

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-2256**
(22) Přihlášeno: **14.12.1999**
(30) Právo přednosti: **23.12.1998 DE 1998/19859683**
(40) Zveřejněno: **17.07.2002**
(Věstník č. 7/2002)
(47) Uděleno: **20.07.2005**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.09.2005**
(Věstník č. 9/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1999/009914**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/039350**

(11) Číslo dokumentu:

295 631

(13) Druh dokumentu: **B6**

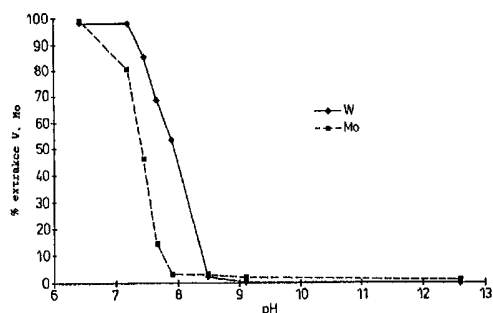
(51) Int. Cl. 7

C 22 B 3/28
C 22 B 34/30
C 22 B 23/00
C 22 B 34/36
C 07 C 211/11
B 09 B 3/00

- (73) Majitel patentu:
H. C. STARCK GMBH & CO. KG, Goslar, DE
- (72) Původce:
Gutknecht Wilfried, Goslar, DE
Mathy Wolfgang, Langelsheim, DE
- (74) Zástupce:
JUDr. Miloš Všečeka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

- (54) Název vynálezu:
Způsob extrakce aniontů na bázi kovů skupiny IV.B až VIII. periodické soustavy prvků

- (57) Anotace:
Způsob extrakce aniontů na bázi kovů skupiny IV.B až VIII. periodické soustavy prvků z jejich vodných roztoků se provádí tak, že se jako extrakční prostředek použije sloučenina obecného vzorce (I), přičemž maximálně dvě ze skupin R^1 , R^2 , R^3 a R^4 jsou vodíkové atomy a ostatní jsou stejné nebo rozdílné případně rozvětvené alkylové nebo aminoalkylové skupiny s alespoň 5 uhlíkovými atomy. Způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný k extrakci wolframu z roztoků obsahujících molybden a wolfram. Další výhodný způsob je extrakční dělení kobaltu a niklu z vodných roztoků obsahujících kobaltové a niklové ionty.



CZ 295631 B6

Způsob extrakce aniontů na bázi kovů skupiny IV.B až VIII. periodické soustavy prvkůOblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu extrakce kovů IV.B až VIII. skupiny periodické soustavy prvků, vyskytujících ve formě aniontů, metalátů nebo anionických kovových komplexů z vodných roztoků.

Dosavadní stav techniky

Při získávání čistých kovů V. až VIII. skupiny periodické soustavy prvků je extrakce z vodných roztoků pomocí organické fáze, nerozpustné ve vodní fázi, která obsahuje extrakční prostředek velmi rozšířeným čisticím krokem. Extrakční procesy se na jedné straně používají k oddělení nečistot, které se vyskytují ve vyložených roztocích z daných surovin, na druhé straně ale také k oddělení sousedních prvků periodického systému prvků, které jsou na základě jejich chemické příbuznosti jinými dělicími procesy nepřístupné nebo jen velmi obtížné. Velkým technickým zájmem je obzvláště oddělení párů W/Mo, Ta/Nb, Co/Ni a rovněž V/Cr. Navíc se extrakce používá jako vehikulum při chemických reakcích například wolframátu sodného na parawolframát amonný tak, že se wolframát sodný kontaktuje ve vodném roztoku s organickou fází, přičemž přecházejí wolframátové ionty do organické fáze, a po oddělení organické a vodné fáze se wolframátové ionty stripují pomocí vodného roztoku amoniaku z organické fáze.

Při dělení extrakcí se využívá selektivní schopnosti zachycení v závislosti na pH-hodnotě a/nebo teplotě a/nebo na rozdílné kinetice zachycení organické fáze s ohledem na různé ionty.

