



Thomas Wenzel (Autor)

**Untersuchung von Phasengleichgewichten bei der
Reaktivextraktion von Schwermetallionen mit Di(2-
ethylhexyl)phosphorsäure**

Thomas Wenzel

**Untersuchung von Phasengleichgewichten bei der
Reaktivextraktion von Schwermetallionen mit
Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3244>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist ein Standardverfahren zur Aufarbeitung flüssiger Gemische. Sie beruht auf dem Phänomen, dass sich Stoffe unterschiedlich auf zwei koexistierende, nicht vollständig mischbare Flüssigkeiten verteilen. Solche Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte beruhen meistens auf unterschiedlichen physikalischen Wechselwirkungen, die die Stoffe in den koexistierenden Phasen erfahren. Zur Extraktion von polaren und ionischen Stoffen sind allein auf physikalischen Wechselwirkungen basierende Verfahren jedoch wenig geeignet. Seit vielen Jahren werden hierzu Extraktionsverfahren eingesetzt, die darauf beruhen, dass eine der koexistierenden Phasen einen in der anderen Phase nahezu unlöslichen Stoff enthält (Reaktivextraktionsmittel), der durch die Bildung von Komplexen, d.h. durch eine chemische Reaktion, möglichst selektiv eine Komponente binden kann. Solche Verfahren werden unter dem Begriff Reaktivextraktion zusammengefasst. Die Reaktivextraktion wird z.B. zur Abtrennung organischer Säuren aus Fermentationsbrühen (mit Hilfe von basischen Reaktivextraktionsmitteln wie tertiären Aminen) und in der Metallurgie zur Abtrennung von Metallionen aus wässrigen Lösungen (mit Hilfe von sauren Reaktivextraktionsmitteln) verwendet.

Die Entfernung von Schwermetallionen aus wässrigen Lösungen ist unter verschiedenen Aspekten, wie z.B. dem Umweltschutz oder der kostengünstigen Gewinnung von reinen Metallen aus Erzen, von wachsendem Interesse. Für den Entwurf und die Auslegung solcher (Reaktiv-)Extraktionsverfahren ist die Kenntnis des Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichtes wesentliche Voraussetzung. Vor allem sind Modelle, mit denen das Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht zuverlässig beschrieben werden kann, von Interesse. Zur Entwicklung und besseren Übertragbarkeit solcher Modelle wurde von Bart et al. (1992) und Hancil et al. (1990) die Untersuchung an einem Testsystem mit Zinkionen als zu extrahierender Komponente und Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure als Reaktivextraktionsmittel empfohlen.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Entfernung von Metallkationen aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von in Isododekan (organisches Lösungsmittel) gelöster Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (Reaktivextraktionsmittel). Als Metallkationen wurden verschiedene Zink – (Zink(II)-nitrat, -chlorid u. -sulfat) und Chromsalze (Chrom(III)-chlorid, -nitrat u. -sulfat) verwendet. Die experimentellen Arbeiten bilden die Grundlage zur Entwicklung eines thermodynamischen Modells zur Beschreibung und teilweise auch Vorhersage der Phasengleichgewichte.

2 Grundlagen

2.1 Reaktivextraktion von Metallionen

Bei der Reaktivextraktion von Metallionen bestimmt das Reaktivextraktionsmittel wesentlich die Selektivität der Extraktion (d.h. die bevorzugte Entfernung eines Metallions gegenüber einem anderen) und den Arbeitsbereich (pH-Wert der wässrigen Lösung oder Temperatur), in welchem die Extraktion stattfinden kann. Man unterscheidet je nach Mechanismus verschiedene Reaktivextraktionsmittel (vgl. z.B. Bart et al. (1994); Ritcey und Ashbrook (1984)):

- a) Kationenaustauscher,
- b) Anionenaustauscher,
- c) chelatbildende und
- d) solvatisierende Reaktivextraktionsmittel.

