



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **202 509**

Int.Cl.³ 3(51) B 01 D 11/04

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1)	AP B 01 D/ 2416 194	(22)	13.07.82	(44)	21.09.83
1)	P3127900.7	(32)	15.07.81	(33)	DE

- 1) siehe (73)
- 2) SCHIMMEL, GUENTHER, DR., DIPL.-CHEM.; KRAUSE, WERNER, DR., DIPL.-CHEM.;
- GRADL, REINHARD, DR., DIPL.-CHEM.; DE;
- 3) HOECHST AG, FRANKFURT, DE
- 4) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61085/18/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

4) VERFAHREN ZUR EXTRAKTION VON SCHWERMETALLIONEN AUS WAESSRIGEN LOESUNGEN

57) Beim Verfahren zur flüssig/flüssig Extraktion von Schwermetallionen aus sauren, wäßrigen Lösungen mit Hilfe von wasserunlöslichen Diestern der Dithiophosphorsäure als Extraktionsmittel setzt man phosphorsaure Lösungen mit einem P_2O_5 -Gehalt von 3 bis 80 Gew.-% ein, die frei von Emulsionsbildenden organischen Verunreinigungen sind oder vorher in bekannter Weise von diesen Verunreinigungen befreit wurden, wobei man die erhaltene wäßrige Phase von der Phase, welche die Diester der Dithiophosphorsäure enthält, abtrennt.

241619 4

Berlin, den 8.12.1982

AP B 01 D/241 619/4

(61 085/18)

Verfahren zur Extraktion von Schwermetallionen aus wäßrigen Lösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur flüssig:flüssig Extraktion von Schwermetallionen, insbesondere von Ionen des Cadmiums, Kupfers, Zinks und Arsens aus wäßrigen Lösungen mit Hilfe von wasserunlöslichen Dialkyldithiophosphorsäureestern als Extraktionsmittel.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Entfernung von Schwermetallionen aus wäßrigen, phosphorsauren Lösungen bereitet in der Regel Schwierigkeiten, da in solchen Lösungen die Metallionen komplex gebunden sind.

Beispielsweise enthält die sog. Naßverfahrensphosphorsäure ein breites Spektrum von Verunreinigungen, wozu auch die umweltrelevanten Schwermetalle Kupfer, Arsen und insbesondere Cadmium zählen.

Bei der extraktiven Reinigung von Naßverfahrensphosphorsäure mit organischen Lösemitteln, (europäische Patentanmeldung 0 022 477), fällt ein phosphorsaures Raffinat an, das die gesamten Verunreinigungen der Rohphosphorsäure in relativ hoher Konzentration enthält. Daneben besteht dieses Raffinat im wesentlichen aus Restmengen nicht mehr extrahierbarer Phosphorsäure sowie, je nach Verfahrensgestaltung, mehr oder weniger großen Mengen Schwefelsäure. Um dieses Raffinat geeignet deponieren zu

241619 4

-1a-

8.12.1982

AP B 01 D/241 619/4

(61 085/18)

können, muß es mit einer Base, z. B. Kalk, neutralisiert
und in eine feste, unlösliche Form gebracht werden

(europäische Patentanmeldung O 017 741). Dabei entsteht eine große Menge eines hinsichtlich Umweltbelastung im allgemeinen ungefährlichen Deponieraffinates. Für bestimmte Deponiegelände kann jedoch trotzdem die Auflage bestehen, 5 daß dieses Deponieprodukt weitgehend frei von umweltrelevanten Schwermetallen insbesondere Cadmium, sein muß.

Mehrere Verfahren sind beschrieben, durch die Cadmium aus phosphorsauren Lösungen durch Fällung als Sulfid entfernt 10 werden kann. Schwierigkeiten bereitet allerdings die hohe Löslichkeit des Cadmiumsulfids, insbesondere dann, wenn freie Schwefelsäure vorhanden ist. Diese Schwefelsäure ist sowohl in Rohphosphorsäure als auch in noch höherer Konzentration im Raffinat einer Phosphorsäure-Extraktions- 15 reinigung enthalten.

So wird z.B. in der JP-PS 7 575 115 die Cadmium-Fällung aus phosphorsauren Lösungen im Autoklaven bei Überdruck durch Zugabe eines großen Na_2S -Überschusses beschrieben. 20 Das Verfahren ist kompliziert, energieaufwendig und erfordert einen hohen Chemikalieneinsatz.

