



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 000 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 22 B 41/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 22 B / 340 146 8	(22)	26.04.90	(44)	30.01.92
(31)	08900472	(32)	28.04.89	(33)	BE

(71) siehe (73)
(72) Vliegen, Jean H. M.; Haesebroek, Guy G. L. B.; De Schepper, Achille J. M., BE
(73) S.A. ACEC-Union Minière N.V., Marcinelle (Charleroi), BE
(74) Bardehle, Pagenberg u. Partner, Rechtsanwälte und Patentanwälte, PF 86 06 20, W - 8000 München 86, DE

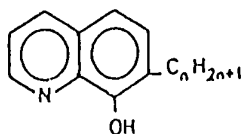
(54) Verfahren zur Rückgewinnung von Germanium

(55) Abtrennung; Germanium; Extraktion; Sulfatlösung; wäßrige Phase; Indium; Gallium; niedriger pH-Wert; organische Phase; substituiertes 8-Hydroxychinolin; Kelex 100; saure phosphororganische Verbindung; feste Träger; Volumenverhältnisse; erhöhte Temperatur

(57) Eine germaniumhaltige Sulfatlösung, die Indium und/oder Gallium enthält, wird bei einem pH-Wert von 1–2,5 in Kontakt gebracht mit einer organischen Phase, die ein substituiertes 8-Hydroxychinolin und eine saure phosphororganische Verbindung enthält. Zusätzlich zum Germanium werden auf diese Weise aus der Sulfatlösung auch Indium und Gallium extrahiert.

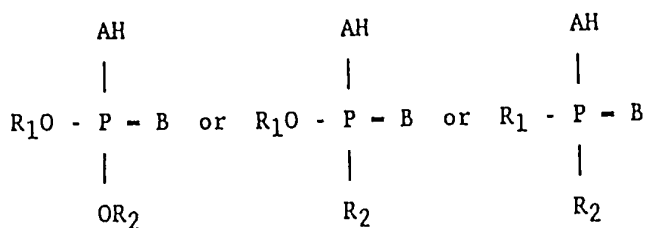
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Trennung von Germanium aus einer germaniumhaltigen wäßrigen Sulfatlösung, wobei die Lösung in Kontakt gebracht wird mit einer organischen Phase, die ein substituiertes 8-Hydroxychinolin und eine phosphororganische Verbindung enthält, und zwar bei einem pH-Wert, bei dem die organische Phase mit Germanium belastet wird; **dadurch gekennzeichnet**, daß als germaniumhaltige wäßrige Sulfatlösung eine Indium und/oder Gallium enthaltende Lösung und als phosphororganische Verbindung eine Verbindung mit einem Gehalt von mindestens einer phosphorhaltigen Säurefunktion verwendet wird und in Gegenwart von Indium und Gallium sowie bei Abwesenheit von Gallium bei einem pH-Wert von 0,5–2,5 sowie bei Abwesenheit von Indium bei einem pH-Wert von 0,5–4, wobei die organische Phase auch mit Indium und/oder Gallium belastet wird, gearbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die germaniumhaltige wäßrige Sulfatlösung neben Wasser Zinksulfat als Hauptbestandteil enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Lösung um ein Zwischen- oder Nebenprodukt der Elektrolyse von Zink handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das substituierte 8-Hydroxychinolin ein Chinolin ist, daß aus der Gruppe von Chinolinen mit folgender Strukturformel stammt:



wobei n zwischen 5 und 15 liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß 7-(1-Methyl-4-ethyl)-octyl-8-hydroxychinolin verwendet wird.
6. Verfahren nach einer der unter 1 bis 5 genannten Schlußfolgerungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß als phosphororganische Verbindung einer Verbindung aus der Gruppe von Verbindungen mit der Strukturformel verwendet wird:



wobei

R_1 = ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkylarylradikal oder ein alicyclisches Radikal mit 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15, Kohlenstoffatomen ist,

R_2 = Wasserstoff oder ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylarylradikal oder ein alicyclisches Radikal mit 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15, Kohlenstoffatomen ist und

A und B, die sowohl identisch als auch verschieden sein können, für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom stehen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Mono-(2-ethyl)-hexyl-(2-ethyl)-hexyl-Phosphorsäure-Ester verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Mono-(2-ethyl)-hexyl-benzyl-phosphonsäure verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Verhältnis von substituiertem 8-Hydroxychinolin/phosphororganischer Verbindung von 1:10 bis 10:1 verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Verhältnis von 1:2 bis 2:1 verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine flüssige organische Phase verwendet wird, deren Hauptkomponente ein inertes Lösungsmittel ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Phase ein Mittel enthält, das die Bildung einer Emulsion verhindert.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Mittel um Isodecanol handelt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Phase über einen festen Träger in Form eines Harzes oder einer porösen Membran verfügt, der das substituierte 8-Hydroxychinolin und die phosphororganische Komponente trägt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Temperatur über 40°C gearbeitet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Temperatur unter 80°C gearbeitet wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Vorhandensein von Indium und Gallium bei einem pH-Wert von 1–2,5, bei Abwesenheit von Gallium bei einem pH-Wert von 1–2 und bei Abwesenheit von Indium bei einem pH-Wert von 1–4 gearbeitet wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Vorhandensein von Indium und Gallium bei einem pH-Wert von 1–2, bei Abwesenheit von Gallium bei einem pH-Wert von 1,2–1,7 und bei Abwesenheit von Indium bei einem pH-Wert von 1–2,5 gearbeitet wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Vorhandensein von Indium und Gallium bei einem pH-Wert von 1,5–1,7 und bei Abwesenheit von Indium bei einem pH-Wert von 1,5–2 gearbeitet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß Germanium aus der organischen Phase zurückgewonnen wird, indem letztere mit einer NaOH-Lösung in Kontakt gebracht wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß Indium aus der organischen Phase zurückgewonnen wird, indem letztere entweder mit einer H₂SO₄-Lösung mit mehr als 50 g/l H₂SO₄ oder mit einer HCl-Lösung mit 10–100 g/l HCl in Kontakt gebracht wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß entweder eine H₂SO₄-Lösung mit mehr als 100 g/l H₂SO₄ oder eine HCl-Lösung mit 20–25 g/l HCl verwendet wird.
23. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß Gallium aus der organischen Phase zurückgewonnen wird, indem letztere entweder mit einer H₂SO₄-Lösung mit mehr als 100 g/l H₂SO₄ oder mit einer HCl-Lösung mit 40–100 g/l HCl in Kontakt gebracht wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß entweder eine H₂SO₄-Lösung mit mehr als 150 g/l H₂SO₄ oder eine HCl-Lösung mit 60–70 g/l HCl verwendet wird.
25. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß Indium und Gallium zusammen aus der organischen Phase zurückgewonnen werden, indem letztere entweder mit einer H₂SO₄-Lösung mit mehr als 100 g/l H₂SO₄ oder mit einer HCl-Lösung mit 40–70 g/l HCl in Kontakt gebracht wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine H₂SO₄-Lösung mit mehr als 150 g/l H₂SO₄ verwendet wird.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Germanium aus einer germaniumhaltigen wäßrigen Sulfatlösung, wobei die Lösung mit einer ein substituiertes 8-Hydroxychinolin und eine phosphororganische Verbindung enthaltenden organischen Phase bei einem pH-Wert in Kontakt gebracht wird, bei dem die organische Phase mit Germanium beladen wird.

