



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.75 (P. 213973)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Poc. 1000000 el. (budow.)

Int. Cl.² B01D 11/04

Twórcy wynalazku: Stefan Goszczyński, Andrzej Olszanowski, Ewa
Krzyżanowska, Jan Szymanowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób ekstrakcji jonów metali nieżelaznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób jonowymiennej ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w którym roztwór wodny jonów tych metali traktuje się mieszaniną hydrofobowych pochodnych alkilowych oksymów o-hydroksybenzofenonu, rozpuszczoną w nie mieszącym się z wodą rozpuszczalniku, a uzyskane związki kompleksowe rozpuszczone w tym rozpuszczalniku rozkłada się za pomocą wodnego roztworu kwasu i z uzyskanego roztworu wodnego wydziela się metale nieżelazne przez elektrolizę, lub ich sole — przez krystalizację.

W znanych sposobach jonowymiennej ekstrakcji metali nieżelaznych z roztworów wodnych stosowane są do kompleksowania jonów, preparaty stanowiące zwykle mieszaniny hydrofobowych ligandów rozpuszczonych w nie mieszącym się z wodą rozpuszczalniku. Najczęściej stosowanymi ligandami są α -hydroksyoksymy alifatyczne, takie, jak oksym 5,8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu oraz pochodne alkilowe oksymów o-hydroksybenzofenonu, takie jak oksym 2-hydroksy-5-dodecylobenzofenonu (R.L. Atwood, J. D. Miller, Transactions 254 3191973). Skład ilościowy tych mieszanin nie został ujawniony.

W znanych sposobach jonowymiennej ekstrakcji jonów metali nieżelaznych do kompleksowania tych jonów nie stosowano takich mieszanin związków kompleksujących, które obok alkilowych pochodnych oksymów o-hydroksybenzofenonu zawierają także

2

takie, pochodne, w których pierścień hydroksyfenylowy nie jest podstawiony grupami alkilowymi.

Według wynalazku do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych stosuje się roztwory, w których składnik 5 aktywny zawiera 55—65 części wagowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, a R_2 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, 17—25 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, oraz 0—10 15 części wagowych pochodnych estrów kwasu benzoowego i alkilofenoli o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie.

Oksymy hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2 (a więc związki nie zawierające alkilowego podstawnika R_1 w pierścieniu hydroksyfenylowym) 20 ułatwiają ekstrakcję i reekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych przy użyciu alkilowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonu o wzorze 1. Łączne właściwości ekstrakcyjne tych dwóch składników są bowiem nadspodziewanie 25 korzystne. Oksymy hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2 ułatwiają bowiem ekstrakcję i reekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych przy użyciu hydrofobowych roztworów alkilowych pochodnych hydroksybenzofenonu 30 o ogólnym wzorze 1.

Stwierdzono, że korzystnie jest stosować w sposobie według wynalazku środki będący mieszaniną o następującym składzie ilościowym:

55-65 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu,

10-15 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

7-10 części wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu,

0,5-10% wagowych estru kwasu benzoowego i 5-alkilofenolu.

Dotychczas nie proponowano preparatu o powyższym składzie do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych. Jest rzeczą oczywistą, że preparaty o takim składzie można zostawić przez zmieszanie poszczególnych składników otrzymanych odrębnie.

Stosując sposób według wynalazku można prowadzić ekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych w szerokim zakresie pH wynoszącym od 2,0 do 12,0, przy czym zdolność ekstrakcji stosowanych według wynalazku mieszanin jest średnio od 10 do 30% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej preparatów znajdujących się w handlu.

Przykład I. Sporządzono mieszaninę o składzie:

60 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu,

8 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

6 części wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu,

10 części wagowych benzoesanu nonylofenolu.

Z tej mieszaniny wykonano 0,4% roztwór w ksylenie.

20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 g Cu²⁺/dm³ i pH=10,9 poddano ekstrakcji 20 cm³ powyższego roztworu preparatu oksymowego. Ekstrakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ w temperaturze 20°C przy szybkości obrotów mieszadła 1000 obr./min. Czas ekstrakcji 30 minut. Uzyskano stopień ekstrakcji 27,4%. Jako stopień ekstrakcji przyjęto stosunek ilości wyekstrahowanej miedzi do ilości miedzi w wyjściowym roztworze wodnym. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi w wyjśc. roztworze wodnym g/dm ³	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %	Pojemność preparatu mol/Cu/mol preparatu
4,0	1,088	10,9	27,4	0,395
4,0	0,975	8,8	11,8	0,151
4,0	1,013	5,0	6,2	0,080
4,0	1,013	2,0	0,1	0,001
50,0	35,599	8,4	3,7	0,139

Pojemność preparatu handlowego określona w analogicznych warunkach wynosi odpowiednio.