In der europäischen Patentanmeldung O 023 195 wird ein Verfahren erwähnt, bei dem zuerst durch Basenzugabe die freie 25 Schwefelsäure neutralisiert und danach mit einem wasserlöslichen Metallsulfid das Cadmium gefällt wird. Das hat zur Folge, daß die Phosphorsäure durch die Teilneutralisation einen Wertverlust erleidet und u. U. schon P_2O_5 mit ausfällt. Allen bisher genannten Verfahren ist gemein, 30 daß eine große Säuremenge filtriert und anschließend entgast werden muß.

Wie aus der zuletzt genannten Patentschrift hervorgeht, ist nicht allein der niedrige pH-Wert der Phosphorsäure für das Ausbleiben der Cadmiumsulfid-Fällung verantwortlich, sondern vor allem der Gehalt an freier Schwefelsäure. Deshalb läßt sich diese bekannte Methode nur dann anwenden, wenn das Phosphorsäure : Schwefelsäure-Verhältnis sehr groß ist. Dies ist jedoch z.B. bei einem Raffinat einer Phosphorsäureextraktions-Reinigung, das mehr H_2SO_4 als H_3PO_4 enthält, nicht der Fall.

Auch Dialkyldithiophosphorsäureester sind bereits bekannt als flüssig/flüssig-Extraktionsmittel zur Extraktion zweiwertiger Schwermetallkationen aus wäßrigen schwefel- oder salzsauren Lösungen, deren Normalität jedoch nicht größer als 1 sein darf (SU-PS 541 882; SU-PS 447 936). Besonders vorteilhaft sollen, auch im stärker sauren Milieu, Mischungen aus Dialkyldithiophosphorsäureester und Trialkylphosphorsäureester sein (DE-OS 2 717 302).

In der europäischen Patentanmeldung O 023 428 wird die Extraktion von Metallen aus schwefelsauren Lösungen mit Diorganyldithiophosphorsäureestern beschrieben die im Organylrest mindestens einen Elektronenakzeptor, in Form eine Halogen-, Nitro-, Cyano-, Amino-, oder Alkoxygruppe, besitzen. Zwar wird dadurch in einigen Fällen die Re-extrahierbarkeit der Metalle verbessert, jedoch werden gleichzeitig die Extraktionsausbeuten schlechter.

Die Extraktion von phosphorsauren Lösungen, insbesondere von solchen mit hohen P_2O_5 -Gehalten, ist hingegen noch nie versucht worden. Die Extraktion von Metallen mit einer Wertigkeit >2 aus Phosphorsäure mit Hilfe von organischen oder phosphororganischen Extraktionsmitteln ist auch schon mehrfach vorbeschrieben worden. Aufgrund der komplexierenden Wirkung des Phosphations liegen jedoch die Verteilungsgleichgewichte dabei recht ungünstig. Beispiels-

24 161 9 4

-4-

8.12.1982

AP B 01 D/241 619/4

(61 085/18)

weise können Uran oder Vanadin mit dem Extraktionsmittelsystem Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure/Tri-n-octylphosphin-oxid (DEHPA/TOPO) aus sog. grüner Phosphorsäure, deren Maximalkonzentration 30 % P_2O_5 betragen darf, extrahiert werden. Die Verteilungskoeffizienten sind < 10 , wodurch mehrere Extraktionsstufen, sowie ein niedriges Phasenverhältnis A : O (anorganische zu organischer Phase) nötig sind. Aus konzentrierter Rohphosphorsäure (~ 50 % P_2O_5) ist eine solche Extraktion nicht mehr möglich. Andere Extraktionssysteme, wie z. B. Diphosphorsäureester, die höhere Verteilungskoeffizienten besitzen, neigen dagegen zu rascher hydrolytischer Zersetzung.

Reines DEHPA oder DEHPA/TOPO-Mischungen sind jedoch nicht in der Lage, umweltrelevante zweiwertige Schwermetalle wie Cu, Cd und Zn oder auch Arsen aus Phosphorsäure zu extrahieren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens, das es ermöglicht, aus phosphorsauren Lösungen, selbst solchen mit hohen P_2O_5 -Konzentrationen von 40 bis 60 %, Schwermetallionen insbesondere des Kupfers, Cadmiums, Zinks und Arsens zu extrahieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Schwermetallionen mit einem Extraktionsmittel zu extrahieren, das einen hohen Verteilungskoeffizienten ergibt, sich leicht von der phosphorsauren Phase abtrennen läßt und selbst nach mehrmaliger Reextraktion mit Mineralsäuren oder Alkalien noch