Kationenaustauscher (z.B. die in der vorliegenden Arbeit verwendete Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure) sind in der Lage, Metallkationen unter Abgabe anderer Kationen an sich zu binden. Anionenaustauscher sind meist die Salze primärer, sekundärer oder tertiärer Amine. Sie entstehen durch Umsatz der Amine mit Säuren (z.B. von Tri-n-octylamin mit HCl). Die Extraktion erfolgt bei Anionenaustauschern analog zu derjenigen bei Kationenaustauschern. Metallhaltige Anionen werden unter Abgabe anderer Anionen an den Anionenaustauscher gebunden. Metallhaltige Anionen entstehen in wässriger Lösung durch Komplexbildung zwischen Metallkationen und Anionen. Neben den bereits erwähnten Extraktionsmechanismen sind bei chelatbildenden Reaktivextraktionsmitteln (z.B. 8-Hydroxyquinolin) sterische Effekte für die selektive Extraktion eines Metallions sehr wichtig. Die dabei entstehenden Chelatkomplexe sind dadurch gekennzeichnet, dass der Chelatbildner zwei oder mehr Koordinationsstellen des Zentralatoms (hier des Metallions) besetzt (Wiberg und Hollemann (1985)). Solche Komplexe spielen beispielsweise bei der selektiven Extraktion von Kupferionen aus Lösungen von Erzaufschlüssen eine wichtige Rolle. Solvatisierende Reaktivextraktionsmittel (z.B. Tributylphosphat) verdrängen Wassermoleküle aus der Lösungsmittelhülle und formen so metallhaltige Komplexe, die in einer organischen Phase löslich sind.

Der Einsatz der reinen Reaktivextraktionsmittel für Extraktionsprozesse scheitert meist an deren hoher Viskosität und auch an der üblicherweise geringen Löslichkeit der bei der

Extraktion gebildeten Komplexe im Reaktivextraktionsmittel selbst, was zur Bildung einer dritten (festen) Phase führen kann (Tomita et al. (2000)). Deshalb wird das Reaktivextraktionsmittel in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Durch die Wahl des Lösungsmittels können wichtige Größen wie z.B. die Viskosität, die Oberflächenspannung, die Löslichkeit der Komplexe in der organischen Phase und der Dichteunterschied zwischen den beiden Phasen beeinflusst werden. Das Lösungsmittel kann auch einen Einfluss auf die Selektivität des Reaktivextraktionsmittels besitzen. Bei der Auswahl des Lösungsmittels sind noch andere Kriterien zu beachten: z.B. sollte es einen geringen Preis, eine geringe Wasserlöslichkeit, einen geringen Dampfdruck, eine sehr hohe chemische Beständigkeit, eine geringe Toxizität und einen hohen Flammpunkt aufweisen.

Zur Verbesserung der Eigenschaften des Extraktionsmittels (d.h. Lösungsmittel + Reaktivextraktionsmittel), vor allem um die Löslichkeit der gebildeten Komplexe in der organischen Phase zu erhöhen, werden häufig „Modifizier“ zugegeben. Modifizier sind in der Regel nicht „inert“. Sie können die Kinetik der Extraktion, die Phasentrennung und die Zusammensetzung der gebildeten Komplexe beeinflussen. Langkettige Alkohole (z.B. Octanol) sind ein typisches Beispiel für Modifizier.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Reaktivextraktionsmittel der schwach saure Kationenaustauscher Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA) und als organisches Lösungsmittel Isododekan (Hauptbestandteil (90 Vol.-%) 2,2,4,6,6 Pentamethylheptan) verwendet. Die chemische Struktur von D2EHPA ist in der Abbildung 2.1 dargestellt.