Tabela 2

pH roztworu wodnego	pojemność preparatu mol CU/mol preparatu
10,9	0,387
8,8	0,131
5,0	0,064
2,0	0,001
8,4	0,124

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio od 10 do 30% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Przykład II. Sporządzono mieszaninę:

64 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-oktylobenzofenonu,

15 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

10 części wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu,

8 części wagowych benzoesanu oktylofenolu.

Z mieszaniny tej wykonano 0,4% roztwór w ksylenie.

Ekstrakcję jonów miedzi przeprowadzono w analogicznych warunkach jak w przykładzie I. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi w wyjśc. roztworu wodnego g/dm ³	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %	Pojemność preparatu mol Cu/mol preparatu
4,0	1,088	10,9	26,9	0,372
4,0	0,975	8,8	12,1	0,149
4,0	1,013	5,0	5,5	0,072
4,0	1,013	2,0	0	0
50,0	35,599	8,4	4,0	0,143

Przykład III. Dla stwierdzenia jaki udział w procesie ekstrakcji ma oksym 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu przeprowadzono następujące doświadczenie: 20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 Cu/dm³ ekstrahowano roztworem 2-hydroksy-5-n-nonylobenzofenonu o stężeniu 4 g/dm³ w ksylenie.

Ekstrakcję prowadzono w warunkach analogicznych jak w przykładzie I i II. Wyniki zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi w wyjśc. roztw. wodnym g/dm ³	pH wyjściowego roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min.
4,0	1,088	10,9	13,1
4,0	0,975	8,8	8,4
4,0	1,013	5,0	4,2
4,0	1,013	2,0	0,0
50,0	35,599	8,4	3,1

Jak wynika z tabeli, stopień ekstrakcji po 30 minutach jest znacznie niższy niż w przypadku stosowania do ekstrakcji mieszanin podanych w przykładach I i II. Szczególnie duże różnice występują w przypadku gdy środowisko jest silnie alkaliczne. Przy pH 10,9 stopień ekstrakcji za pomocą roztworu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu jest o ponad połowę mniejszy niż w przypadku stosowania mieszanin według przykładów I i II. Biorąc pod uwagę proporcje składników mieszanin z przykładów I i II tak duże różnice w stopniu ekstrakcji wskazują na znaczne prawdopodobieństwo synergistycznego oddziaływania na siebie składników tych mieszanin.

Przykład IV. Analogicznie jak w przykładzie I określono właściwości ekstrakcyjne użytej tam mieszaniny w stosunku do jonów niklu, kobaltu i cynku, przy czym ekstrakcję niklu i kobaltu ograniczono do roztworów wodnych o pH nie przekraczającym 5, a cynku do roztworów o pH nie niższym niż 8. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Ekstrahowany metal	Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie metalu w roztworze g/dm ³	pH roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min.
Nikiel	4,050	1,032	10,6	20,2
Nikiel	4,050	1,032	8,9	10,2
Nikiel	4,050	1,032	5,9	2,1
Nikiel	50,0	35,0	8,3	3,6
Kobalt	4,050	1,040	10,7	19,8
Kobalt	4,050	1,040	8,7	10,0
Kobalt	4,050	1,040	5,8	1,9
Kobalt	50,0	36,0	8,6	3,9
Cynk	4,00	1,30	8,8	9,4
Cynk	50,0	35,0	8,3	3,5

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w którym roztwór wodny jonów tych metali traktuje się mieszaniną hydrofobowych pochodnych alkilowych oksymów o-hydroksybenzofenonu rozpuszczoną w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku, a uzyskane związki kompleksowe rozpuszczone w tym rozpuszczalniku rozkłada się za pomocą wodnego roztworu kwasu i z uzyskanego roztworu wodnego wydziela się metale nieżelazne przez elektrolizę, lub ich sole przez krystalizację, **znamienny tym**, że do ekstrakcji jonów stosuje się roztwory, w których składnik aktywny zawiera 55—65 części wagowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza resztę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą 3—26 atomów węgla, a R₂ oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, 17—25 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R₂ ma wyżej podane znaczenie, oraz 0 do 10 części wagowych pochodnych estrów kwasu benzoowego i alkilofenoli o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do ekstrakcji jonów stosuje się roztwory, w których składnik aktywny zawiera 55—65 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, 10—15 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 7—10 części wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu oraz 0—10 części wagowych estru kwasu benzoowego i 5 alkilofenolu.

