



Patent dodatkowy.
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.75 (P. 185848)

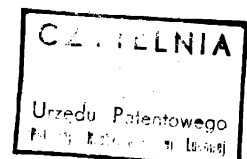
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1980

Int. Cl.²

B01D 11/04
C22B 15/12



Twórcy wynalazku: Stefan Goszczyński, Michał Juskowiak, Danuta Rusińska

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób odzyskiwania metali nieżelaznych z rozcieńczonych roztworów wodnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania metali nieżelaznych takich, jak miedź, kobalt, cynk, wanad, molibden, wolfram, chrom, ind, kadm, nikiel, uran, srebro, złoto, platyna, ruten, rod, pallad, osm i iryd.

Znany jest sposób wydzielania metali z roztworów wodnych na drodze jonowymiennej ekstrakcji prowadzonej przy użyciu selektywnych hydrofobowych odczynników kompleksujących, rozpuszczonych w nie miesających się z wodą rozpuszczalnikach organicznych. Po tej ekstrakcji uzyskuje się w ciekłej fazie organicznej roztwór kompleksowych związków metali. Związki te rozkłada się następnie za pomocą wodnych roztworów kwasów, przy czym metale są reekstrahowane z ciekłej fazy organicznej do fazy wodnej, z której wydzielają się następnie w postaci metalicznej na drodze elektrolizy, lub też wykryształizowują się ich sole.

W powyższych metodach ekstrakcyjnych stosuje się jako ligandy związki zawierające atom trójwiązalnego azotu z wolną parą elektronową mogącą utworzyć wiązanie koordynacyjne z atomem metalu. Ten atom azotu jest połączony poprzez szereg dwóch do trzech atomów węgla z grupą hydroksylową zdolną do oddysocjowywania w postaci protonu.

Spółród takich selektywnie kompleksujących związków stosuje się do przemysłowego wydzielania metali z roztworów wodnych α -hydroksyoksymy

2

alifatyczne, takie jak oksym 5,8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu lub pochodne oksymów o-hydroksyfenyloketonów, takie jak oksym 2,5-dwuhydroksyacetonu, a najczęściej pochodne oksymu o-hydroksybenzofenonu, takie jak 2-hydroksy-5-dodecylobenzofenonu. Do tego celu stosowana była również 7-decylo-8-hydroksychinolina. Powyższe odczynniki kompleksujące stosuje się w postaci wieloskładnikowych mieszanin w hydrofobowych rozpuszczalnikach. Ich reakcje z jonami metali nieżelaznych prowadzone są dotąd na granicy ciekłej fazy organicznej i fazy wodnej.

Wyżej opisany proces jest nieekonomiczny w przypadku, gdy metale należy odzyskać z rozcieńczonych roztworów wodnych. Trzeba bowiem wówczas operować dużymi objętościami roztworów. Występują przy tym niekorzystne wartości współczynników podziału, co z kolei stwarza konieczność użycia dużych wielostopniowych aparatów ekstrakcyjnych. Uzyskanie dobrego rozdziału fazy wodnej od fazy organicznej po ekstrakcji wymaga zastosowania separatorów o dużym średnim czasie przebywania, użycia czynników deemulgujących oraz doboru odpowiedniego rozpuszczalnika dla odczynników kompleksujących. Ponadto dla uzyskania trwałych stężonych roztworów odczynników kompleksujących konieczne jest stosowanie dodatkowych substancji towarzyszących, takich jak izooktanol i izodekanol.

Powyższych niedogodności nie wykazuje sposób

według wynalazku przeznaczony do odzyskiwania metali nieżelaznych z roztworów wodnych. W sposobie tym odczynniki kompleksujące wprowadza się do reakcji w odmiennej niż dotąd postaci. W tym celu w sposobie według wynalazku osadza się na stałym porowatym nośniku, roztwór przynajmniej jednego spośród związków kompleksujących o ogólnych wzorach 1 do 7, w których R_1 , R_2 i R_3 są równe albo różne i oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe, z których przynajmniej jedna zawiera co najmniej 8 atomów węgla, grupy aryłowe lub alkilofenyłowe, a R_4 oznacza atom wodoru, atom chlorowca lub grupę nitrową i przez tak uzyskane złożo pokryte substancją hydrofobową przepuszcza się rozcieńczony wodny roztwór jonów metali nieżelaznych, po czym skompleksowany metal wymywa się ze złoża w znany sposób za pomocą roztworu kwasu. Użytkuje się tą drogą stężony roztwór metalu w kwasie, z którego to roztworu wydziela się bądź to sól metalu na drodze krystalizacji, bądź też metal na drodze elektrolizy.

Stosując sposób według wynalazku można odzyskiwać metale z rozcieńczonych odpadowych wieloskładnikowych roztworów, których przerób dotychczas znanymi metodami z zastosowaniem organicznych roztworów wyżej wspomnianych hydrofobowych odczynników kompleksujących, był niemożliwy lub nieopłacalny.

Wszystkie wyżej wymienione związki o ogólnych wzorach 1—7 są hydrofobowe. Nanoszenie ich na porowaty stały obojętny nośnik prowadzi się znanymi w zasadzie z chromatografii metodami przez impregnację nośników roztworami tych związków w rozpuszczalnikach organicznych, a następnie odpędzenie lub wyparcie rozpuszczalnika. Okazało się nieoczekiwanie, że mimo hydrofobowych a więc odpychających wodę właściwości powyższych

związków kompleksujących osadzonych na nośniku, wiążą one specyficzne jony metali z przepływających przez złożo roztworów wodnych.