Obvykle se extrakce provádí ve víceetapových kaskádách „Mixer–Settler“ nebo kolonách v protiproudu.

Vedle požadavku selektivity extrakčního prostředku případně organické fáze ve vztahu na dělené ionty jsou na extrakční prostředky případně na organickou fází kladeny požadavky na vysokou zachytitelnost pokud možno při teplotě místnosti a přibližně neutrální hodnotě pH. Navíc by měl mít extrakční prostředek pokud možno malou rozpustnost ve vodě a z procesně technologických důvodů by neměla mít organická fáze příliš vysokou viskozitu.

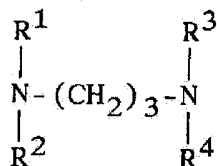
Uvedené požadavky jsou známými postupy rozpouštědlové extrakce plněny jen nedostatečně, takže přetrvává potřeba zlepšených extrakčních procesů, obzvláště extrakčních prostředků. Tak se provádí extrakce kobaltu obzvláště pomocí terciárních aminů a kvartérních amoniových solí, přičemž se dosahuje zachytitelnosti 10 až 15 g/l kobaltu. vyšší zachytitelnosti 10 až 25 g/l kobaltu se dosáhne použitím organofosforečných kyselin (DEPHA kyseliny fosfonové, kyseliny fosfinové), existuje však riziko kontaminace kobaltu fosforem. Navíc je nízká selektivita vůči niklu. Extrakce molybdenu se provádí převážně s použitím sekundárních aminů jako extrakčním prostředkem při nasycení 38 až 42 g/l v organické fázi. Při extrakci wolframu sekundární aminy se dosahuje nasycení 60 až 70 g/l W, oproti tomu terciární a kvartérní aminy vedou k nasycení pouze 12 až 15 g/l.

V DE-A 25 30 244 je zveřejněn způsob extrakce těžkých kovů pomocí tvorby komplexů s aminoalkanoly. Aminoalkanoly tohoto druhu však pro technologické použití vykazují nevýhodu příliš vysoké rozpustnosti ve vodě. Podle EP-A 505 277 se oddělují železo a zirkon z lanthanidů/-aktinidů pomocí propandiamidů. Spis DU PREEZ, Mineral Processing and Extraktive Metallurgy Rewiew, 15, (1995), stránky 153 až 161, zveřejňuje použití tetrasubstituovaných diaminů pro chlorové komplexy jednomocných a dvojmocných kovů.

Podstata vynálezu

Nyní bylo objeveno, že alkylsubstituované 1,3-diaminopropany jsou vynikajícím způsobem vhodné k extrakci aniontů na bázi kovů IV.B až VIII. skupiny periodické soustavy prvků z jejich vodných roztoků. Přitom byla ve srovnání s dosud obvyklými primárními, sekundárními nebo terciárními aminy a kvartérními amoniovými sloučeninami zjištěna překvapivě vysoká nasytitelnost.

Předmětem předloženého vynálezu je podle toho způsob extrakce aniontů na bázi kovů IV.B až VIII. skupiny periodické soustavy prvků z jejich vodných roztoků, vyznačující se tím, že se jako extrakční prostředek použije sloučenina obecného vzorce



přičemž maximálně dvě ze skupin R^1 , R^2 , R^3 a R^4 jsou vodíkové atomy a ostatní jsou stejné nebo rozdílné případně rozvětvené alkylové nebo aminoalkylové skupiny s průměrně nejméně 5 uhlíkovými atomy.

Anionty na bázi kovů IV. B až VIII. skupiny periodické soustavy prvků jsou anionty kovů samotných, s výhodou však odpovídající anionty metalátů případně anionické komplexy kovů.

Součet uhlíkových atomů R substituentů dělený počtem substituentů, které nejsou vodíkovými atomy má činit nejméně 5, aby byla zaručena dostatečná nerozpustnost ve vodě. S výhodou nemá být střední počet uhlíkových atomů R-substituentů, které nejsou vodíkovými atomy, větší než 10, aby se viskozita extrakčního prostředku udržela v procesně technologické příznivé nízké oblasti. Výhodné extrakční prostředky podle vynálezu výše uvedeného vzorce se vyznačují tím, že R^2 a R^4 jsou vodíkové atomy. Výhodnými substituenty R^1 a R^3 jsou případně rozvětvené nonylové skupiny, obzvláště výhodně isononylové skupiny.