241619 4

-4a-

8.12.1982

AP B 01 D/241 619/4

(61 085/18)

über ihr volles Extraktionsvermögen verfügt und keine Zersetzungerscheinung zeigt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich diese Aufgabe lösen läßt, wenn man phosphorsaure Lösungen mit einem P_2O_5 -Gehalt von 3 bis 80 %, vorzugsweise von 6 bis 60 %, einsetzt, die frei von emulsionsbildenden organischen Verunreinigungen sind oder vorher in bekannter Weise von diesen

Verunreinigungen befreit wurden, diese Lösungen mit wasserunlöslichen Diestern der Dithiophosphorsäure extrahiert und die dabei erhaltene wäßrige Phase von der Phase, welche die Diester der Dithiophosphorsäure enthält, abtrennt.

5

Als Diester eignen sich insbesondere Dialkyldithiophosphorsäureester mit einer Kettenlänge von 4 bis 18 C-Atomen im Alkylrest.

- 10 Vor allem dann, wenn man die extrahierten Metalle einer weiteren Verwendung zuführen will, empfiehlt es sich die Diester der Dithiophosphorsäure gelöst in einem wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel, wie z.B. Kerosin, einzusetzen und die abgetrennte Diesterphase mit einer
- 15 wäßrigen Halogenwasserstoffsäurelösung zu reextrahieren, wobei die Metalle in die wässrige Phase übergehen. Als Halogenwasserstoffsäure wird vorzugsweise Brom- oder Jodwasserstoff verwendet. Vorteilhafterweise verfährt man dabei so, daß man die abgetrennte Diesterphase mit einer
- 20 wäßrigen Lösung einer alkalischen Verbindung reextrahiert bevor man sie mit dem Halogenwasserstoff behandelt und den alkalischen Extrakt mit dem anschließend erhaltenen halogenwasserstoffsäuren Extrakt, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Mengen einer alkalischen Verbindung, zu
- 25 einer Mischung mit einem pH- Wert von mindestens 7 vereinigt.

- Vorteilhafterweise setzt man die genannten Diester in einer Reinheit größer als 95 % ein, wie man sie aus P_4S_{10} und Alkohol in Gegenwart von Katalysatoren erhält, da
- 30 diese Produkte selbst nach mehrmaligen Extraktionen und Reextraktionen noch über ihr volles Extraktionsvermögen verfügen und keine Zersetzungerscheinungen aufweisen.

Dies hat den Vorteil, daß man die Diester, gegebenenfalls zusammen mit dem wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel, nach Reextraktion der Schwermetallionen im Kreislauf führen kann.

5

Wird eine Wiedergewinnung der entfernten Metalle nicht gewünscht, so ist es ratsam, die Diesterphase, nach Abtrennung von der wäßrigen Phase durch Neutralisation mit einer basischen Verbindung direkt in ein Deponieprodukt zu verwandeln, wobei man zweckmäßigerweise entweder von vornherein auf den Einsatz des organischen Lösungsmittels verzichtet, oder das Lösungsmittel von der Diesterphase abtrennt.

15 Die Mengen, in denen die Diester eingesetzt werden, sollte 0,05 bis 40 Gew%, vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew%, bezogen auf die Menge an phosphorsaurer Lösung, betragen.

20 Für den Fachmann war nicht vorhersehbar, daß es durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingen würde, aus konzentrierten phosphorsauren Lösungen, deren Eigenschaft, mit Schwermetallionen stabile Komplexe zu bilden, bekannt ist, selbst bei Gehalten an P_2O_5 von etwa 50 Gewichts% und mehr mit einem sehr hohen Verteilungskoeffizienten Metallionen wie z.B. des Cadmiums und Kupfers quantitativ, aber auch des Arsens mindestens teilweise zu extrahieren.

30 Dabei sind die Verteilungskoeffizienten so groß, daß selbst bei einem Phasenverhältnis von phosphorsaurer : organische Phase (10 Gewichts%ige Lösung des Dialkyldithiophosphorsäureesters in Kerosin) wie 50 : 1 in einstufiger Verfahrensweise eine praktisch völlige Entfernung der Elemente Kupfer und Cadmium erfolgt.

Die weitgehende Abtrennung der Schwermetalle aus der organischen Phase gelingt am besten in zwei Teilschritten, und zwar wird die Extraktphase mit einer verdünnten wäßrigen Natronlauge behandelt, wobei Arsen sowie teilweise
5 z.B. Cadmium und Zink reextrahiert werden, sodann mit einer Halogenwasserstoffsäure, wobei Cadmium und Zink quantitativ und Kupfer zum größten Teil reextrahiert werden.