Ein derartiges Verfahren wird in EP-A-199905 geschildert. Bei diesem bekannten Verfahren wird beispielsweise von einer aus der Hüttenstaubextraktion stammenden Sulfatlösung mit 220 mg Ge/l, 110 g Zn/l und 32 g H₂SO₄/l ausgegangen. Diese Lösung wird bei 35°C mit einer organischen Phase in Kontakt gebracht, die eine Mischung von substituierten 8-Hydroxychinolinen sowie Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) enthält, z. B. eine Lösung aus 15 Vol.-% einer Hydroxychinolin-Mischung, 0,1 mol TOPO, 40 Vol.-% Isodecanol und – für den verbleibenden Teil – Kerosin; die Hydroxychinolin-Mischung selbst setzt sich aus 10 Vol.-% „Kelex 100“ und 90 Vol.-% „LIX 26“ zusammen. Kelex 100 und LIX 26 sind dabei Warenzeichen für Extraktionsmittel mit einem oder mehreren substituierten 8-Hydroxychinolinen als aktiver Komponente. Bei dem niedrigen pH-Wert, der entsteht, wenn die Säureausgangslösung (32 g H₂SO₄/l) mit der organischen Phase in Kontakt gebracht wird, wird der größte Teil des Germaniums aus der Ausgangslösung in die organische Phase überführt, aus der das Germanium danach durch Behandlung mit einer NaOH-Lösung zurückgewonnen wird.

Dieses bekannte Verfahren ist insbesondere auf die Rückgewinnung von Germanium aus Lösungen, die als Zwischen- oder Nebenprodukt in der extraktiven Metallurgie von Metallen wie Al, Pb, Cu und Zn entstehen, gerichtet. Neben Ge können diese Lösungen jedoch auch In und/oder Ga enthalten, insbesondere bei Lösungen aus der Zink-Metallurgie. Zur Behandlung von Lösungen, die neben Ge auch In und/oder Ga enthalten, ist dieses Verfahren insofern weniger geeignet, da es nicht möglich ist, Ge, In und Ga in einem einzigen Arbeitsgang in die organische Phase zu überführen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren nach der vorangegangenen Erläuterung zur Verfügung zu stellen, bei dem, wenn die germaniumhaltige wäßrige Sulfatlösung In und/oder Ga enthält, diese Elemente in einem einzigen Arbeitsgang zusammen mit dem Germanium in die organische Phase überführt werden können.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß eine Mischung aus einem substituierten 8-Hydroxychinolin und einer phosphororganischen Verbindung mit zumindest einer phosphorhaltigen Säurefunktion eine starke Synergie für die Extraktion sowohl von Ge als auch In und Ga aus einem schwachsauren Sulfatmedium aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß eine Indium und/oder Gallium enthaltende Lösung als germaniumhaltige wäßrige Sulfatlösung sowie eine Verbindung mit zumindest einer phosphorhaltigen Säurefunktion als phosphororganische Verbindung verwendet und zugleich bei Vorhandensein von Indium und Gallium oder auch in Abwesenheit von Gallium bei einem pH-Wert von 0,5–2,5 und in Abwesenheit von Indium bei einem pH-Wert von 0,5–4 gearbeitet wird, wobei sich die organische Phase auch selbst mit Indium und/oder Gallium belädt.

Die Arbeit bei einem gegebenen pH-Wert, z. B. bei 2 pH, besagt hier, daß die Azidität der wäßrigen Lösung und/oder der organischen Phase bevor und/oder während sie in Kontakt kommen, derart eingestellt wird, daß die wäßrige Lösung in dem Augenblick, in dem der Kontakt zwischen beiden Phasen unterbrochen wird – was normalerweise bei Erreichen oder annäherndem Erreichen des chemischen Gleichgewichts zwischen beiden Phasen geschieht –, einen pH-Wert von 2 aufweist. Enthält die germaniumhaltige Ausgangslösung sowohl Indium als auch Gallium, dann muß mit einem pH-Wert von 0,5–2,5 gearbeitet werden; wird mit einem Wert unter 0,5 gearbeitet, dann werden Indium und Gallium nur unzureichend extrahiert und bei einem Wert über 2,5 wird Indium ausgefällt. Vorzugsweise sollte mit einem pH-Wert von 1–2,5 und am besten bei 1–2, z. B. bei pH-Wert 1,5–1,7, gearbeitet werden.

Enthält die germaniumhaltige Ausgangslösung Indium und kein Gallium, dann ist ebenfalls ein pH-Wert von 0,5–2,5 erforderlich, da Indium bei einem pH-Wert unter 0,5 unzureichend extrahiert und bei einem pH-Wert über 2,5 ausgefällt wird. Vorzuziehen ist das Arbeiten bei einem pH-Wert von 1–2 und noch günstiger bei 1,2–1,7.

Enthält die germaniumhaltige Ausgangslösung Gallium und kein Indium, dann ist ein pH-Wert von 0,5–4 erforderlich, da – wie bereits erwähnt – Gallium bei einem pH-Wert unter 0,5 unzureichend extrahiert und bei einem pH über 4 ausgefällt wird.

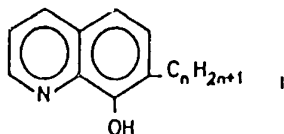
Vorzuziehen ist das Arbeiten bei einem pH von 1–4 und noch günstiger bei 1–2,5, z. B. bei einem pH-Wert von 1,5–2.

Es versteht sich von selbst, daß – wenn die germaniumhaltige Ausgangslösung sowohl Indium als auch Gallium enthält und man aus einem beliebigen Grunde nicht an der Rückgewinnung eines dieser Metalle, z. B. Gallium, interessiert ist – bei einem pH-Wert gearbeitet werden muß, der optimal für die Rückgewinnung des anderen Metalls, z. B. Indium, ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders nützlich bei der Behandlung germaniumhaltiger Lösungen, die In und/oder Ga enthalten, bei denen neben Wasser Zinksulfat der Hauptbestandteil ist. Solche Lösungen treten häufig als Zwischen- oder auch Nebenprodukt in der Zink-Metallurgie, ganz speziell aber bei der Elektrolyse von Zink, auf.

Verwendet werden kann jedes substituierte 8-Hydroxychinolin gemäß Beschreibung oder Verweis in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0324963.

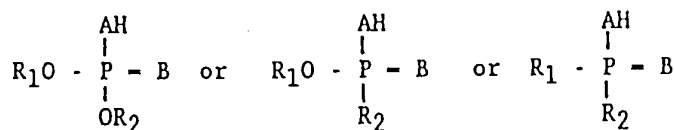
Vorzugsweise empfiehlt sich ein Chinolin aus der Chinolingruppe mit der allgemeinen Formel



wobei n zwischen 5 und 15 liegt.

Ein typischer Vertreter dieser Gruppe ist 7-(1-Methyl-4-ethyl)-octyl-8-hydroxychinolin als aktive Komponente eines von der Schering AG unter dem Warenzeichen „Kelex 100“ gehandelten Extraktionsmittels.

Als phosphororganische Verbindung mit mindestens einer phosphorhaltigen Säurefunktion kann eine Verbindung aus der Gruppe von Verbindungen mit der allgemeinen Formel



verwendet werden, wobei

R_1 ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkylarylradikal oder ein alicyclisches Radikal mit 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, und

R_2 Wasserstoff oder ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylarylradikal oder/und alicyclisches Radikal mit 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Kohlenstoffatomen ist und

A und B, die sowohl identisch als auch verschieden sein können für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom stehen.

