TU Clausthal

Institut für Metallurgie
Praktikum W7953

Versuch:

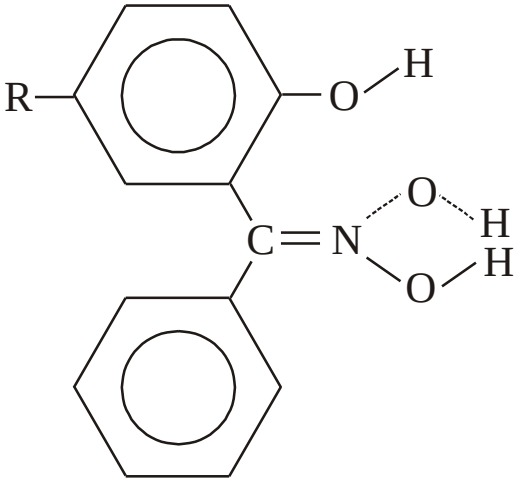
Solventextraktion

Stand: Oktober 2012 (A. Ditze)

In der Metallurgie ist **Solventextraktion** ein Prozess zur Trennung von Stoffen sowie zur Anreicherung in wässrigen Lösungen durch Anwendung eines organischen Lösungsmittels, das mit der wässrigen Phase nicht mischbar ist. Zwischen den nicht mischbaren Phasen kommt es zum Stoffaustausch. Das organische Lösungsmittel verbindet sich mit bestimmten Stoffen und trennt sie dadurch aus der wässrigen Lösung ab. Der Mechanismus ist reversibel und das organische Lösungsmittel ist wiederverwendbar.

1. Chelatbildner

Es kommen organische Reagenzien in organischen Lösungsmitteln (z.B. Kerosin) zum Einsatz, die Metalle wie Kupfer etc. selektiv aufnehmen können. Bei der kationischen Extraktion wird dabei ein Wasserstoffion freigesetzt, kommt eine Wasserstoffbrückenbindung zustande und unter Einschluss des gebundenen Stickstoffs wird ein stabiler 5-er Ring gebildet.



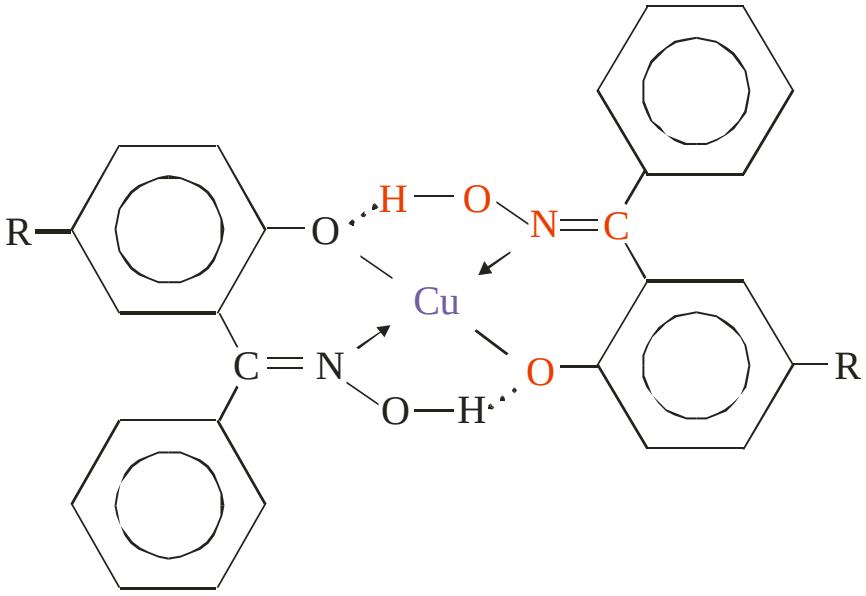
Struktur des Chelatbildners LIX65N

Reaktionsgleichung:

$Cu^{2+} + 2RH_{org} = CuR_{2org} + 2H^{+}$ im sauren und

$Cu(NH_3)_4(OH)_2 + 2RH_{org} = CuR_{2org} + 2H_2O + 4NH_3$ im basischen Milieu.

$2H_2O + 4NH_3 = 2NH_4OH + 2NH_3$ (NH_3 in wässriger Lösung).