10 Ferner wird bei dieser Behandlung der Dialkyldithiophosphorsäureester, der z. Teil in Salzform vorliegt, quantitativ wieder in die Säureform überführt.

Die die Schwermetalle enthaltenden Natronlauge- und Säurephasen werden vereinigt und mit einer Base, vorzugsweise
15 Kalk, neutralisiert, wobei die Metalle in eine unlösliche Hydroxidform o. ä. überführt werden und entsprechend deponiert oder aufgearbeitet werden können.

Für eine kontinuierliche Verfahrensdurchführung unter weit-
20 gehender Entfernung der Elemente Cu, Cd und As empfiehlt es sich, die Reextraktion über mehrere Cyclen nur mit Salzsäure vorzunehmen, wobei die Elemente mit hohen Verteilungskoeffizienten (z.B. Cd, Zn) gestrippt werden, während sich andere mit sehr kleinen Reextraktions-Ver-
25 teilungskoeffizienten wie Cu und As im Extrakt anreichern. Da nach einer bestimmten Zahl von Extraktions-/Reextraktionscyclen die Maximal-Beladung der Extraktphase mit diesen Elementen erreicht ist, muß sodann deren Reextraktion alkalisch (für As) bzw. sauer mit Brom- oder Jodwasserstoff-
30 säure (z.B. für Cu) erfolgen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Entfernung von Schwermetallen aus phosphorsauren Lösungen verzichtet generell auf die Reextraktion. In diesem Fall wird die zur

- Extraktion verwendete Dialkyldithiophosphorsäure in einen niedrigsiedenden inerten Lösemittel wie z.B. Hexan oder Petrolether eingesetzt. Die metallbeladene organische Phase wird sodann auf geeignetem Wege vom Lösemittel gestrippt und das verbleibende saure Gemisch aus Salzen und freier Dialkyldithiophosphorsäure mit einer geeigneten Base wie z.B. Kalk neutralisiert. Auf die Verwendung eines Lösemittels kann auch ganz verzichtet werden.
- 5
- 10 Bezüglich der Wahl des Dialkyldithiophosphorsäureesters gilt, daß mit wachsender Kettenlänge im Alkylrest die Extraktionsfähigkeit nachläßt, jedoch die Reextrahierbarkeit mit Säuren aus der organischen Phase zunimmt. Je nach Lage des zu lösenden Problems wird also ein anderer Ester
- 15 benötigt. Im Interesse einer möglichst hohen Reextrahierbarkeit, insbesondere des Kupfers, sind Dialkyldithiophosphorsäureester mit einer C-Zahl von 8 - 14 im Alkylrest besonders geeignet.
- 20 Das Phasenverhältnis anorganischer Phase (A) : organische Phase (O) bei der Extraktion kann in einem weiteren Bereich variiert und dem jeweiligen Kationengehalt der phosphorsauren Lösung angepaßt werden, jedoch empfiehlt sich zur Erzielung der größtmöglichen Selektivität ein
- 25 möglichst hohes Verhältnis A : O, so daß die zu eliminierenden Elemente mit hohen Verteilungskoeffizienten (Cu, Cd) noch fast quantitativ extrahiert werden und die anderen Metalle bei der Komplexbildungsreaktion verdrängen.
- 30 Für die Reextraktion mit Salzsäure kann ebenfalls ein hohes Phasenverhältnis O : A gewählt werden, z.B. $>20 : 1$, da die Verteilungskoeffizienten für z.B. Cd und Zn dies zulassen. Für die Reextraktion mit Bromwasserstoffsäure
- 35 sollte das Verhältnis möglichst nicht größer als $5 : 1$ sein, da der Verteilungskoeffizient z.B. für Cu, nicht so hoch ist.

2416194

-9-

8.12.1982

AP B 01 D/241 619/4

(61 085/18)

Ausführungsbeispiel

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben, ohne jedoch den Gegenstand der Erfindung darauf zu beschränken.