Typische Vertreter dieser Gruppe sind Di-(2-ethyl)-hexyl-phosphorsäure (D2EHPA oder DEHPA), Tridecylphosphorsäure, Mono-(2-ethyl)-hexyl-(2-ethyl)-hexyl-phosphorsäureester (gehandelt unter dem Warenzeichen PC-88A), Mono-(2-ethyl)-hexyl-benzyl-phosphorsäure (EHBP), Bis-(2,4,4-trimethyl)-pentyl-phosphinsäure (gehandelt unter dem Warenzeichen Cyanex 272), Di-(2-ethyl)-hexyl-dithiophosphorsäure, Di-(2-ethyl)-hexyl-thiophosphorsäure, Bis-(2,4,4-trimethyl)-Pentyl-dithiophosphinsäure (gehandelt unter dem Warenzeichen Cyanex 301) und Bis-(2,4,4-trimethyl)-pentyl-monothiophosphinsäure (gehandelt unter dem Warenzeichen Cyanex 302).

Zu verwenden ist vorzugsweise eine Phosphonsäure wie beispielsweise PC-88A, da eine Phosphinsäure wie z. B. Cyanex 272 bei der Extraktion von Ga und In weniger wirksam ist und eine Phosphorsäure wie D2EHPA Probleme aufwerfen könnte, wenn die belastete organische Phase verarbeitet wird, im besonderen, wenn letztere Eisen enthält. Es wurde gefunden, daß Eisen nur

schwer aus einer organischen Phase herausgelöst werden kann, wenn diese D2EHPA enthält (ist Eisen hingegen in der Ausgangslösung vorhanden, dann geht ein Teil davon zusammen mit Ge, In oder/und Ga in die organische Phase über). Das Verhältnis zwischen Chinolinvolumen und Volumen der verwendeten Phosphorverbindung liegt vorzugsweise zwischen 1:10 bis 10:1 und am besten zwischen 1:2 bis 2:2.

Bei einer möglichen Verwendung einer flüssigen organischen Phase kann auch die Flüssig-flüssig-Extraktionsmethode angewendet werden.

Normalerweise enthält die flüssige organische Phase als Hauptkomponente ein inertes Lösungsmittel. Das inerte Lösungsmittel kann sowohl stark ausgeprägte aliphatische Merkmale als auch stark ausgeprägte aromatische Merkmale aufweisen; möglich sind auch gemischte aliphatisch-aromatische Merkmale.

Die flüssige organische Phase enthält vorzugsweise auch ein Modifikationsmittel, z. B. ein Mittel, das einerseits die Bildung einer Emulsion verhindert und andererseits die Löslichkeit der gebildeten Metallkomplexe im Lösungsmittel verstärkt und auf diese Weise die Herausbildung einer dritten Phase verhindert. Bei dem Modifikationsmittel kann es sich um Schweralkohol (z. B. Isodecanol), Schwerphenol (z. B. Nonylphenol), Tributylphosphat, TOPO oder ein Sulfoxid handeln.

Bei Nutzung einer flüssigen organischen Phase kann auch die Methode der emulgierten Flüssig-Membrane zur Anwendung kommen; dieses Verfahren wird auch als LSM- oder ELM-Technik bezeichnet (LSM = grenzflächenaktive Flüssig-Membrane, ELM = emulgierte Flüssig-Membrane).

Anwendbar ist auch eine organische Phase mit einem festen Trägermittel, das das Chinolin und die phosphororganische Verbindung (oder eine Lösung daraus) befördert.

Handelt es sich bei dem festen Träger um eine poröse Membran, dann wird die organische Phase natürlich mit der Ausgangslösung gemäß SLM-Technik (SLM = Träger-Flüssig-Membran) in Kontakt gebracht.

Handelt es sich bei dem festen Träger um ein Harz, dann kommt die organische Phase natürlich wie die bisher verwendeten herkömmlichen Ionenaustauschharze zur Anwendung. Das Chinolin und die phosphorsaure Verbindung können auf dem Harz absorbiert, jedoch auch in ihm eingebettet werden, beispielsweise nach der Methode gemäß DE-A-2162951.

Verwendet werden kann auch eine organische Phase, die mehrere substituierte 8-Hydroxychinoline und/oder phosphorsaure Bestandteile enthält.

Es kann bei Raumtemperatur gearbeitet werden, vorteilhafter ist jedoch eine Temperatur über 40°C, da das Extraktionsgleichgewicht dann schneller erreicht und dieses Gleichgewicht auch günstiger ist. Die Temperatur übt damit sowohl auf die Kinetik als auch auf die Thermodynamik der Extraktionsreaktion eine vorteilhafte Wirkung aus. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit ist es jedoch unangemessen, bei einer Temperatur von 80°C oder darüber zu arbeiten.

Germanium kann aus der belasteten organischen Phase herausgelöst werden, indem letztere mit einer NaOH-Lösung in Kontakt gebracht wird, deren pH-Wert höher als 12 ist, vorzugsweise jedoch mit einer Lösung von mindestens 10 g/l NaOH und besonders einer Lösung mit mindestens 50 g/l NaOH. Es kann beispielsweise wie in EP-B-46437, EP-B-68541, EP-B-167414 oder EP-A-199905 beschrieben vorgegangen werden.

Indium kann aus der belasteten organischen Phase herausgelöst werden, indem letztere entweder mit einer H₂SO₄-Lösung mit mehr als 50 g/l H₂SO₄, vorzugsweise einer Lösung mit mehr als 100 g/l H₂SO₄, oder mit einer HCl-Lösung mit 10–100 g/l HCl, vorzugsweise einer Lösung mit 20–50 g/l HCl, in Kontakt gebracht wird.

Gallium kann aus der belasteten organischen Phase herausgelöst werden, indem letztere mit entweder einer H₂SO₄-Lösung mit mehr als 100 g/l H₂SO₄, vorzugsweise einer Lösung mit mehr als 150 g/l H₂SO₄, oder einer HCl-Lösung mit 40–100 g/l HCl, vorzugsweise einer Lösung mit 60–70 g/l HCl, in Kontakt gebracht wird.

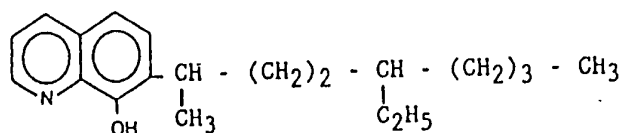
Indium und Gallium können zusammen aus der belasteten organischen Phase herausgelöst werden, indem letztere mit einer H₂SO₄-Lösung mit mehr als 100 g/l H₂SO₄, vorzugsweise einer Lösung mit mehr als 150 g/l H₂SO₄ oder mit einer HCl-Lösung mit 40–70 g/l HCl in Kontakt gebracht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele veranschaulicht. Bei sämtlichen Beispielen handelt es sich bei den wässrigen Sulfatlösungen um industrielle Lösungen, mit Ausnahme der Beispiele 4 und 5, wo von einer synthetischen Sulfatlösung ausgegangen wird.

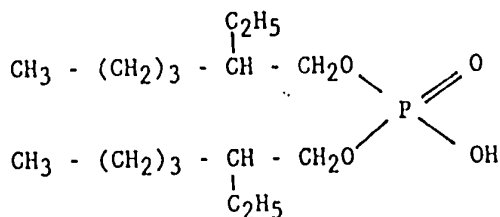
Beispiel 1

Dieses Beispiel veranschaulicht die Synergie zwischen Kelex 100 einerseits und entweder D2EHPA (Phosphorsäure) oder PC-88A (Phosphonsäure) oder Cyanex 272 (Phosphinsäure) andererseits bei der Extraktion von Ge, In und Ga aus einem schwachsauren Sulfatmedium.

