

## Sposób odzyskiwania jonów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) z wodnych roztworów

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania jonów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) z wodnych roztworów znajdujący zastosowanie do oczyszczania ścieków poprodukcyjnych, ścieków przemysłowych oraz ścieków z galwanizerni (np. zużyte kąpiele galwaniczne).

W przemyśle miedź jest szeroko stosowana w przewodach miedzianych oraz między innymi do produkcji lamp elektronowych, transformatorów czy elektromagnesów. Z kolei kobalt stosuje się do produkcji elektrod akumulatorów litowo-jonowych, niklowo-kadmowych i niklowo-metalowo-wodorkowych. Natomiast nikiel powszechnie stosuje się jako powłokę galwaniczną, zwiększającą wytrzymałość i odporność na korozję pokrywanych elementów stalowych czy żeliwnych. Podczas, gdy cynk i jego stopy powszechnie stosuje się do ocynkowania płaskich elementów stalowych oraz przy produkcji mosiądzów.

Według Głównego Urzędu Statystycznego w Polsce w 2018 roku wytworzono 115 339 tys. ton odpadów przemysłowych. Odpady przemysłowe często zawierają szereg metali kolorowych, takich jak miedź, nikiel, kobalt czy cynk. Głównym źródłem odpadów przemysłowych w 2018 r. było górnictwo i wydobywanie, przetwórstwo przemysłowe oraz wytwarzanie i zaopatrywanie w energię elektryczną, gaz, parę wodną oraz gorącą wodę. Tylko 51% ogólnej ilości odpadów wytworzonych w 2018 r. poddano odzyskowi, dlatego metody odzysku metali z odpadów zasługują na szczególną uwagę (GUS, 2019. Ochrona środowiska 2019).

Z polskiego patentu nr PL/EP 1613784 znany jest sposób odzysku miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) za pomocą kompozycji rozpuszczalnikowej zawierającej niemieszający się z wodą rozpuszczalnik organiczny, jeden lub więcej orto-hydroksyaryloaldoksymów i jeden lub więcej orto-hydroksyaryloketoksymów, i jeden lub więcej modyfikatorów równowagi wybranych spośród monoizomaślanu 2,2,4-trimetylo-1,3-pentanodiolu, monobenzoesanu

2,2,4-trimetylo-1,3-pentanodiolu, diizomaślanu 2,2,4-trimetylo-1,3-pentanodiolu, dibenzoesanu 2,2,4-trimetylo-1,3-pentanodiolu, ketonu izobutylo-7-heptylowego, nonanonu, 2,6,8-trimetylo-4-nonanonu, ketonu diundecylowego, 5,8-dietylododekano-6,7-dionu, tridekanolu, i nonylofenolu w ilości zapewniającej stopień modyfikacji obecnych orto-hydroksyaryloaldoksymów wynoszący od około 0,2 do 0,61.

W polskim patencie nr PL/EP 3068912 opisano sposób odzyskiwania kobaltu(II) i miedzi(II). Sposób ten składa się z siedmiu etapów. Pierwszy z nich obejmuje ługowanie w etapie ługowania materiału wyjściowego w roztworze do ługowania dla uzyskania szlamu po ługowaniu zawierającego miedź, kobalt, żelazo i glin. W drugim etapie pierwsza część miedzi jest ekstrahowana z fazy ciekłej dla uzyskania głównego strumienia miedzi i fazy ciekłej zawierającej żelazo, glin, kobalt i drugą część miedzi. Następnie zachodzi strącanie do kontaktu fazy ciekłej zawierającej żelazo, glin, kobalt i drugą część miedzi ze środkiem strącającym, zazwyczaj węglanem wapnia i/lub wodorotlenkiem wapnia, do strącania żelaza, glinu, kobaltu i drugiej części miedzi obecnych w fazie ciekłej dla uzyskania szlamu zawierającego osad. Kolejnym etapem jest poddawanie szlamu zawierającego osad drugiemu etapowi rozdzielania 10 części stałych i cieczy w celu oddzielenia osadu dla uzyskania osadu części stałych i roztworu zawierającego pozostały kobalt i pozostałą drugą część miedzi, oraz ewentualnie zawracanie oddzielonego osadu do etapu pierwszego ługowania. Potem następuje ekstrahowanie w drugim etapie ekstrakcji pozostałego kobaltu i pozostałej drugiej części miedzi z zawierającego je roztworu, gdzie roztwór ten doprowadza się do kontaktu ze środkiem ekstrakcyjnym zawierającym hydroksyoksym i kwas fosfinowy dla uzyskania roztworu wodnego i roztworu organicznego, w którym to roztworze organicznym miedź jest ekstrahowana do hydroksyoksymu i kobalt jest ekstrahowany do kwasu fosfinowego. W przedostatnim etapie usuwany jest kobalt z roztworu organicznego do roztworu elektrolitu kobaltowego. Ostatnim etapem jest usuwanie miedzi z roztworu organicznego do roztworu elektrolitu miedziowego.