Beispiele 1 - 5

Eine handelsübliche Marokko-Rohphosphorsäure (46 Gewichts% P_2O_5 , 0,4 Gewichts% SO_4 , 200 ppm C_{org} : Beispiele 2 - 5) bzw. ein Gemisch aus einer solchen und einer Florida-Rohsäure (49 Gewichts% P_2O_5 , 0,6 Gewichts% SO_4 , 300 ppm C_{org} : Beispiel 1), die in bekannter Weise mit Aktivkohle und Kalk vorgereinigt waren ("green acid"), werden in wechselndem Volumenverhältnis mit einer 10 Gewichts%igen Lösung eines Dialkyldithiophosphorsäureesters $(RO)_2 PSSH$ in Kerosin 15 Minuten intensiv gerührt. Nach dem Absitzen werden beide Phasen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 6

Es wird wie in Beispiel 1 - 5 verfahren, jedoch wird eine an P_2O_5 30 Gewichts%ige grüne Säure verwendet, die z. B. in großen Mengen auch als Ausgangsstoff zur Uran-Extraktion dient; Ergebnisse siehe Tabelle 1.

Beispiel 7

Anstelle einer Rohphosphorsäure wird als Rohstoff das von noch gelöstem Alkohol gestrippte Raffinat (Rückstand) einer Phosphorsäure-Extraktionsreinigung verwendet, welches entsteht, wenn man eine grüne konzentrierte Rohphosphorsäure unter Zusatz von Schwefelsäure mit

Amylalkohol extrahiert (7,4 Gewichts% P_2O_5 , 11,6 Gewichts% SO_4 , 200 ppm C_{org}); Ergebnis siehe Tabelle 1.

5 Beispiel 8 - 10

Ein Extrakt der 10 Gewichts% Di(2-ethylhexyl)dithiophosphorsäure und 0,17 Gewichts% Cd, 0,34 Gewichts% Cu, 0,047 Gewichts% As und 0,1 Gewichts% Zn in Kerosin gelöst enthält, wird im Verhältnis A : O = 1 : 20 mit 36 Gewichts%iger Salzsäure bzw. im Verhältnis A : O = 1 : 1 mit 48 Gewichts%iger Bromwasserstoffsäure bzw. im Verhältnis A : O = 1 : 5 mit 10 Gewichts%iger Natronlauge re-extrahiert; Ergebnisse siehe Tabelle 2.

15

Beispiel 11

Eine aus der Reextraktion stammende 36 Gewichts%ige salzsaure Phase (0,9 Gewichts% Cd; 0,5 Gewichts% Zn) und eine 5 Gewichts%ige Natronlauge-Phase (0,07 Gewichts% As) werden im Mengenverhältnis 1 : 1 vereinigt, mit Kalk bis pH 10,5 neutralisiert und die Maische über ein Saugfilter filtriert. Im Filtrat sind anschließend <1 ppm Cd, 2 ppm As und 7 ppm Zn enthalten.

25

Wird eine kupferhaltige Bromwasserstoffsäure (1 Gewichts% Cu, 48 Gewichts% HBr) auf die gleiche Weise neutralisiert und filtriert, sind im Filtrat <1 ppm Cu enthalten.

30

Beispiel 12

Jeweils frische Portionen der in Beispiel 2 - 5 beschriebenen Rohsäure werden im Verhältnis A : O = 10 : 1 fünfmal mit derselben 10 Gewichts%igen Lösung von Di(2-ethylhexyl

35

- dithiophosphorsäure in Kerosin extrahiert. Nach jeder Extraktion wird die organische Phase sukzessive mit 10 Gewichts%iger Natronlauge sowie mit 36 Gewichts%iger Salzsäure jeweils im Verhältnis A : O = 1 : 10 reextrahiert.
- 5 Nach der fünften Extraktion werden in der Phosphorsäure < 0,5 ppm Cd, < 0,5 ppm Cu und 4 ppm As gefunden.

Beispiel 13

- 10 Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch wird als organisches Verdünnungsmittel statt Kerosin n-Hexan verwendet. Nach erfolgter Extraktion und Phasentrennung wird das Hexan von der Extraktphase abdestilliert und zur erneuten
- 15 Verwendung als Lösemittel zurückgeführt. Der verbleibende zähflüssige Rückstand wird mit festem CaO im Verhältnis 1 : 1,5 zu einer festen Masse verrührt und verworfen.

20 Beispiel 14

- Analog Beispiel 3 wird eine Extraktion durchgeführt, wobei auf die Verwendung eines Lösemittels verzichtet wird, so daß ein Phasenverhältnis A : O = 500 : 1 resultiert. Die
- 25 Säure verfügt nach der Extraktion über dieselben analytischen Daten wie in Tabelle 1, Beispiel 3, beschrieben.