Extrakční prostředky se s výhodou použijí společně s organickým rozpouštědlem, které není rozpustné ve vodě. Vhodné jsou vysokovroucí směsi uhlovodíků, které mohou obsahovat alifatické, cykloalifatické a aromatické organické sloučeniny. Obzvláště výhodné jsou vysokovroucí testovací benziny, jaké dodává například firma TOTAL pod označením SPIRDANE^R HT.

Dále se s výhodou extrakční prostředky podle vynálezu použijí v kombinaci s isodekanolem (IDA) jako modifikačním prostředkem.

Podle vynálezu se s výhodou použije organická fáze, která obsahuje 0,5 až 95 % objemových derivátů diaminopropanu, až do 99 % objemových ředícího prostředku a 0,5 až 20 % isodekanolu. Obzvláště výhodně obsahuje použitelná organická fáze 10 až 20 % derivátů diaminopropanu, 5 až 15 % isodekanolu a 65 až 85 % organického rozpouštědla.

Extrakční způsob podle vynálezu se může provádět v teplotním rozmezí 15 až 80 °C, výhodné jsou teploty v rozmezí 20 až 60 °C.

Vodná fáze může mít podle extrahovaných iontů hodnotu pH 1 až 10.

Způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný k extrakci wolframu z roztoků obsahujících molybden a wolfram. K tomu se mohou použít wolframové louhy z loužení hydroxidem sodným po oddělení nečistot (obzvláště P, As, Si, Al, Ti, V, Nb, Ta, Sn) při pH hodnotě 8 až 9 srážením

nebo výměnou iontů přímo k extrakci. Extraktivní dělení wolframu a molybdenu se provádí s výhodou při pH hodnotě 7 až 8,5 ve vodné fázi, obzvláště výhodně při pH hodnotě 7,3 až 8,2. Pro srovnání: extrakce wolframu sekundárními aminy probíhá při pH hodnotě pod 6, k dosažení vysoké nasycenosti při pH hodnotě 2 až 3; extrakce kvartérními amoniiovými sloučeninami se děje při pH hodnotě 7 až 7,5, avšak wolfram je možné stripovat amoniakem jen neúplně, takže dělení molybden/wolfram je možné jen s přidavkem sulfidu. Podle vynálezu se dosahuje při pH hodnotách asi 8 nasycení organické fáze asi 120 g/l wolframu a méně než 2 mg/l Mo. Další výhoda srovnatelně vysoké hodnoty pH způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se jako minerální kyselina k nastavení a udržování hodnoty pH může s výhodou použít oxid uhličitý. K získání amoniumparawolframátu (APW) se nasycená organická fáze stripuje známým způsobem po oddělení vodné fáze roztokem amoniaku.

Dalším výhodným způsobem podle vynálezu je extraktivní dělení kobaltu a niklu z vodných roztoků obsahujících kobaltové a niklové ionty. S výhodou jsou kobaltové a niklové ionty ve vodných roztocích ve formě chloridů. Extrakce kobaltu z vodného roztoku se provádí při nízké hodnotě pH, to znamená v přítomnosti volné kyseliny chlorovodíkové o koncentraci s výhodou 150 až 250 g/l volné HCl, takže kobalt je ve formě chlorového komplexu.

20 Příklady provedení vynálezu

Vodné nasycené roztoky a organická fáze (OP) se naplní do dělicí nálevky, intenzivně se promíchají a fáze se nechají stáním oddělit.

25 Při (simulované) dvoustupňové extrakci se organická fáze (OP) uvede 2–krát do kontaktu s čerstvým nasyceným roztokem. Extrakční pokusy se provádějí při teplotě místnosti (25°C).