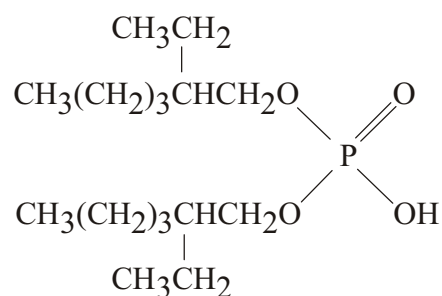


Abb. 2.1: Chemische Struktur von monomerer Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure.

Die Bezeichnung „schwach saurer Kationenaustauscher“ ergibt sich daraus, dass D2EHPA in der Lage ist, H^+ -Ionen abzuspalten und Metallkationen anzulagern. Zur Darstellung dieser Funktionalität wird das Formelsymbol „RH“ verwendet.

Einige im Zusammenhang mit dem Einsatz als Reaktivextraktionsmittel wichtige physikalische Eigenschaften von D2EHPA sind in der Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tabelle 2.1: Physikalische Kenngrößen von D2EHPA (Klocker (1996)).

Eigenschaften	Zahlenwert	Quelle
Molekulargewicht	322.43 g/mol	Archarya und Nayak (1988)
Dichte bei 20 °C	976 g/dm ³	" "
Flammpunkt	444 K	" "
Löslichkeit in Wasser bei 20 °C	0.46 kg/m ³	" "
Brechungsindex bei 20 °C	1.443	Jedinakova-Krizova et al. (1994)
Viskosität bei 20 °C	56 cP	Albright & Wilson Inc. (1988), Amer und Luis (1995)

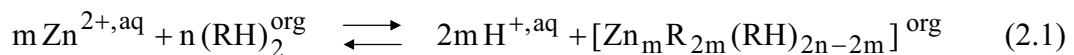
2.2 Stand des Wissens

D2EHPA ist ein industriell in mehreren Prozessen (vgl. Leimala und Nyman (1979); Johnson (1988); Bumbalek und Haman (1992); Amer et al. (1995)) verwendetes Reaktivextraktionsmittel. Zahlreiche Untersuchungen von D2EHPA als Reaktivextraktionsmittel für Metallionen, wie beispielsweise Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc. sind publiziert. Eine Übersicht über die untersuchten Metallionen, organischen Lösungsmittel und Temperaturen, bei denen D2EHPA als Reaktivextraktionsmittel verwendet wurde, ist im Anhang A3 zusammengestellt.

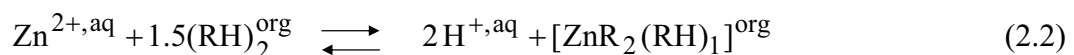
Die Extraktion von Zink(II)- bzw. Chrom(III)-Ionen betreffende Untersuchungen sind in der Tabelle 2.2 bzw. 2.3 angegeben. Die dritte Spalte dieser Tabellen enthält Angaben zur Stöchiometrie und zum chemischen Gleichgewicht der in den entsprechenden Arbeiten berücksichtigten Komplexe.

a) Extraktion von Zink:

Die Stöchiometrie der zwischen Zink und D2EHPA in der organischen Phase gebildeten Komplexe sowie - falls vorhanden - Zahlenangaben zu den Gleichgewichtskonstanten $K_{m:2n}$ der Komplexbildungsreaktionen:



Beispielsweise bedeutet $K_{1:3}$, dass $m = 1$ und $n = 1.5$ ist und damit die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



angegeben ist.

b) Extraktion von Chrom:

Angaben der Autoren über die (vermutlich) in der organischen Phase vorliegenden Komplexe zwischen Chrom und D2EHPA.

Für die wässrige Phase ist der untersuchte Konzentrationsbereich (von Zink bzw. Chrom - Spalte 4) und die darin vorhandenen Ionen (Spalte 5) angegeben. Die 6. Spalte enthält die untersuchte Temperatur bzw. den Temperaturbereich. Sind mehrere Angaben gemacht, so wurde von den Autoren (Spalte 7) neben der zuerst erwähnten Temperatur auch die Temperaturabhängigkeit der Extraktion untersucht.