Tabelle 1 - Extraktion

Beispiel	A : O	R in (RO) ₂ PSSH	Phase	ppm						Verteilungskoeffizient E _a				
				Cd	Cu	As	Zn	Ni		Cd	Cu	Zn	Ni	
1	2 : 1	2-Ethylhexyl	a	11	15	4								
			b	< 0,5	< 0,5	1				> 57	> 80	n. b.	n. b.	
			c	43	60	n. b.								
2	20 : 1	2-Ethylhexyl	a	21	36	10								
			b	< 1	< 1	5				> 433	> 774	n. b.	n. b.	
			c	840	1500	n. b.								
3	50 : 1	2-Ethylhexyl	a	21	36	10	400	50		300	> 1813	1,37	0,23	
			b	3	< 1	5	390	50						
			c	1700	3400	470	1000	22						
4	10 : 1	Dodecyl	a	21	36	10								
			b	< 1	< 1	6				> 213	> 374	n. b.	n. b.	
			c	410	720	n. b.								
5	5 : 1	Octadecyl	a	21	36	10				2,5	13	n. b.	n. b.	
			b	14	10	6								
			c	66	240	n. b.								
6	20 : 1	2-Ethylhexyl	a	6	8	2,5								
			b	< 0,5	< 0,5	1				> 235	> 328	n. b.	n. b.	
			c	200	280	n. b.								
7	50 : 1	2-Ethylhexyl	a	n. b.	n. b.	1	n. b.	n. b.						
			b	< 1	< 1	0,3	540	60		> 933	> 1933	0,53	0,78	
			c	1400	2900	n. b.	430	70						

a = Säure bzw. Raffinat vor Extraktion

b = Säure bzw. Raffinat nach Extraktion

Tabelle 2 - Reextraktion

Beispiel	A : O	Reextraktions- mittel	ppm in der org. Phase nach Reextraktion			
			Cd	Cu	As	Zn
8	1 : 20	HCl (36%ig)	< 1	3400	470	3
9	1 : 1	HBr (48%ig)	< 1	950	470	< 1
10	1 : 5	NaOH (10%ig)	900	3400	< 10	100

24 1 6 1 9 4

-14-

8.12.1982

AP B 01 D/241 619/4

(61 085/18)

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur flüssig/flüssig Extraktion von Schwermetallionen aus sauren, wäßrigen Lösungen mit Hilfe von wasserunlöslichen Diestern der Dithiophosphorsäure als Extraktionsmittel, gekennzeichnet dadurch, daß man phosphorsaure Lösungen mit einem P_2O_5 -Gehalt von 3 bis 80 Gewichts% einsetzt, die frei von emulsionsbildenden organischen Verunreinigungen sind oder vorher in bekannter Weise von diesen Verunreinigungen befreit wurden, und die erhaltene wäßrige Phase von der Phase, welche die Diester der Dithiophosphorsäure enthält, abtrennt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Extraktionsmittel Dialkyldithiophosphorsäureester mit einer Kettenlänge von 4 bis 18 C-Atomen im Alkylrest einsetzt.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man die Diester der Dithiophosphorsäure gelöst in einem wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man zur Gewinnung der extrahierten Schwermetalle die abgetrennte Diesterphase mit einer wäßrigen Halogenwasserstoffsäurelösung reextrahiert.

241619 4

-15-

8.12.1982

AP B 01 D/241 619/4

(61 085/18)

5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß man die abgetrennte Diesterphase mit einer wäßrigen Lösung einer alkalischen Verbindung reextrahiert, bevor man sie mit der Halogenwasserstoffsäurelösung behandelt, und den erhaltenen alkalischen Extrakt mit dem anschließend gewonnenen halogenwasserstoffsäuren Extrakt, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Mengen einer alkalischen Verbindung, zu einer Mischung mit einem pH-Wert von mindestens 7 vereinigt.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man Diester der Dithiophosphorsäure mit einer Reinheit größer als 95 % einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man die Diester der Dithiophosphorsäure, gegebenenfalls zusammen mit dem organischen Lösungsmittel, nach Reextraktion der Schwermetallionen im Kreislauf führt.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Diesterphase nach Abtrennung von der wäßrigen Phase durch Neutralisation mit einer basischen Verbindung direkt in ein Deponieprodukt verwandelt wird, wobei man entweder von vornherein auf den Einsatz des organischen Lösungsmittels verzichtet oder das Lösungsmittel von der Diesterphase abtrennt.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß man die Diester der Dithiophosphorsäure in Mengen von 0,05 bis 40 Gew% einsetzt, bezogen auf die Menge an phosphorsaurem Lösung.