Chelatbildung von LIX65N mit Kupfer

Für die Reaktion ist ein K-Wert zu bilden:

$K = a_{CuR2} \bullet a^2_{H+}/(a^2_{RH} \bullet a_{Cu2+})$ wobei man

a_{CuR2}/a_{Cu2+}

vereinfacht als

$D_e = c_{CuR2}/c_{Cu2+}$

den Verteilungskoeffizienten bezeichnet. Im Bereich geringster Kupferkonzentrationen kann man davon ausgehen, dass die Aktivitätskoeffizienten γ_{Cu2+} und γ_{CuR2} konstant sind. Dies vor allem dann, wenn eine hohe Neutralsalzkonzentration vorliegt (Ionenstärke konstant). Auch γ_{HR} dürfte sich bei genügendem Überschuss nicht ändern. Bezieht man dann die Aktivitätskoeffizienten in die Gleichgewichtskonstante ein:

$K' = D_e\, a^2_{H+}/c^2_{HR}$ oder

$\lg(D_e) = \lg(K') + 2pH + 2\lg(c_{HR})$

$\lg(D_e)$ gegen den pH-Wert aufgetragen ergibt eine Gerade mit der Steigung 2. Daraus lässt sich für einen herausgegriffenen Punkt K´ berechnen. Eine Berechnung von K ist wegen meist fehlender $\Delta G°$-Werte nicht möglich. Ebenso nicht die Übertragung auf höhere Konzentrationen.

Die Umkehrung der Extraktionsgleichung ist das Strippen oder die Reextraktion. Hierfür gilt entsprechend:

$D_s = c_{Cu2+}/ c_{CuR2}$

Das Strippen erfolgt häufig mit dem an Säure angereicherten Elektrolyten aus einer nachfolgenden Reduktionselektrolyse.

Einige weitere Begriffe:

Prozentuale Extraktion $\%E = 100/[1 + V_a/(D_e V_o)]$

Selektivität $\beta = D_{eA}/D_{eB}$

2. Saure Extraktionsmittel

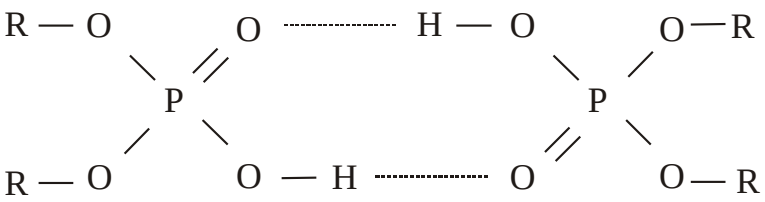
Es gelten die gleichen Abhängigkeiten wie bei den Chelatbildnern. Allerdings wird die Extraktion hier mehr von der organischen Phase beeinflusst als bei den Chelatbildnern. So bilden organische Phosphorsäuren wie DEHPA Dimere (Selbstassoziation) oder Polymere durch Wasserstoffbrücken.

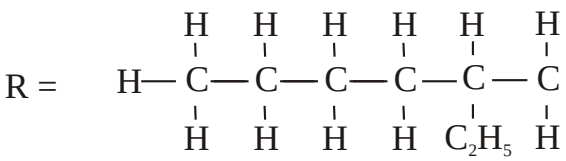
$M^{n+} + m/2\ (HR)_2 = MR_n\ (m\text{-}n)\ HR + nH^+$

$lg(D_e) = lg(K_e) + n\ pH + m/2\ lg(c_{(HR)2})$

$pH_{1/2} = 1/n\ lg(D_e) – m/(2n)\ lg(c_{(HR)2}) – 1/n\ lg(K_e)$

n=Ladung des Metallkations, m≥n Zahl der organischen Mole im Metallkomplex.





Struktur der Di(2)ethylhexylphosphorsäure

Um eine möglichst vollständige Extraktion zu erreichen, wird die kontinuierliche Gegenstromextraktion angewendet Die wässrigen Phasen fließen im Gegenstrom zu den organischen Phasen. Dadurch kommt das frische Solvent in Kontakt mit einem fast schon extrahierten Raffinat, während das fast gesättigte Solvent mit der frischen wässrigen Lösung zusammenkommt. Jede Stufe besteht aus einer Reihe von Mixern und Settlern. Für die Erstellung einer Bilanz sollen die folgenden Bezeichnungen gelten:

A=Volumen der wässrigen Phase

O=Volumen der organischen Phase

y=Konzentration des extrahierten Stoffes in der organischen Phase

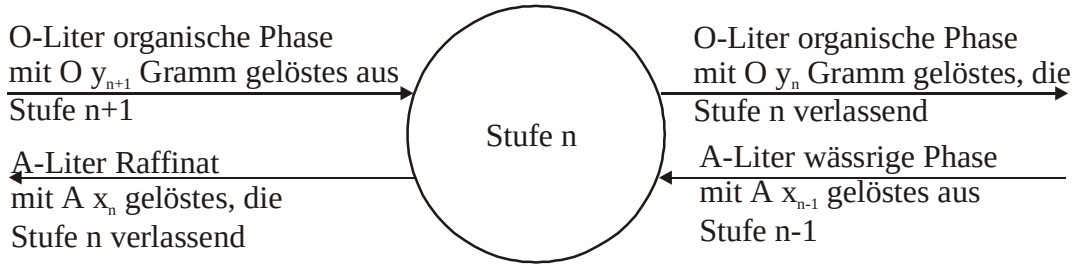
x=Konzentration des zu extrahierenden Stoffes in der wässrigen Phase

