



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **258 179 A1**4(51) **B 01 D 11/04****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 300 517 6

(22) 06.03.87

(44) 13.07.88

(71) Bergakademie Freiberg, Direktorat für Forschung, Akademiestraße 6, Freiberg, 9200, DD

(72) Beger, Jörg, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD; Hinz, Lutz, Dipl.-Chem., DD; Charewicz, Withold, Prof. Dr. rer. nat., PL; Strzelbicki, Jerzy, Dr. rer. nat., PL

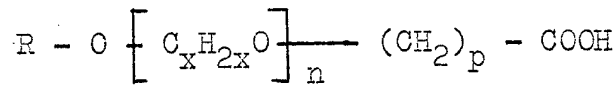
(54) Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren zur Gewinnung von Zink und/oder Cadmium aus wäßrigen Lösungen

(55) Flüssig-Flüssig-Extraktion, Extraktionsmittel, Zinkgewinnung, Cadmiumgewinnung, Zink-Cadmiumtrennung, Oligoethercarbonsäuren

(57) Die Erfindung betrifft ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren zur Gewinnung von Zink und/oder Cadmium aus wäßrigen Lösungen. Ziel der Erfindung ist es, Zink und Cadmium gemeinsam aber auch einzeln selektiv aus wäßrigen sauren bis schwach basischen Lösungen auf ökonomisch vorteilhafte Weise zu extrahieren. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Extraktionsmittel für die selektive Zink- und/oder Cadmiumgewinnung aus wäßrigen Lösungen zu entwickeln, das sich durch geringe Herstellungskosten, durch hohe Trennselektivität, durch hohe Stabilität unter gegebenen Prozeßbedingungen und durch eine geringe Löslichkeit in der wäßrigen Phase auszeichnet und biologisch leicht abbaubar ist. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß als Extraktionsmittel Oligoethercarbonsäuren eingesetzt werden.

Patentanspruch:

1. Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren zur Gewinnung von Zink und/oder Cadmium aus wäßrigen Lösungen unter Verwendung von organischen Extraktionsmitteln, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Extraktionsmittel Oligoethercarbonsäuren der allgemeinen Formel



als individuelle Verbindungen oder als Gemische, wobei

R = einen Alkylrest mit 4–22 C-Atomen oder einen Arylrest, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Alkylreste, Alkoxyreste, Halogenatome und/oder Nitrogruppen substituiert ist oder ein Gemisch verschiedener Alkylreste im Bereich C₄–C₂₂,

x = 2 oder 3,

p = 1–3,

n = 0–20 bedeuten,
eingesetzt werden.

2. Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Oligooxyethylen-, Oligooxypropylen- und/oder Oligooxytrimethylencarbonsäuren eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren zur Gewinnung von Zink und/oder Cadmium aus wäßrigen Lösungen. Es kann auch zur Zink/Cadmium-Trennung angewendet werden. Zink und Cadmium kommen in der Natur meist vergesellschaftet vor, so z. B. in den wichtigen Zinkerzen Galmei und Zinkblende, aber auch in sekundären Ressourcen wie Meeresschlamm oder Flugstäuben in industriellen Prozessen. Zink- und cadmiumionenhaltige Lösungen fallen beim hydrometallurgischen Aufschluß derartiger Rohstoffquellen an. Zink- und/oder Cadmiumionen sind aber auch in industriellen Abwässern, beispielsweise der Viskosefaserindustrie, enthalten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

