Trennung ist vorerst unerwünscht, da die Emulsion eine Stabilität im Minutenbereich haben soll, da ansonsten die Wirksamkeit der Abstreifung nicht gegeben ist, wie aus der folgenden Tabelle 1 ersichtlich. Es ist daher notwendig, der Extrahierphase eine tensidische Komponente beizugeben, die die Emulsion kurz stabilisieren kann. Als solches kann z. B. ein Polyamin ECA 4360 der Fa. Esso verwendet werden.

Tabelle 1: Kinetischer Verlauf der Abstreiflösung von Nickel durch konventionelles Rühren und durch Homogenisieren (in% Regeneration)

Zeit (min)	2	5	10	20	30	120
Rühren	1	3	8	17	20	20,5
Homogenisieren	5	28	42	42	42	42

Das Aufspalten der stabilisierten Emulsion in ihre Einzelbestandteile im natürlichen Schwerfeld ist unbefriedigend. Es wird daher die Emulsion in einem Emulsionsspalter, wie er z. B. in der Erdölindustrie zum Spalten von Bohremulsionen verwendet wird, gespalten. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Kombination von üblicher Flüssig/Flüssigextraktion und Regeneration im Homogenisator-Spalter-Apparat angewendet, die im folgenden an Hand einer Zeichnungsfigur näher beschrieben wird.

Es gelangt die abzureichernde wäßrige Metalllösung über Leitung (1) in den Mixer-Settler (2), wo sie mit einer Extrahierphase (13) behandelt wird, die aus einem Extraktionsmittel gebildet ist oder dieses enthält. In der Praxis liegt das Extraktionsmittel meist gelöst vor. Dies ist bekannt.

40 Im Mixer-Settler (2) wird die Extrahierphase im Mischer vollständig mit Metall beladen, wobei das Metall vom Extraktionsmittel aus der wäßrigen Lösung aufgenommen wird. Im Settler werden die Phasen im Schwerfeld getrennt und die abgereicherte wäßrige Metalllösung (11) geht in den Mixer-Settler (10) und die vollständig beladene Extrahierphase (9) geht zur Regeneration (7). Die Metalllösung (11) wird im Mixer-Settler mit frischer Extrahierlösung (3) in gleicher Weise wie im Mixer-Settler (2) behandelt. Die zweifach abgereicherte Metalllösung wird dabei über Leitung (12) abgezogen. Die teilweise beladene Extrahierphase (13) gelangt in den Mixer-Settler (2).

Die Regeneration der vollständig beladenen Extrahierphase (9) erfolgt mit Schwefelsäure (8) in einem Homogenisator (7). Das Metall aus der Extrahierphase wird dabei durch die Abstreifsäure aufgenommen.

Die Emulsion (6) aus beladener Abstreifphase und regenerierter Extrahierphase gelangt in einen Emulsionsspalter (4), wo sie in ihre Bestandteile zerlegt wird. Dies geschieht z. B. durch Hindurchleiten der Emulsion durch Plattenpakete oder Doppelwandrohre, wo zwischen den Platten oder Rohren eine Wechsellspannung angelegt ist, die die Emulsion spaltet. Die angereicherte Abstreifsäure ist das zu gewinnende Metallkonzentrat und wird über die Leitung (5) abgezogen. Die regenerierte Extrahierphase (3) wird im Kreislauf dem Mixer-Settler (10) zugeführt. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens benötigt man somit eine organische Extrahierphase, welche geeigneterweise 5 bis 25 % Bis-(2-ethylhexyl)dithiophosphorsäure gelöst in technisch üblichen aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen enthält.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind:

- durch den Einsatz der Flüssig-Flüssig-Extraktion kann ein hoch konzentriertes Produkt gewonnen werden.
- Durch die Regeneration der Extrahierphase im Homogenisator kann verdünnte Schwefelsäure als Abstreif-säure verwendet werden, wodurch als Produkte ein leicht handhabbares Nickelsulfat anfällt.
- Kinetisch kontrollierte Systeme, die in einem konventionellen Mischer-Abscheider Apparat technisch nicht durchführbar sind, können mit der neuartigen Kombination Homogenisator-Emulsionsspalter behandelt werden.
- Das Verfahren ist in der Lage, einerseits die behördlich geforderten Einleitwerte für Metallösungen zu garantieren, und andererseits selektiv angereicherte, saure Nickelsulfatlösungen zu produzieren.
- Das Verfahren produziert weiterverwertbare Konzentrate und vermindert entscheidend die Abwasserbelastung.
- bei Einsatz einer schwefelhaltigen Organophosphorverbindung, insbesondere Bis-(2-äthylhexyl)phosphor-säure, kann Nickel auch bei niedrigen pH-Werten extrahiert werden, so daß extrem niedrige Raffinatkonzentrationen erzielt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend auch an Hand von Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1:

Es werden zwei Teile einer wäßrigen Nickelphase, die 0,45 g/l Nickel enthält und einen pH-Wert von 6,1 aufweist, mit einem Teil organischer Extrahierphase behandelt, die 20 % Bis-(2-ethylhexyl)dithiophosphorsäure, 0,7 % ECA 4360 sowie 79,3 % Shellsol T enthält. Die Behandlung erfolgt in zwei Gegenstromstufen in konventionellen Mischer-Abscheidern.