Für die erste Stufe:

$O\ y_2 + A\ x_0 = O\ y_1 + A\ x_1$

Für die n-te Stufe:

$O\ y_{n+1} + A\ x_{n-1} = O\ y_n + A\ x_n$

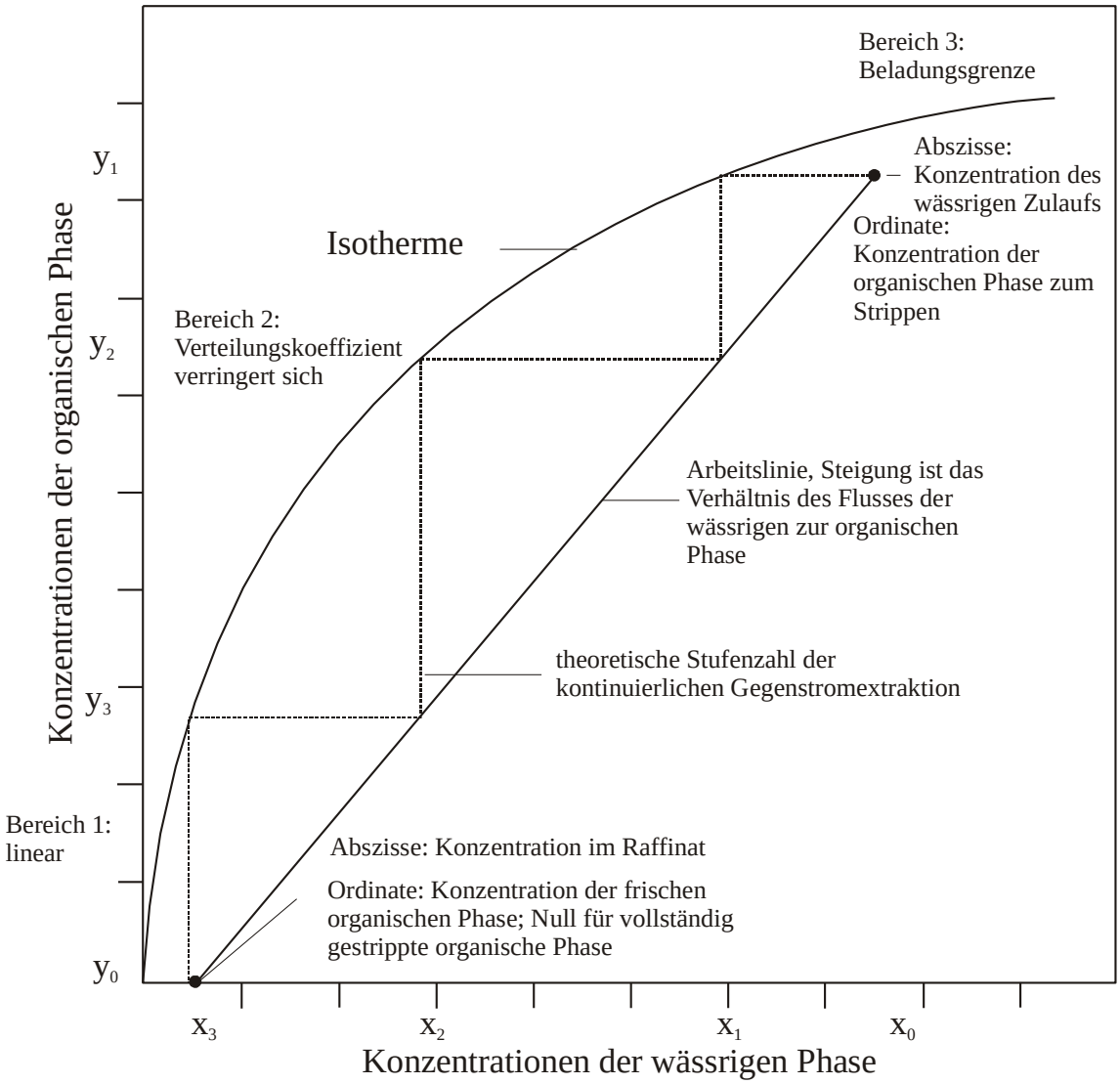


Stoffströme der Stufe n einer Gegenstromextraktion

Die Massenbilanz über n Stufen:

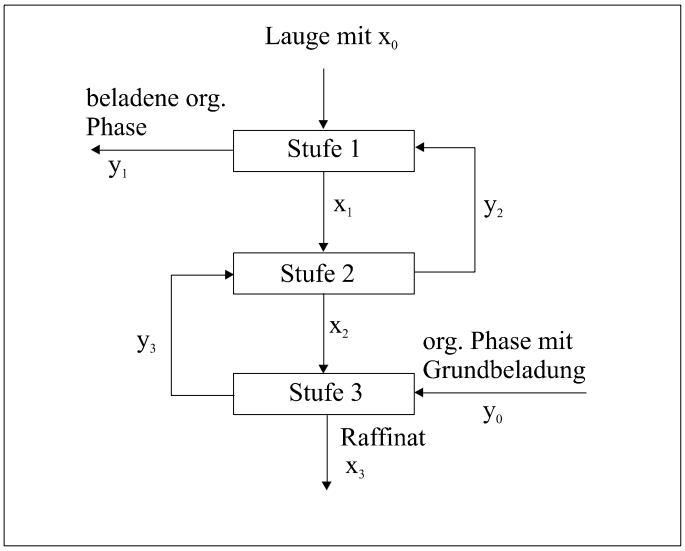
$O\ y_{n+1} + A\ x_0 = O\ y_1 + A\ x_n$ umgeformt

$y_{n+1} = A/O\ (x_n - x_0) + y_1$



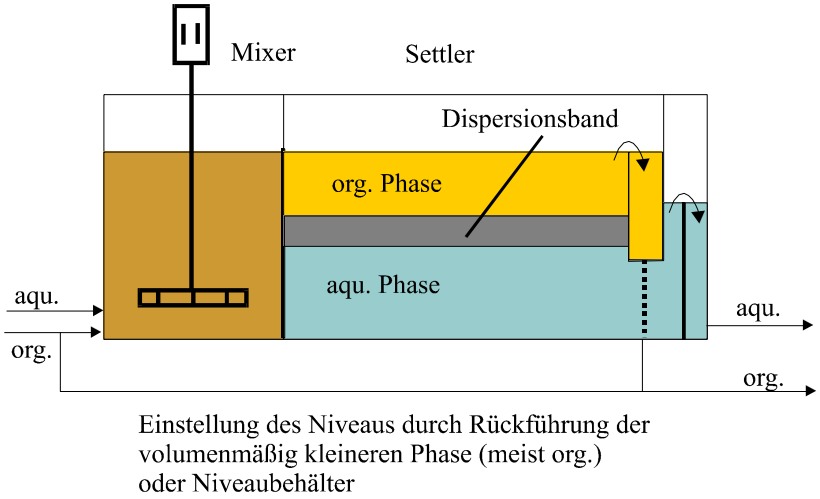
McCabe-Thiele Diagramm

Dies ist die Gleichung einer Geraden. Die Zusammensetzung des in die n-te Stufe eintretenden organischen Stromes (y_{n+1}) ist eine lineare Funktion des die n-te Stufe verlassenden wässrigen Stromes (x_n). Die Gerade bezeichnet man im McCabe-Thiele Diagramm als Arbeitslinie. Das Diagramm dient zur Bestimmung der theoretisch erforderlichen Stufenzahl.



Schema der kontinuierlichen Gegenstromextraktion

Durchgeführt wird die SX in Mixern und Settlern. Wichtig ist die Einstellung der richtigen Schichthöhen für eine optimale Phasentrennung. Diese kann durch Niveaubehälter oder Rückführung der volumenmäßig kleineren Phase – meist der organischen – erfolgen.



Mixer-Settler-Einheit zur kontinuierlichen Solventextraktion

Statt Mixer und Settler gibt es auch das Mixen in nur einem Gefäß. Dabei werden die beiden Phasen direkt in den Mixer eingeführt, der sich in der Dispersionszone befindet. Das erfordert jedoch ein sehr gutes Phasentrennverhalten. Desweiteren finden pulsierende Kolonnen Anwendung.

Die SX ermöglicht durch ihre Selektivität eine Raffination und durch geeignete O/A-Verhältnisse eine Aufkonzentrierung der Lösungen.

Praktikumsversuche

1. Extraktion von Metallionen geringer Konzentration aus einer wässrigen Lösung zur Darstellung der Extraktionsisothermen. Bestimmung der Stufenzahl der kontinuierlichen Gegenstromextraktion für ein vorgegebenes Verhältnis von wässriger und organischer Phase aus dem McCabe-Thiele Diagramm.

2. Strippen der beladenen organischen Phase mit Säure zur Anreicherung der Metallionen in der wässrigen Phase.