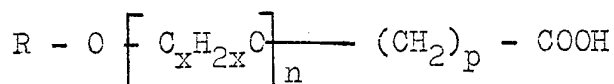
Zur Gewinnung und/oder Trennung von Zink und Cadmium aus Zink- und Cadmiumionen enthaltenden wäßrigen Lösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion sind verschiedene Extraktionsmittel bekannt. Meist sind sie aber technisch schwer zugänglich und damit unökonomisch, für das konkrete Trennproblem zu unselektiv oder ökologisch bedenklich. Im Patent DD 147 619 finden z. B. Acylthioacetamide Verwendung. Der Syntheseweg aus den entsprechenden 1,3-Diketonen und Isothiocyanaten ist sehr aufwendig. Auch die im US-P. 4015980 Verwendung findenden fluorierten β-Diketone zur Zinkextraktion aus ammoniakalischer Lösung sind infolge der hohen Herstellungskosten für das Extraktionsmittel unwirtschaftlich. Weiter werden in der Patentliteratur 8-Sulfonamidochinoline (SU 692542), Sulfonamidooxime (GB 2024185), o-Hydroxyaryloxime (GB 1549615), Hydroxyoxime (GB 1451490) und 8-Hydroxychinoline (GB 1499139) für die Extraktion von Zink aus wäßrigen Lösungen empfohlen. Diese Substanzklassen sind ebenfalls mit einem aufwendigen Syntheseweg verbunden und damit ökonomisch belastet. Die in der Patentliteratur angegebenen Phosphorsäureester, wie z. B. Tributylphosphat (US 4421616), Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäure (DE 3318109; Fr 2338991; Fr 2393069; GB 1556541) und Alkanphosphinsäureester (BRD-OS 2315849) haben den Nachteil, daß bei der Extraktion oft Extraktionsmittelverluste durch Hydrolyse der Ester auftreten. Mit 4-Alkylphenolen (SU 870472) läßt sich Cadmium von Zink in stark ammoniakalischer Lösung abtrennen. Zu beachten ist dabei der eingeschränkte pH-Bereich von 9–11, da die zumeist sauren Zink und Cadmium enthaltenden Lösungen erst mit Ammoniaklösung auf den entsprechenden pH-Bereich eingestellt werden müßten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren, mit dem auf ökonomische Art und Weise Zink und Cadmium gemeinsam aber auch einzeln selektiv aus wäßrigen sauren bis schwach basischen Lösungen extrahiert werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Extraktionsmittel für die selektive Zink- und/oder Cadmiumgewinnung aus wäßrigen Lösungen zu entwickeln, das sich durch geringe Herstellungskosten, durch eine hohe Stabilität unter gegebenen Prozeßbedingungen, durch eine hohe Trennselektivität und durch eine geringe Löslichkeit in der wäßrigen Phase auszeichnet und biologisch abbaubar ist. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß als Extraktionsmittel Oligoethercarbonsäuren der allgemeinen Formel



als individuelle Verbindungen oder als Gemische verwendet werden. Die Substituenten und Indices der allgemeinen Formel haben dabei folgende Bedeutung:

- R = einen Alkylrest mit 4–22 C-Atomen oder einen Arylrest, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Alkylreste, Alkoxyreste, Halogenatome und/oder Nitrogruppen substituiert ist oder ein Gemisch verschiedener Alkylreste im Bereich C₄–C₂₂,
- x = 2 oder 3,
- p = 1–3,
- n = 0–20.

Die Gruppierung [C_xH_{2x}O]_n kann eine definierte Anzahl von Oxyethylen-, Oxypropylen- oder Oxytrimethylen-Einheiten bedeuten oder ein polydisperses Gemisch darstellen. Die Oligoethercarbonsäuren können unverdünnt oder in organischen Lösungsmitteln angewendet werden.

Die Verbindungen weisen in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit auf, wodurch die Konzentration der erfindungsgemäßen Extraktionsmittel auch in organischen Verdünnungsmitteln in weiten Grenzen variierbar ist. Bevorzugte Verdünnungsmittel für die Extraktion sind aromatische oder chlorierte Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische. Der Extraktionsvorgang selbst erfolgt durch eine geeignete Kontaktierung der wäßrigen Zink- und Cadmiumionen enthaltenden Lösung mit der das Extraktionsmittel enthaltenden organischen Phase. Im pH-Bereich von 2,5–9 werden bei Abwesenheit von Alkali- oder Erdalkalichloriden beide Metallionen in die organische Phase überführt. In Gegenwart von 0,3 bis 4 mol/l eines Alkali- oder Erdalkalichlorides, vorzugsweise eines Alkalimetallchlorides, wird bei pH-Werten von 2,5–7,5 nur Zink extrahiert. Wird der Extraktionsvorgang bei pH-Werten von 6,8–9, vorzugsweise aber bei pH-Werten von 7,5–8,5, wiederholt, wird nun Cadmium extrahiert. Nach der Phasentrennung erfolgt die Rückextraktion mit einer 1 N-Salz- oder Schwefelsäure. Die Metalle können aus den anfallenden wäßrigen Phasen nach bekannten Methoden, z. B. Elektrolyse, gewonnen werden.