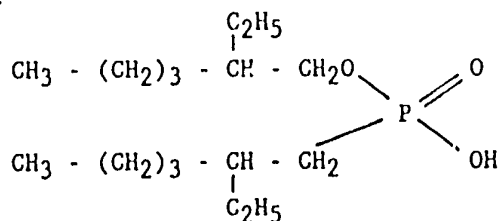
Bei Kelex 100 handelt es sich – wie bereits erwähnt – um das Warenzeichen für ein Extraktionsmittel, das als aktiver Bestandteil 7-(1-Methyl-4-ethyl)-octyl-8-hydroxychinolin enthält. Diese Verbindung hat folgende Strukturformel:



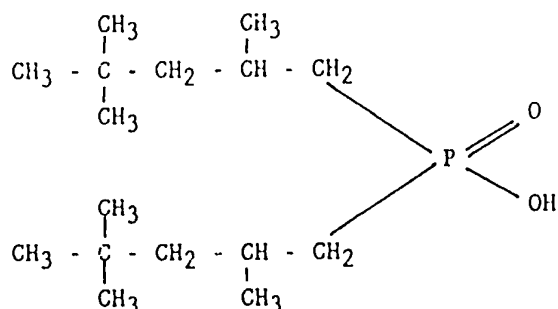
D2EHPA ist die allgemein gebräuchliche Bezeichnung für ein Extraktionsmittel, das aus Di-(2-ethyl)-hexyl-phosphorsäure besteht und folgende Strukturformel aufweist:



PC-88A ist – wie bereits erwähnt – das Warenzeichen eines Extraktionsmittels aus Mono (2-ethyl)-hexyl-(2-ethyl)-hexyl-phosphonsäure-Ester. Die Strukturformel dieser Verbindung lautet:



Bei Cyanex 272 handelt es sich um das bereits erwähnte Warenzeichen eines Extraktionsmittels, das aus Bis-(2,4,4-trimethyl)-pentyl-phosphinsäure besteht und folgende Strukturformel aufweist:



Ausgehend von den erwähnten Extraktionsmitteln, Isodecanol (ID) und Escaid 120 (Kerosin), werden 7 unterschiedliche organische Phasen (OP) vorbereitet mit folgender Zusammensetzung in Vol.-%:

- OP1: 7,5 Kelex 100 – 25ID – 67,5 Escaid 120
- OP2: 7,5 D2EHPA – 25ID – 67,5 Escaid 120
- OP3: 7,5 D2EHPA – 7,5 Kelex 100 – 25ID – 60 Escaid 120
- OP4: 7,5 PC-88A – 25ID – 67,5 Escaid 120
- OP5: 7,5 PC-88A – 7,5 Kelex 100 – 25ID – 60 Escaid 120
- OP6: 7,5 Cyanex 272 – 25ID – 67,5 Escaid 120
- OP7: 7,5 Cyanex 272 – 7,5 Kelex 100 – 25ID – 60 Escaid 120

Die zu behandelnde Sulfatlösung hat einen pH-Wert von 1,35 und enthält pro Liter: 100 g Zn, 0,025 g Ge, 0,280 g In und 0,070 g Ga.

Drei Volumen Sulfatlösung werden bei 50°C 10 Minuten lang mit einem Volumen OP1 verrührt. Man mißt den pH-Wert der wäßrigen Phase und läßt die Trennung der Phasen zu. Dann wird die Ge-, In- und Ga-Konzentration in der wäßrigen Phase ($[\text{Ge}]_A$, $[\text{In}]_A$ und $[\text{Ga}]_A$ in g/l) sowie in der organischen Phase ($[\text{Ge}]_O$, $[\text{In}]_O$ und $[\text{Ga}]_O$ in g/l) bestimmt, danach werden die Verteilungskoeffizienten (K_D) berechnet.

Der gleiche Test wird mit den sechs anderen organischen Phasen ausgeführt. Die Testergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

OP Nr.	Aktive Kompon.	$[\text{Ge}]_A$	$[\text{Ge}]_O$	$K_{D_{Ge}}$	$[\text{In}]_A$	$[\text{In}]_O$	$K_{D_{In}}$	$[\text{Ga}]_A$	$[\text{Ga}]_O$	$K_{D_{Ga}}$	pH
1	Kelex 100	0,015	0,034	2,0	0,203	0,231	1,14	0,070	0	0	1,32
2	D2EHPA	0,029	0	0	0,040	0,720	18	0,070	0	0	1,28
3	D2EHPA + K100	0,009	0,048	5,33	0,010	0,810	81	0,060	0,030	0,5	1,26
4	PC-88A	0,026	0	0	0,064	0,648	10,1	0,060	0,030	0,5	1,31
5	PC-88A + K100	0,007	0,054	7,7	0,012	0,804	67	0,050	0,060	1,20	1,27
6	CNX 272	0,028	0	0	0,240	0,160	0,67	0,070	0	0	1,27
7	CNX 272 + K100	0,012	0,039	3,25	0,120	0,480	4,0	0,060	0,030	0,5	1,22

Tabelle 3

OP	Aktive Kompon.	[Ge] _A	[Ge] _O	K _{D,Ge}	[In] _A	[In] _O	K _{D,In}	[Ga] _A	[Ga] _O	K _{D,Ga}	pH
1	Kelex 100	0,025	0,023	0,91	0,190	0,040	0,21	0,340	0,109	0,32	1,06
2	EHBPA	0,031	0,007	0,24	0,010	0,696	69,63	0,290	0,328	1,13	0,97
3	EHBPA + K 100	0,012	0,062	5,13	<0,001	0,603	> 603	0,070	0,915	13,07	0,94

Auch diese Ergebnisse zeigen eine unbestreitbare synergistische Wirkung zwischen Kelex 100 und EHBPA bei der Extraktion von Ge, In und Ga.

Tatsächlich weist Ge $K_D = 0,91$ auf, wenn nur Kelex 100 verwendet wird, und $K_D = 0,24$, wenn nur EHBPA verwendet wird, jedoch $K_D = 5,13$ bei einer Mischung von Kelex 100 und EHBPA.

Indium hat $K_D = 0,21$, wenn nur Kelex 100 verwendet wird, und $K_D = 69,63$, wenn nur EHBPA verwendet wird, jedoch $K_D > 603$ bei einer Mischung von Kelex 100 und EHBPA.

Gallium hat $K_D = 0,32$, wenn nur Kelex 100 verwendet wird, und $K_D = 1,13$, wenn nur EHBPA verwendet wird, jedoch $K_D = 13,07$ bei einer Mischung von Kelex 100 und EHBPA.

Beispiel 4

Dieses Beispiel veranschaulicht die Synergie zwischen Kelex 100 und LIX 26 einerseits und PC-88A andererseits bei der Extraktion von Ge, In und Ga aus einer schwachsauren Natriumsulfatlösung.

Die Natriumsulfatlösung hat einen pH-Wert von 1,35 und enthält pro Liter: 52,9 g Na, 0,109 g Ge, 0,110 g Ga und 0,400 g In.