30 Příklad 1

Organická fáze: 20 % N,N-bis-(isononyl)-1,3-diaminopropan
10 % isodekanol
70 % Spirdane HT

35 Používaný roztok: 90 g/l Co jako chlorid
10 g/l niklu jako chlorid
200 g/l volné HCl

Množstevní podíl organické fáze: roztok = 1 : 1

40 Nasycení organickou fází po dvoustupňové extrakci: 30,8 g/l Co
0,15 g/l Ni.

45 Příklad 2

Organická fáze: jako příklad 1

Používaný roztok: 91,7 g/l Mo jako Na₂MoO₄

50 Množstevní podíl organická fáze: roztok = 1 : 1

Hodnota pH: 7,3 upraveno pomocí H₂SO₄

55 Nasycení organickou fází po dvoustupňové extrakci: 43 g/l Mo.

Příklad 3

- Organická fáze: jako příklad 1
- 5 Používaný roztok: 111 g/l W jako Na_2WO_4
60 mg/l Mo
- Množstevní podíl organická fáze: roztok = 1 : 1
- 10 Hodnota pH: 7,5 upraveno pomocí H_2SO_4
- Nasycení organickou fází po dvoustupňové extrakci: 122 g/l W
do 2 mg/l Mo.

15

Příklad 4

- Organická fáze: jako příklad 1
- 20 Používaný roztok: 93,7 g/l V jako V_2VO_3
- Množstevní podíl roztok: organická fáze = 2 : 1
- 25 Hodnota pH: 6,3 upraveno pomocí H_2SO_4
- Nasycení organickou fází po jednostupňové extrakci: 60 g/l V.

30 Příklad 5

- Organická fáze: jako příklad 1
- Používaný roztok: 35 g/l Cr jako $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 35 Množstevní podíl roztok: organická fáze = 1 : 1
- Hodnota pH: 1,8 upraveno pomocí H_2SO_4
- 40 Nasycení organickou fází po jednostupňové extrakci: 33 g/l Cr.

Příklad 6

- 45 Organická fáze: jako příklad 1
- Používaný roztok (okyselený HF): 103 g/l Ta
62 g/l Nb
25 g/l Ti
- 50 Množstevní podíl roztok: organická fáze = 1 : 1
- Nasycení organickou fází po jednostupňové extrakci: 66 g/l Ta
33,1 g/l Nb
55 3,8 g/l Ti.

Příklad 7

Organická fáze: 10 % N,N-bis-(isononyl)-1,3-diaminopropan
10 % IDA
80 % Spirdane HT

Používaný roztok: 60 g/l W jako Na₂WO₄
90 mg/l Mo

Množstevní podíl roztok: organická fáze = 1 : 1

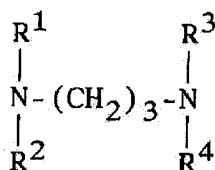
Nastavení pH pomocí H₂SO₄ (různě).

Nasycení organickou fází po jednostupňové extrakci: viz obrázek 1

Obrázek ukazuje procentický podíl kovu, který přešel do organické fáze v závislosti na pH hodnotě.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob extrakce aniontů na bázi kovů skupiny IV.B až VIII. periodické soustavy prvků z jejich vodných roztoků, **vyznačující se tím**, že se jako extrakční prostředek použije sloučenina obecného vzorce



přičemž maximálně dvě ze skupin R¹, R², R³ a R⁴ jsou vodíkové atomy a ostatní jsou stejné nebo rozdílné případně rozvětvené alkylové nebo aminoalkylové skupiny s průměrně alespoň 5 uhlíkovými atomy.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že R² a R⁴ jsou vodíkové atomy.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že R¹ a R³ jsou případně rozvětvené nonylové skupiny.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se extrakční prostředek použije v kombinaci se zředovacím činidlem.