Die erfindungsgemäßen Extraktionsmittel Oligoethercarbonsäuren können aus nach bekannten Methoden gewonnenen ethoxylierten oder propoxylierten Alkoholen, Phenolen oder Alkylphenolen durch

1. Oxidation mit Salpetersäure,
2. Oxidation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart eines Alkalihydroxids,
3. Flüssigphasenoxidation mit Wasserstoffperoxid oder tert. Butylhydroperoxid in Gegenwart eines Alkalihydroxids und Platin oder Palladium als Katalysator,
4. Oxidation mit Sauerstoff bzw. Luft in Gegenwart eines Alkalihydroxydes und einem Platin- oder Palladium/Kohlenstoff-Katalysator,
5. Umsetzung mit Chloressigsäure oder ihrem Alkalisalz in Gegenwart eines Alkalihydroxids und anschließendem Ansäuern,
6. Addition eines Diazoessigsäureesters und anschließend Verseifung,
7. Addition von Acrylnitril und anschließende Hydrolyse oder durch
8. Umsetzung von γ -Chlor- bzw. γ -Brombuttersäure oder deren Alkalisalzen in Gegenwart eines Alkalihydroxides in prinzipiell bekannter Weise hergestellt werden.

Die Tabelle gibt einige Beispiele für die hergestellten Verbindungen. Die Verbindungen wurden außer durch Elementaranalyse auch durch Dünnschichtchromatographie bzw. gaschromatographisch als Methylester auf Reinheit überprüft. Außerdem erfolgte die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren. Alle erwarteten Strukturgruppen konnten nachgewiesen werden. Die dargestellten Verbindungen sind technisch leicht zugänglich und biologisch gut abbaubar.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll anhand von 7 Beispielen näher erläutert werden. Die Metallionenkonzentrationen wurden bei den folgenden Beispielen in beiden Phasen unter Verwendung der Isotope ⁶⁶Zn und ¹¹⁵Cd radiometrisch bestimmt.

Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung, die 0,109 g Zn/l, 0,187 g Cd/l und 140 g NaCl/l enthält und auf einen pH-Wert von 6,2 gebracht ist, wurde im Phasenverhältnis 1:1 Volumenteile 15 Minuten mit einer Lösung von 3,925 g/l des Extraktionsmittels 6 in Chloroform in einem Schliffreagenzglas intensiv geschüttelt. Nach der Trennung der beiden Phasen wurde der Zink- und Cadmiumgehalt sowohl der organischen als auch der wäßrigen Phase bestimmt. Die wäßrige Phase enthielt nach der Extraktion noch 0,0047 g Zn/l und 0,1701 g Cd/l, während die organische Phase 0,100 g Zn/l und 0,0077 g Cd/l enthielt. Demnach betragen die Verteilungskoeffizienten für Zn 21,3 und für Cd 0,05, was einem Zn/Cd-Trennfaktor von 426 entspricht.

Beispiel 2

Es wurde unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 gearbeitet, allerdings ohne Zusatz von NaCl und bei einem pH-Wert von 7,6. Dabei wurden Zink und Cadmium quantitativ in die organische Phase überführt.

Beispiel 3

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde bei einem pH-Wert von 6,6 und mit 3,325 g/l des Extraktionsmittels 10 durchgeführt. Die Phasen wurden getrennt und die Zink- und Cadmium-Gehalte bestimmt. Die wäßrige Phase enthielt nach der Extraktion noch 0,0076 g Zn/l und 0,187 g Cd/l (100%). Der Gehalt an Zink in der organischen Phase betrug 0,102 g Zn/l, während Cadmium nicht extrahiert wurde. Es konnten 93,5% Zink extrahiert werden.

Beispiel 4

Eine wäßrige Lösung, die 0,109 g Zn/l, 0,187 g Cd/l und 140 g NaCl/l enthält, wurde im Phasenverhältnis 1:1 Volumenteile 15 Minuten mit einer Lösung von 3,2042 g/l des Extraktionsmittels 2 in Chloroform intensiv kontaktiert. Der pH-Bereich, in welchem nur Zink extrahiert wurde, betrug 2,7–6,6. Das Maximum der Zinkextraktion (100% Extraktionsausbeute an Zink) lag bei pH 6,6. Cadmium wurde im untersuchten pH-Bereich nicht extrahiert.

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 4 wurden 3,3642 g/l des Extraktionsmittels 4 in Chloroform mit der beladenen wäßrigen Phase intensiv geschüttelt. Der pH-Bereich, in welchem nur Zink extrahiert wurde, lag bei 5,6–7,1. Die maximale Zinkausbeute von 91,5% wurde bei einem pH-Wert von 7,1 erreicht. Cadmium wurde nicht extrahiert.

Beispiel 6

Bei Einsatz von 4,4817 g/l des Extraktionsmittels 8 und sonst gleichen Bedingungen wie im Beispiel 4 wurde im pH-Bereich 5,8–6,4 nur Zink extrahiert. Das Maximum der Zinkausbeute (80,4%) lag bei pH 6,4. Cadmium wurde in der organischen Phase nicht nachgewiesen.