Gearbeitet wird mit folgenden organischen Phasen:

OP 1: 7,5 Kelex 100 – 25 ID – 67,5 Escaid 120

OP 2: 7,5 LIX 26 – 25 ID – 67,5 Escaid 120

OP 3: 7,5 PC-88A – 25 ID – 67,5 Escaid 120

OP 4: 7,5 Kelex 100 – 7,5 PC-88A – 25 ID – 60 Escaid 120

OP 5: 7,5 LIX 26 – 7,5 PC-88A – 25 ID – 60 Escaid 120

Verfahren wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1, d. h. Extraktion in einem Schritt mit einem Verhältnis organische Phase/wäßrige Phase (O/A) = 1/3 bei einer Temperatur von 50°C und mit einer Rührzeit von 10 Minuten; gleiche Messungen wie in Beispiel 1.

Die Ergebnisse werden aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4

OP	Aktive Kompon.	[Ge] _A	[Ge] _O	K _{D,Ge}	[In] _A	[In] _O	K _{D,In}	[Ga] _A	[Ga] _O	K _{D,Ga}	pH
1	Kelex 100	0,083	0,081	0,97	0,310	0,280	0,90	0,120	0	0	1,02
2	LIX 26	0,079	0,095	1,20	0,310	0,287	0,93	0,110	0,005	0,005	1,00
3	PC-88A	0,109	0	0	0,140	0,789	5,63	0,120	0	0	1,00
4	K 100+ PC-88A	0,032	0,235	7,35	0,035	1,109	31,68	0,090	0,065	0,72	1,00
5	LIX 26 + PC-88A	0,013	0,292	22,45	0,020	1,154	57,69	0,080	0,095	1,18	1,01

Diese Ergebnisse belegen erneut eine unbestreitbare synergistische Wirkung zwischen PC-88A und beiden substituierten 8-Hydroxychinolinen für die Extraktion von Ge, In und Ga aus einem schwachsauren Sulfatmedium.

Tatsächlich hat Ge $K_D = 0,97$ und 1,20, wenn Kelex 100 bzw. LIX 26 allein verwendet wird, und $K_D = 0$, wenn PC-88A allein verwendet wird, jedoch $K_D = 7,35$ und 22,45, wenn PC-88A mit Kelex 100 bzw. LIX 26 verwendet wird.

Indium hat $K_D = 0,90$ und 0,93, wenn nur Kelex 100 bzw. LIX 26 verwendet wird, und $K_D = 5,63$, wenn PC-88A verwendet wird, jedoch $K_D = 31,68$ und 57,69, wenn PC-88A mit Kelex 100 bzw. LIX 26 verwendet wird.

Gallium hat $K_D = 0$ und 0,05, wenn nur Kelex 100 bzw. LIX 26 verwendet wird, und $K_D = 0,72$ und 1,15, wenn PC-88A mit Kelex 100 bzw. LIX 26 verwendet wird.

Beispiel 5

Dieses Beispiel belegt, daß die Synergie zwischen Kelex 100 und PC-88A bei der Extraktion von Ge, In und Ga aus einem schwachsauren Sulfatmedium thermodynamische Merkmale trägt.

Die Sulfatlösung hat einen pH-Wert von 1,35 und enthält pro Liter: 150 g Na₂SO₄, 0,097 g Ge, 0,130 g Ga und 0,190 g In.

Gearbeitet wird mit folgenden organischen Phasen:

OP 1: 7,5 PC-88A – 25 ID – 67,5 Escaid 120

OP 2: 7,5 Kelex 100 – 25 ID – 67,5 Escaid 120

OP 3: 7,5 PC-88A – 7,5 Kelex 100 – 25 ID – 60 Escaid

Die Sulfatlösung wird unter den folgenden Bedingungen mit diesen organischen Phasen behandelt: O/A = 1/3;

Temperatur = 50°C; Rührzeit = 120 Minuten. Die prozentualen Anteile an extrahiertem Ge, Ga und In werden nach 10, 20, 40, 60 und 120 Kontaktminuten bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Tests werden graphisch veranschaulicht in den Kurven von Fig. 1 mit der Kontaktdauer in Minuten auf der Abszisse und dem prozentualen Anteil der Extraktion auf der Ordinate.

Fig. 1 belegt eindeutig, daß die Synergie thermodynamische Merkmale trägt. Tatsächlich liegen die bei einem Gleichgewicht mit OP 3 erreichten Extraktionsergebnisse eindeutig höher als die Summe der Extraktionsergebnisse bei einem Gleichgewicht mit OP 1 oder OP 2.

Beispiel 6

Dieses Beispiel betrifft die Extraktion von Ge und In aus einer Sulfatlösung entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren. Die Sulfatlösung hat einen pH-Wert von 1,35 und enthält pro Liter: 100g Zn, 0,75g Ge und 0,7g In.

Gearbeitet wird mit folgenden organischen Phasen:

OP 1 : 5 Kelex 100 – 5 PC-88 A – 25 ID – 60 Escaid 120

OP 2 : 5 Kelex 100 – 7,5 PC-88 A – 25 ID – 62,5 Escaid 120

OP 3 : 5 Kelex 100 – 10 PC-88 A – 25 ID – 60 Escaid 120

OP 4 : 7,5 Kelex 100 – 10 PC-88 A – 25 ID – 60 Escaid 120

OP 5 : 10 Kelex 100 – 10 PC-88 A – 25 ID – 55 Escaid 120

Verfahren wird in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, d.h. Extraktion in einem Schritt mit einem Verhältnis organische Phase/wäßrige Phase (O/A) = 1,3 bei einer Temperatur von 50°C und mit einer Rührzeit von 10 Minuten; gleiche Messungen wie in Beispiel 1.

Die Ergebnisse werden aus Tab.5 ersichtlich.

Tabelle 5

OP Nr.	% K 100	% PC 88 A	[Ge] _A	[Ge] _O	K _{D_{Ge}}	[In] _A	[In] _O	K _{D_{In}}	pH
1	5	5	0,057	0,054	0,95	0,20	1,50	7,5	1,18
2	5	7,5	0,031	0,132	4,26	0,11	1,77	16,1	1,16
3	5	10	0,029	0,138	4,76	0,06	1,92	32,0	1,14
4	7,5	7,5	0,021	0,162	7,71	0,07	1,89	27,0	1,15
5	10	10	0,016	0,177	11,06	0,02	2,04	102	1,12

Beispiel 7

Dieses Beispiel belegt den Einfluß des pH-Wertes auf das erfindungsgemäße Verfahren.

In einem ersten Test wird eine Sulfatlösung mit pH-Wert 1,5 und einem Gehalt von 100g/l Zn, 0,092g/l Ge, 0,3g/l In und 0,11g/l Ga mit einer organischen Phase behandelt, die sich aus 10% Kelex 100, 5% PC-88A, 25ID und 60% Escaid 120 zusammensetzt. Zwei Schritte kommen zur Anwendung: beim ersten wird die Ausgangslösung mit der organischen Phase in Kontakt gebracht, und beim zweiten wird die wäßrige Phase, die aus dem ersten Schritt resultiert, mit einer frischen organischen Phase behandelt. Beide Schritte erfolgen unter folgenden Bedingungen: O/A = 1/2; Temperatur = 50°C; Rührzeit = 10 Minuten.

Bei beiden Schritten werden die gleichen Messungen wie in Beispiel 1 vorgenommen.

Bei einem zweiten und dritten Test wird wie beim ersten Test verfahren, angefangen wird jedoch anstelle einer Sulfatlösung mit einem pH-Wert von 1,5 mit einer Lösung mit einem pH-Wert von 1,25 bzw. 1,00.