Die Austrittskonzentration der wäßrigen Phase beträgt 7 mg/l Ni in der ersten und 0,8 mg/l Ni in der zweiten Mischer-Abscheiderstufe.

Die mit Nickel beladene organische Extrahierphase wird mit Schwefelsäure mit 250 g/l H₂SO₄ regeneriert. Es wird dazu ein Teil Schwefelsäure mit 50 Teilen beladener Extrahierphase homogenisiert. Nach der Emulsionsspaltung erhält man eine schwefelsaure Produktphase mit 45,1 g/l Nickel und eine regenerierte Extrahierphase, die erneut zur Extraktion verwendet werden kann.

Beispiel 2:

Es wird ein Teil einer wäßrigen Nickelphase, die 1 g/l Nickel enthält und einen pH-Wert von 3,5 aufweist, mit einem Teil organischer Extrahierphase behandelt, die 20 % Bis-(2-ethylhexyl)-dithiophosphorsäure, 0,7 % ECA 4360 sowie 79,3 % Undekan enthält. Die Behandlung erfolgt in drei Gegenstromstufen in konventionellen Mischer-Abscheidern.

Die Austrittskonzentration der wäßrigen Phase beträgt im ersten 150 ppm Ni, im zweiten 8 ppm Ni und im dritten Mischer-Abscheider 1,2 ppm.

Die mit Nickel beladene Extrahierphase wird mit Schwefelsäure mit 5 Mol/l H₂SO₄ regeneriert. Es wird dazu ein Teil Schwefelsäure mit 40 Teilen beladener Extrahierphase homogenisiert. Die dabei entstehende Emulsion wird in einem Emulsionsspalter zerlegt und man erhält eine Produktlösung mit einer Konzentration von 38,8 g/l Nickel. Die regenerierte Extrahierphase im Kreislauf zu den Extraktionsstufen rückgeführt.

Beispiel 3:

Es werden 3 Teile einer wäßrigen Nickelphase, die 1 g/l Nickel enthält und einen pH-Wert von 4,5 aufweist, mit einem Teil organischer Extrahierphase behandelt, die 20 % Bis-(2-ethylhexyl)dithiophosphorsäure, 0,7 % ECA 4360 sowie 79,3 % Toluol enthält. Die Behandlung erfolgt in zwei Gegenstromstufen in konventionellen Mischer-Abscheidern.

Die Austrittskonzentration der wäßrigen Phase beträgt 45 mg/l Ni nach der ersten und 1,7 mg/l Ni nach der zweiten Extraktionsstufe.

Die mit Nickel beladene organische Extrahierphase wird mit 20%iger Schwefelsäure regeneriert. Es wird dazu ein Teil Schwefelsäurephase mit 15 Teilen beladener Extrahierphase kontaktiert. Der Kontakt erfolgt im Gegenstrombetrieb, wobei die Extrahierphase und Regeneriersäure in zwei folgenden Apparaten jeweils homogenisiert und die Emulsion jeweils gespalten werden. Aus dieser zweistufigen Regenerierung erhält man eine wäßrige Produktphase mit 45,1 g/l Nickel und eine regenerierte Extrahierphase, die erneut zur Emulsionsherstellung verwendet werden kann.

Beispiel 4:

Es werden 5 Teile einer wäßrigen Nickelphase die 0,15 g/l Nickel enthält und einen pH-Wert von 5,5 aufweist, mit einem Teil organischer Extrahierphase behandelt, die 15 % Bis-(2-ethylhexyl)dithiophosphorsäure, 0,7 %

ECA 4360 und 89,3 % Shellsol T enthält. Die weitere Behandlung erfolgt in einer Anordnung wie in Beispiel 1. Es wird dabei eine nickelhaltige Abwasserphase mit 2,8 mg/l Nickel und eine Produktphase mit 37,5 g/l Nickel erhalten.

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Verfahren zur Abtrennung von Nickel aus wässrigen Lösungen durch Flüssig/Flüssig-Extraktion, die vorzugsweise als mehrstufige Gegenstromextraktion durchgeführt wird, mit einer organischen Extrahierphase in Gegenwart eines Tensids, dadurch gekennzeichnet, daß die beladene Extrahierphase zusammen mit Abstreifsaure bis zur Emulsionsbildung homogenisiert wird und die gebildete Emulsion in einem Emulsionsspalter in eine mit Ni-Salz angereicherte Abstreifsaurephase und eine abgereicherte Extrahierphase zerlegt wird, wobei die Extrahierphase vorzugsweise im Kreislauf geführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein öllösliches Tensid in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Extrahierphase, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrahierphase in bekannter Weise ein schwefelhaltiges phosphororganisches Extraktionsmittel, insbesondere eine Bis-(2-äthylhexyl)dithiophosphorsäure, enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Extraktionsmittel in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Extrahierphase, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrahierphase ein mit Wasser unmischaes inertes Verdünnungsmittel enthält, das aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Mischungen besteht.

35

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

40

45

50

55