Przykład I. 30% roztwór oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu w toluenie przepuszczano w temperaturze 40°C przez okres 1 godziny przez kolumnę o długości 400 mm i średnicy 16 mm wypełnioną żywicą styrenowo-dwuwinylobenzenową „X-5”. Następnie przez kolumnę tę przepuszczano wodę destylowaną aż do wyparcia toluenu. Przez tak przygotowaną kolumnę przepuszczano 0,1% wodny roztwór amoniakalny miedzi o pH = 8.

Początkowo miedź była całkowicie wiązana na kolumnie, dopiero po przepuszczeniu 400 cm³ tego roztworu przez kolumnę stężenie miedzi u wylotu kolumny osiągnęło 0,05%. Kolumnę przepłukano następnie 50 cm³ wody destylowanej, a następnie 25 cm³ 20% roztworu kwasu siarkowego, za pomocą którego miedź była usuwana z kolumny. Proces powtarzano wielokrotnie bez zauważalnej zmiany pojemności jonowej wypełnienia kolumny.

Przykład II. 10 g oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu rozpuszczono w 100 cm³ toluenu i do tego roztworu dodano 100 g węgla aktywnego. Rozpuszczalnik oddestylowano na obrotowej wyparce próżniowej i pozostałość wysuszone pod próżnią. Uzyskaną substancją wypełniono kolumnę i przez okres 1 godziny przepłukiwano ją 20% roztworem kwasu siarkowego, a następnie wodą. Przez tak przygotowaną kolumnę przepuszczano 0,1% amoniakalny roztwór miedzi o pH = 8.

Po przepuszczeniu 400 cm³ tego roztworu stężenie miedzi u wylotu kolumny wynosiło 0,05%. Kolumnę przepłukano jak w przykładzie I. Kolumna nadawała się do wielokrotnego użycia bez zauważalnej zmiany właściwości jej wypełnienia.

Dalsze przykłady przedstawiono w tablicy.

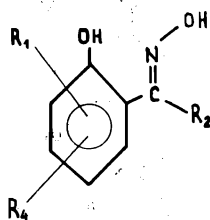
TABLICA

Przykład	Związek kompleksujący i jego ilości	Nośnik i jego ilości	Sposób nanoszenia	Pojemność w cm ³ 0,1% roztw. Me ⁺⁺
III	oksym 2-hydroksy-3-nitro-5-nonylobenzofenonu (1 cz. wag.)	węgiel aktywny (5 cz. wag.)	jak w przykładzie II	350 (Cu)
IV	oksym 2-hydroksy-4-dodecylobenzofenonu (1 cz. wag.)	węgiel aktywny (5 cz. wag.)	jak w przykładzie II	950 (Cu)
V	oksym 2-hydroksy-5-nitro-4-dodecylobenzofenonu (1 cz. wag.)	węgiel aktywny (5 cz. wag.)	jak w przykładzie II	300 (Cu)
VI	oksym laurynoiny (1 cz. wag.)	żywica X-5 (10 cz. wag.)	jak w przykładzie II	400 (Cu)
VII	monooksym-dwu-n-undecyloglioksalu (1 cz. wag.)	żywica X-5 (10 cz. wag.)	jak w przykładzie II	250 (Co)
VIII	dwuoksym-dwu-n-undecyloglioksalu (1 cz. wag.)	węgiel aktywny (5 cz. wag.)	jak w przykładzie I	500 (Ni)
IX	2-propylo-3-etylo-8-hydroksychinolina (1 cz. wag.)	węgiel aktywny (10 cz. wag.)	jak w przykładzie II	500 (Cu)
X	1-hydroksy-2-nitrozo-4-t-butylo-naftalen	węgiel aktywny (5 cz. wag.)	jak w przykładzie II	600 (Co)
XI	1-nitrozo-2-hydroksy-6-butylo-naftalen	węgiel aktywny (5 cz. wag.)	jak w przykładzie II	600 (Co)

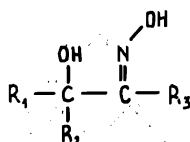
Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania metali nieżelaznych z rozcieńczonych roztworów wodnych przy użyciu roztworów hydrofobowych substancji kompleksujących zawierających atom trójwiązalnego azotu z wolną parą elektronową, który jest poprzez szereg 2 do 3 atomów węgla lub dwóch atomów węgla i atom azotu połączony z atomem tlenu, któremu przyporządkowany jest wodór zdolny do oddysocjowywania w postaci protonu, **znamienny tym**, że na stałym porowatym nośniku osadza się roz-

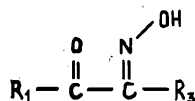
twór przynajmniej jednego spośród związków kompleksujących o ogólnych wzorach 1 do 7, w których R_1 , R_2 i R_3 są równe albo różne, i oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe, z których przynajmniej jedna zawiera co najmniej 8 atomów węgla grupy aryłowe lub alkilofenyłowe, a R_4 oznacza atom wodoru, atom chlorowca lub grupę nitrową, i przez tak uzyskane złoża pokryte substancją hydrofobową przepuszcza się rozcieńczony wodny roztwór jonów metali nieżelaznych, po czym skompleksowany metal wymywa się ze złoża za pomocą roztworu kwasu.



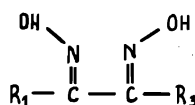
wzór 1



wzór 2

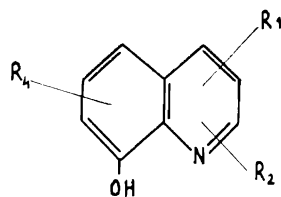


wzór 3

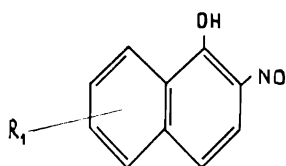


wzór 4

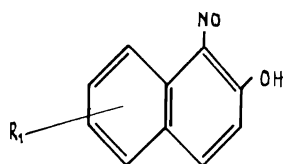
104883



Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7