Die Ergebnisse dieser drei Tests werden aus Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6

Schritt	[Ge] _A	[Ge] _O	K _{D_{Ge}}	[Ga] _A	[Ga] _O	K _{D_{Ga}}	[In] _A	[In] _O	K _{D_{In}}	pH
Test 1: pH = 1,5										
1	0,013	0,151	11,65	0,040	0,137	3,437	< 0,010	0,552	≥ 55,18	1,300
2	0,002	0,022	11,04	0,020	0,041	2,040	< 0,010	-	-	1,240
Test 2: pH = 1,25										
1	0,009	0,159	17,61	0,070	0,083	1,186	0,012	0,548	45,67	1,190
2	< 0,001	0,016	> 16,04	0,050	0,042	0,840	< 0,010	-	-	1,160
Test 3: pH 1,00										
1	0,005	0,168	33,56	0,080	0,066	0,824	0,028	0,526	18,78	0,950
2	< 0,001	0,008	> 8,184	0,070	0,022	0,312	< 0,010	-	-	0,950

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß eine pH-Erhöhung den K_D von In und Ga erhöht und den K_D von Ge verringert.

Beispiel 8

Dieses Beispiel verdeutlicht den Einfluß von Kontaktdauer und Temperatur im erfindungsgemäßen Verfahren.

Bei einem ersten Test wird eine Sulfatlösung mit einem pH-Wert von 1,35 und einem Gehalt von 100g/l Zn, 0,092g/l Ge und 0,3g/l In mit einer aus 7,5% Kelex 100, 7,5% Kelex 100, 7,5% PC-88A, 25% ID und 60% Escaid 120 bestehenden organischen Phase unter folgenden Bedingungen behandelt: O/A = 1/2; Temperatur = 35°C; Rührzeit = 20 Minuten. Die prozentualen Anteile an extrahiertem Ge und In werden nach 2, 5, 10 und 20 Kontaktminuten bestimmt. Bei einem zweiten Test wird wie bei dem ersten vorgegangen, doch anstelle der Arbeit bei 35°C werden 50°C zugrunde gelegt. Die Ergebnisse dieser Tests werden graphisch veranschaulicht in den Kurven von Fig. 2 mit der Kontaktdauer in Minuten auf der Abszisse und dem prozentualen Anteil der Extraktion auf der Ordinate.

Fig. 2 belegt, daß die Temperatur sowohl auf die Kinetik als auch die Thermodynamik der Extraktionsreaktionen einen vorteilhaften Einfluß ausübt.

Beispiel 9

Dieses Beispiel betrifft die Extraktion von Ge, In und Ga aus einer Sulfatlösung entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Sulfatlösung hat einen pH-Wert von 1,5 und enthält pro Liter: 100 g Zn, 0,092 g Ge, 0,3 g In und 0,11 g Ga.

Die organische Phase setzt sich aus 10% Kelex 100, 5% PC-88 A, 25% ID und 60% Escaid 120 zusammen.

Zwei Schritte kommen zur Anwendung: beim ersten wird die Ausgangslösung mit der organischen Phase in Kontakt gebracht, und beim zweiten wird die wäßrige Phase, die aus dem ersten Schritt resultiert und deren pH-Wert durch den Zusatz von ZnO auf 1,5 zurückgeführt wurde, mit einer frischen organischen Phase behandelt. Beide Schritte erfolgen unter folgenden Bedingungen: O/A = 1/2; Temperatur = 50°C; Rührzeit = 10 Minuten.

Die Ergebnisse werden aus Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7

Schritt	[Ge] _A	[Ge] _O	K _{D,Ge}	[Ga] _A	[Ga] _O	K _{D,Ga}	[In] _A	[In] _O	K _{D,In}	pH
1	0,005	0,174	34,8	0,044	0,132	3,00	0,038	0,524	13,8	1,27
2	< 0,001	-	-	< 0,010	0,068	> 6,8	< 0,010	0,056	> 5,6	1,40

Diese Ergebnisse machen deutlich, daß es bei der Durchführung der Extraktion in mehreren Schritten – was normalerweise bei der Flüssig-flüssig-Extraktion der Fall ist – vorteilhaft ist, den pH-Wert zwischen den Extraktionsschritten einzustellen, um für Ga eine höhere Extraktionsausbeute zu erzielen.

Beispiel 10

Dieses Beispiel betrifft die Herauslösung von In und Ga aus einer organischen Phase mit Hilfe von H₂SO₄ durch das erfindungsgemäße Verfahren.

Die organische Phase besteht aus 10% Kelex 100, 5% PC-88 A, 25% ID und 60% Escaid 120 und enthält in mg/l: 120 Ge, 150 Ga und 660 In.

Bei einem ersten Test wird diese organische Phase mit einer wäßrigen Lösung von 52,1 g/l H₂SO₄ unter folgenden Bedingungen behandelt: O/A = 5/1; Temperatur = 35°C; Rührzeit = 20 Minuten. Nach der Trennung der Phasen werden die Säurekonzentration der wäßrigen Phase sowie K_D von Ge, In und Ga bestimmt.

Dieser Test wird mit wäßrigen Lösungen von 110,6, 263,6 und 552,4 g/l H₂SO₄ wiederholt. Die Ergebnisse dieser Tests werden graphisch in den Kurven von Fig. 3 wiedergegeben, mit log K_D auf der Ordinate und der Säurekonzentration der getrennten wäßrigen Phase (in g/l) auf der Abszisse. Log K_D von Ge wird auf der Kurve nicht wiedergespiegelt; er liegt zwischen 50 und 280 g/l H₂SO₄ wesentlich höher als 2 und zwischen 450 und 550 g/l H₂SO₄ höher als 1.

Die bereits erwähnten und hiernach beanspruchten Elutionsbedingungen stützen sich auf diese Ergebnisse, sofern sie H₂SO₄-Lösungen betreffen. Diese Ergebnisse machen u. a. deutlich, daß In im Hinblick auf Ga aus der belasteten organischen Phase selektiv eluiert werden kann.

Tatsächlich belaufen sich Log K_DGa und Log K_DIn bei einer Gleichgewichtskonzentration von ±75 g/l H₂SO₄ auf +0,75 und -0,75, was einer Ga/In-Selektivität (D₀Ga/K₀In) von ±30 entspricht.

Beispiel 11

Dieses Beispiel betrifft die Elution von In und Ga aus einer organischen Phase mit Hilfe von HCl durch das erfindungsgemäße Verfahren.

Die organische Phase verfügt über die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 10.

Bei einem ersten Test wird in der gleichen Weise wie beim ersten Test von Beispiel 10 verfahren, wobei jedoch anstelle von 50 g/l einer H₂SO₄-Lösung eine wäßrige Lösung von 20,4 g/l HCl zur Anwendung kommt.

Dieser Test wird mit wäßrigen Lösungen von 51,1, 100,2 und 200,8 g/l HCl wiederholt.

Die Ergebnisse dieser Tests werden graphisch in den Kurven von Fig. 4 dargestellt, wobei log K_D auf der Ordinate und die Säurekonzentration der getrennten wäßrigen Phase (in g/l) auf der Abszisse dargestellt werden. Log K_D von Ge ist in der Abbildung nicht dargestellt; er liegt zwischen 15 und 150 g/l HCl deutlich höher als 2.