Beispiel 7

Unter Beibehaltung der Extraktionsbedingungen von Beispiel 4 wurde mit 3,7652 g/l des Extraktionsmittels 11 bei pH 7,5 eine maximale Extraktionsausbeute an Zink von 83,5% erreicht. Der pH-Bereich, in welchem nur Zink extrahiert wird, beträgt 3,3–7,5. Das Cadmium befand sich nach der Extraktion zu 100% in der wäßrigen Phase.

Tabelle: Synthetisierte neue Oligoethercarbonsäuren^{a)}

| Extraktionsmittel Nr. | R | n | x | p | Kp °C/Pa | n _D ²⁰ | Lit. | Fp °C gef. | Summenformel Molmasse | Elementaranalyse ber./gef. | |
|--------------------------|---------------------------------|---|---|---|-------------|------------------------------|------|------------------|--|----------------------------|-------|
| | | | | | | | | | | C % | H % |
| 1 | C ₆ H ₁₃ | 3 | 2 | 1 | 160/26,6 | 1,4442 | | — | C ₁₄ H ₂₈ O ₆ | 57,51 | 9,65 |
| | | | | | | | | | 292,36 | 57,78 | 9,58 |
| 2 | C ₈ H ₁₇ | 3 | 2 | 1 | 215–17/92 | 1,4526 | | — | C ₁₆ H ₃₂ O ₆ | 59,98 | 10,07 |
| | | | | | | | | | 320,42 | 60,04 | 9,85 |
| 3 | C ₁₀ H ₂₁ | 3 | 2 | 1 | 195–200/20 | 1,4548 | | — | C ₁₈ H ₃₆ O ₆ | 62,04 | 10,41 |
| | | | | | | | | | 348,47 | 62,31 | 10,50 |
| 4 | C ₆ H ₁₃ | 4 | 2 | 1 | 197–200/2,6 | 1,4547 | | — | C ₁₆ H ₃₂ O ₇ | 57,12 | 9,59 |
| | | | | | | | | | 336,42 | 57,15 | 9,58 |
| 5 | C ₈ H ₁₇ | 4 | 2 | 1 | 205–208/6,7 | 1,4548 | | — | C ₁₈ H ₃₆ O ₇ | 59,31 | 9,96 |
| | | | | | | | | | 364,47 | 59,11 | 9,87 |
| 6 | C ₁₀ H ₂₁ | 4 | 2 | 1 | 211–215/2,6 | 1,4551 | | — | C ₂₀ H ₄₀ O ₇ | 61,19 | 10,27 |
| | | | | | | | | | 392,52 | 61,21 | 10,11 |
| 7 | C ₁₂ H ₂₅ | 4 | 2 | 1 | — | — | 28,2 | 30 ^{b)} | C ₂₂ H ₄₄ O ₇ | 62,82 | 10,55 |
| | | | | | | | | | 420,57 | 62,99 | 10,50 |
| 8 | C ₁₄ H ₂₉ | 4 | 2 | 1 | — | — | — | 36 | C ₂₄ H ₄₈ O ₇ | 64,31 | 10,71 |
| | | | | | | | | | 448,17 | 63,96 | 10,81 |
| 9 | C ₁₂ H ₂₅ | 1 | 2 | 1 | — | — | — | 44 | C ₁₆ H ₃₂ O ₄ | 66,63 | 11,18 |
| | | | | | | | | | 288,42 | 66,75 | 11,15 |
| 10 | C ₁₂ H ₂₅ | 2 | 2 | 1 | — | — | 37,3 | 38 ^{b)} | C ₁₈ H ₃₆ O ₅ | 65,02 | 10,15 |
| | | | | | | | | | 332,47 | 65,01 | 10,15 |
| 11 | C ₁₂ H ₂₅ | 3 | 2 | 1 | — | — | — | 31,5–32,5 | C ₂₀ H ₄₀ O ₆ | 63,79 | 10,71 |
| | | | | | | | | | 376,52 | 63,68 | 10,70 |
| 12 | C ₁₂ H ₂₅ | 5 | 2 | 1 | — | — | — | 24–25 | C ₂₄ H ₄₈ O ₈ | 62,04 | 10,41 |
| | | | | | | | | | 464,62 | 61,99 | 10,65 |
| 13 | C ₆ H ₅ | 3 | 2 | 1 | 210–214/40 | 1,5147 | | — | C ₁₄ H ₂₀ O ₆ | 59,13 | 7,04 |
| | | | | | | | | | 284,12 | 59,31 | 7,16 |

^{a)} nach Methode 5 dargestellt

^{b)} Lit.: Ogino, K.: Nippon Kagaku Kaishi 1980 (9) 1385-90