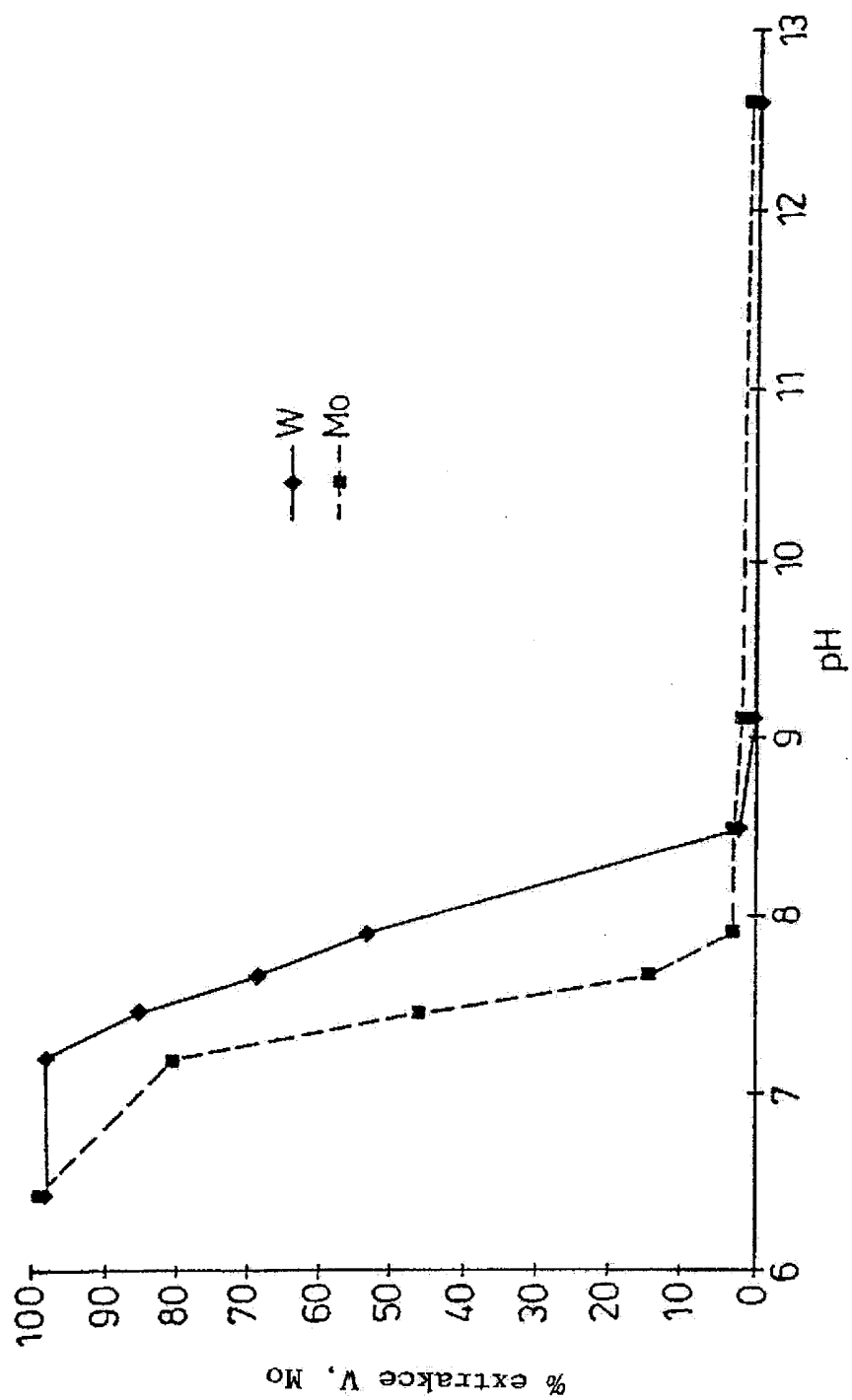
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se extrakční prostředek použije v kombinaci s isodekanolem jako modifikačním prostředkem.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že vodný roztok obsahuje wolframové a molybdenové ionty a wolfram se extrahuje při pH hodnotě 7,5 až 8,5.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že vodný roztok obsahuje ionty kobaltu a niklu a extrahuje se kobalt.

1 výkres

obr. 1



Konec dokumentu