Die bereits erwähnten und hiernach beanspruchten Elutionsbedingungen stützen sich auf diese Ergebnisse, sofern sie HCl-Lösungen betreffen. Die Ergebnisse machen u. a. deutlich, daß im Hinblick auf Ga selektiv herausgelöst werden kann, wenn mit einer entsprechend niedrigen Gleichgewichtskonzentration von HCl (±15 g/l) gearbeitet wird.

-10- 298000

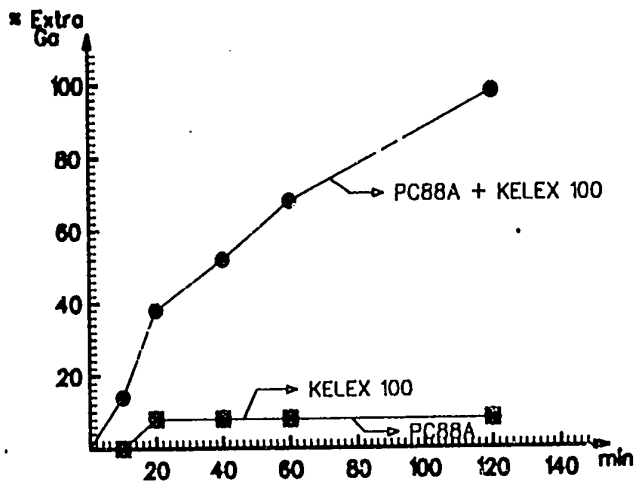
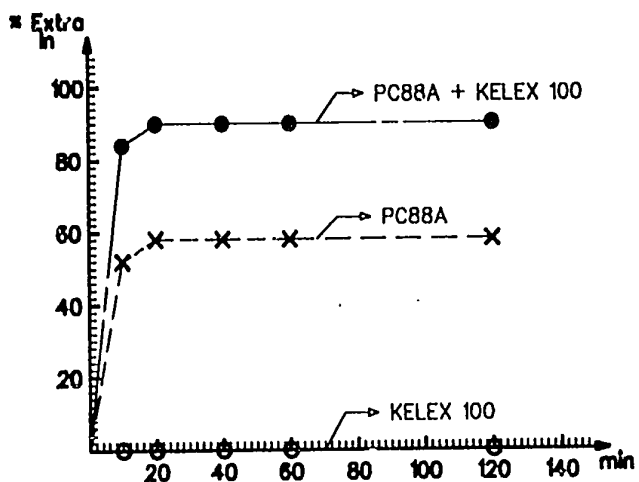
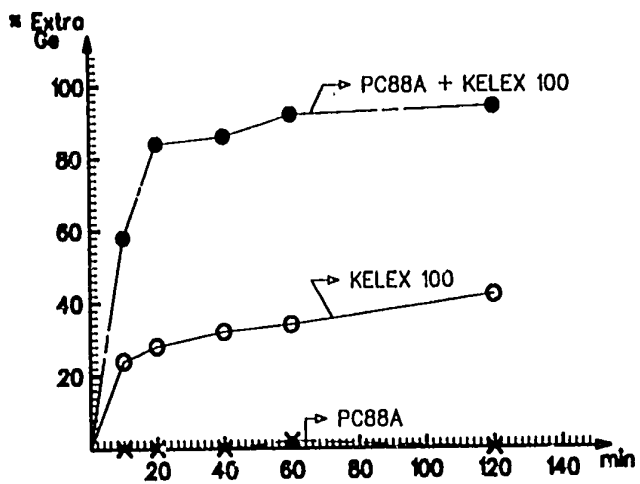


Fig.1

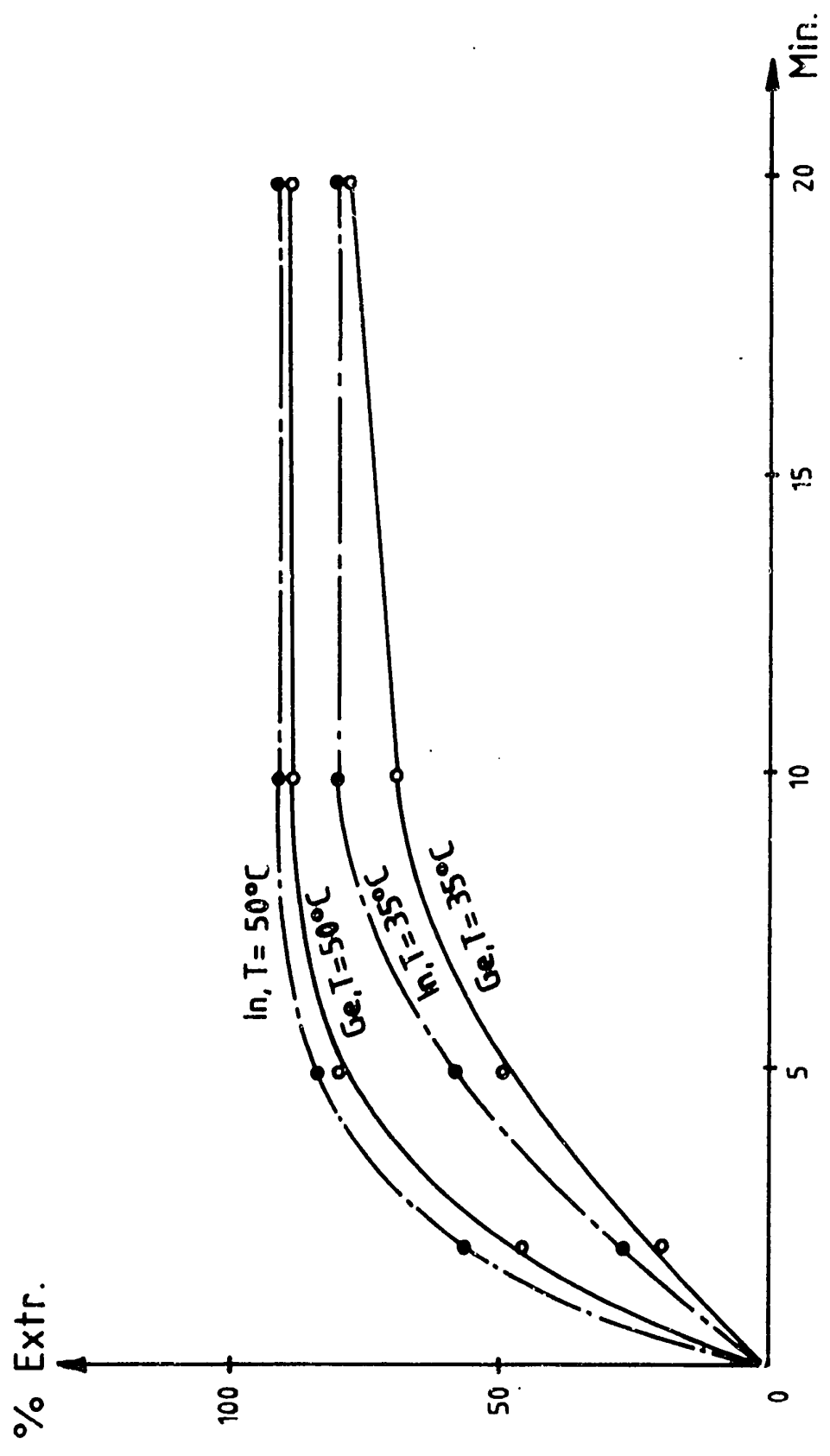


fig. 2

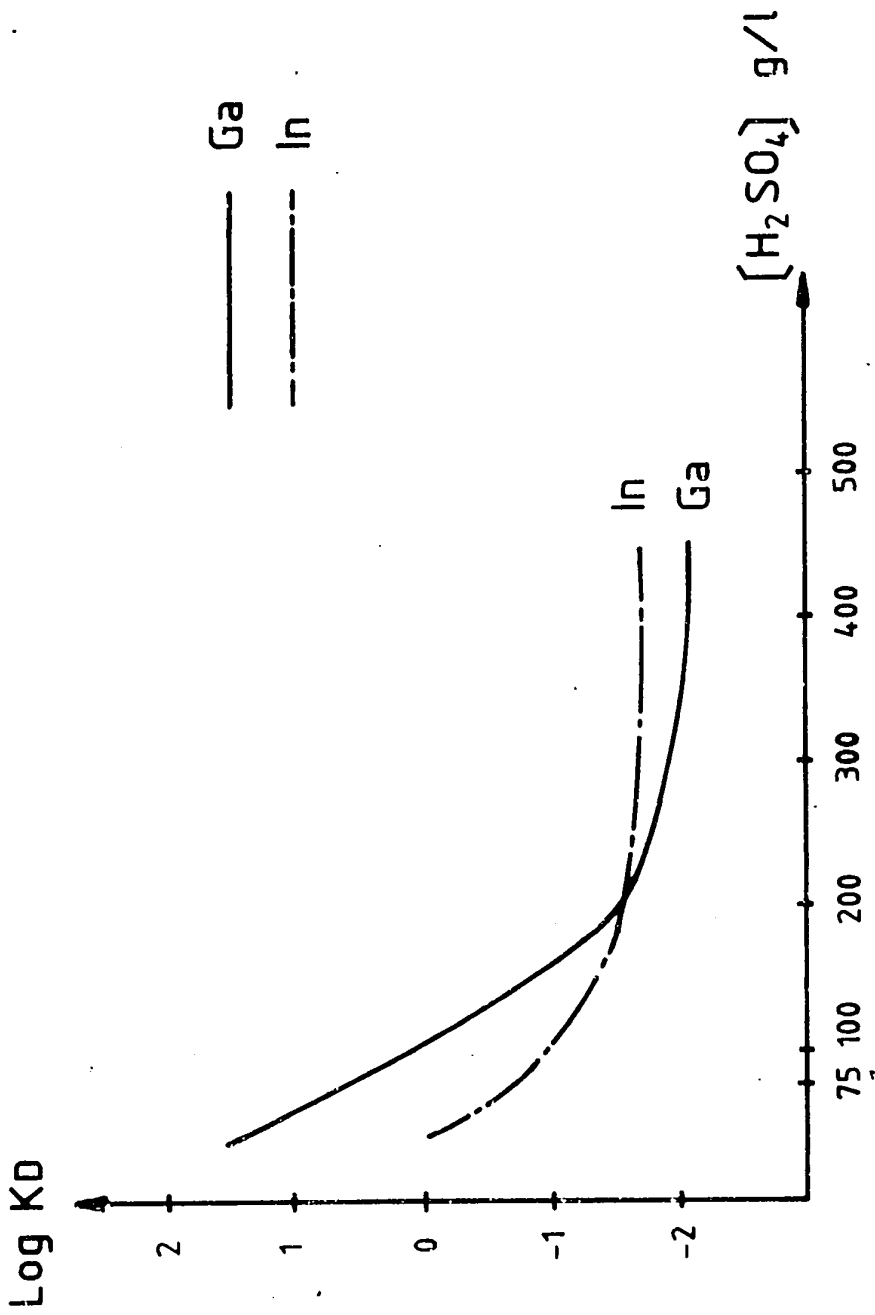


fig. 3

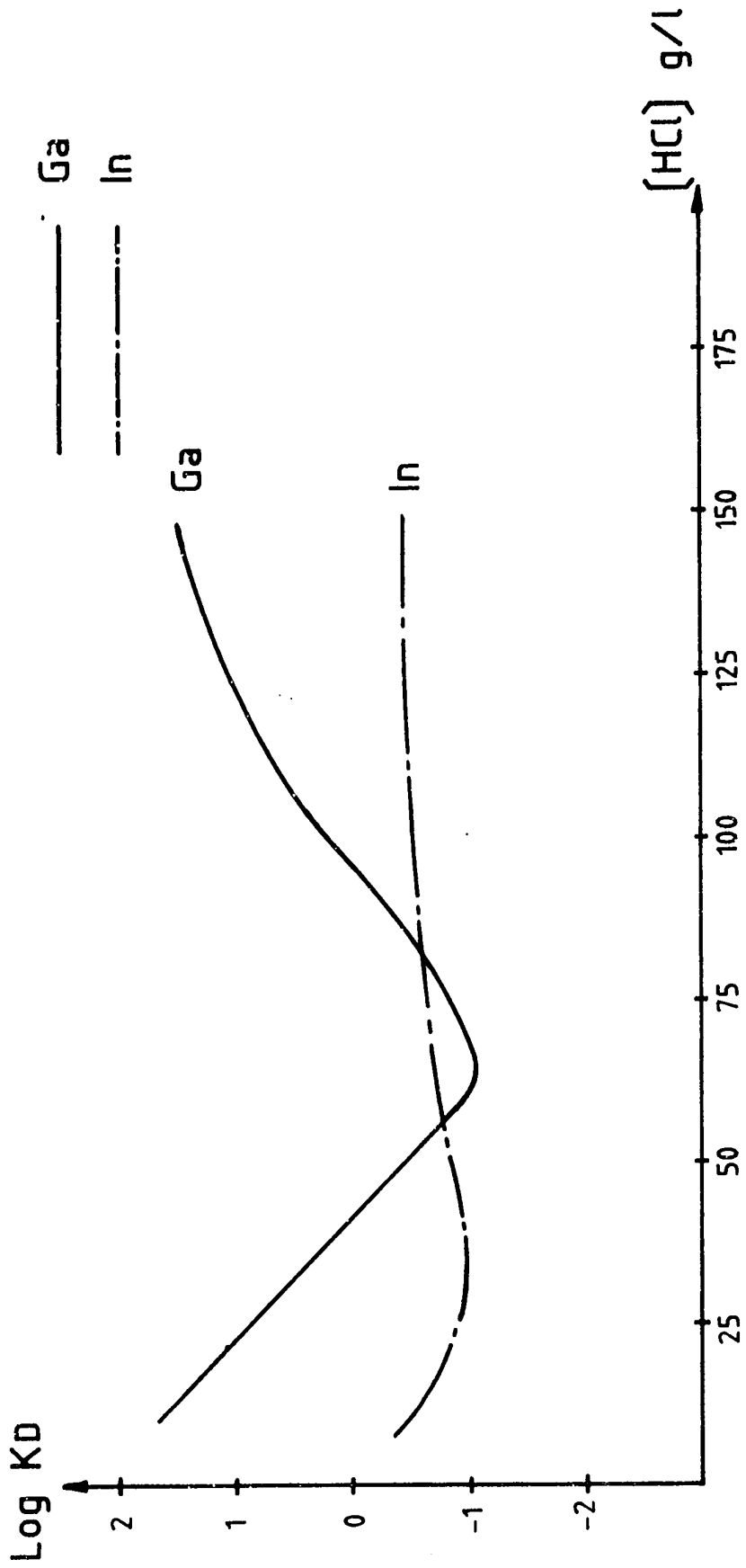


fig. 4