Natomiast z polskiego opisu patentowego nr PL 220727 znany jest sposób selektywnej ekstrakcji jonów cynku(II) z roztworów wodnych stanowiących mieszaninę jonów cynku(II), kadmu(II), jonów chlorkowych oraz innych jonów nieorganicznych. Sposób selektywnej ekstrakcji jonów cynku(II) z roztworów wodnych stanowiących mieszaninę jonów cynku(II), kadmu(II), jonów chlorkowych oraz innych jonów nieorganicznych. Sposób charakteryzuje się tym, że ekstrakcję prowadzi za pomocą roztworów organicznych stanowiących rozcieńczalnik węglowodorowy lub mieszaninę rozcieńczalników węglowodorowych niemieszających się

z wodą zawierających od 10 do 70, korzystnie 30 g/dm<sup>3</sup> hydrofobowych oksymów ketonów alkilowo-4-pirydylowych o wzorze 1 (Fig. 1), w którym R oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy zawierający od 6 do 17 atomów węgla, oraz dodatek fosforanu tributylu w ilości od 1 do 40, korzystnie 10% objętościowych, przy czym ekstrakcję prowadzi się z roztworu zawierającego co najmniej 0,007 mol/dm<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup> i nie mniej niż 1,5 mol/dm<sup>3</sup> wszystkich jonów nieorganicznych rozpuszczonych w roztworze wodnym, po czym otrzymane w wyniku ekstrakcji związki kompleksowe cynku(II) rozpuszczone w tym roztworze organicznym rozkłada się za pomocą wody lub wodnym roztworem kwasu mineralnego poprzez mieszanie, a następnie, po rozdzieleniu faz, roztwór wodny zawierający jony cynku(II) i pozbawiony jonów kadmu(II), poddaje się procesom wydzielania metali.

Kolejnym znanym sposobem odzysku jonów cynku(II) za pomocą hydrofobowych oksymów ketonów alkilowo-3-pirydylowych, jest sposób ujawniony w polskim patencie nr PL229733. Wynalazek wg tego patentu dotyczy sposobu selektywnej ekstrakcji jonów cynku(II) z kwaśnych roztworów chlorkowych zawierających jony cynku(II) i/lub miedzi(II) i/lub żelaza(II) i/lub żelaza(III) za pomocą hydrofobowych oksymów ketonów alkilowo-3-pirydylowych. Sposób polega na tym, że ekstrakcję prowadzi się za pomocą roztworów stanowiących rozcieńczalnik organiczny lub mieszaninę rozcieńczalników organicznych niemieszających się z wodą, zawierających od 10 do 140 g/dm<sup>3</sup>, korzystnie roztwór 0,3 mol/dm<sup>3</sup> hydrofobowych oksymów ketonów alkilowo-3-pirydylowych o wzorze 2 (Fig. 2), w którym R oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy zawierający od 6 do 12 atomów węgla, z dodatkiem do 40% objętościowych niemieszającego się z wodą alkoholu o łańcuchu alkilowym prostym lub rozgałęzionym zawierającym od ośmiu do dwunastu atomów węgla, korzystnie dekan-1-ol i z dodatkiem fosforanu tributylu w ilości do 5% objętościowych, przy czym ekstrakcję prowadzi się z roztworu wodnego zawierającego co najmniej 1, korzystnie 4 mol/dm<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup> i kwasu chlorowodorowego w ilości nie mniejszej niż stężenie molowe oksymu. Otrzymane w wyniku ekstrakcji związki kompleksowe cynku(II) rozpuszczone w tym rozcieńczalniku lub mieszaninie rozcieńczalników rozkłada się za pomocą wodnego roztworu siarczanu(VI) sodu o stężeniu nie mniejszym niż 0,1, korzystnie 0,5 mol/dm<sup>3</sup> poprzez mieszanie, a następnie po rozdzieleniu faz, roztwór wodny zawierający jony cynku(II) i nie zawierający jonów miedzi(II), żelaza(II), żelaza(III) poddaje się procesom wydzielania metali.

W artykule naukowym autorstwa Mądrzak-Litwa i Borowiak-Resterna (I. Mądrzak-Litwa i A. Borowiak-Resterna, „Solvent extraction of copper(II) from chloride solutions using 1,1'-dialkyl-2,2'-bibenzimidazoles as extractants”, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, t. 55, nr 5,

s. 1165–1178, 2019) znane jest zastosowanie 1,1'-dialkilo-2,2'-bibenzimidazolu do odzysku jonów miedzi(II) metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Stwierdzono, że procent ekstrakcji jonów miedzi(II) wzrasta wraz ze stopniem stężenia jonów metalu i chlorków.

Natomiast z artykułu naukowego autorstwa Tanha, Moftakhar, Yaftin oraz Noshiranzadeh (Z. K. Tanha, M. K. Moftakhar, M. R. Yaftian, i N. Noshiranzadeh, „Selective and Efficient Solvent Extraction of Copper(II) Ions from Chloride Solutions by Oxime Extractants”, *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, t. 3, nr 1, s. 53–63, 2016) wynika, że ekstrahenty: oksym 3-tert-butylo-2-hydroksy-5-metylobenzaldehydu oraz oksym 3-tert-butylo-2-hydroksy-5-metoksybenzaldehydu umożliwiają odzysk ponad 95% jonów miedzi(II) z roztworów chlorkowych.

Podczas gdy, znane jest również zastosowanie LIX 84 I, jako ekstrahenta do odzysku jonów miedzi(II), niklu(II) i cynku(II), co zostało opisane w artykule naukowym autorstwa Raddy i Priya (B. R. Reddy i D. N. Priya, „Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I”, *Sep. Purif. Technol.*, nr 45, s. 163–167, 2005). Proces ekstrakcji jonów miedzi(II), niklu(II) i cynku(II) za pomocą LIX 84 I wykonano przy różnych stosunkach fazy wodnej do organicznej, uzyskując odzysk ponad 99% jonów miedzi(II), niklu(II) i cynku(II).

Z artykułu naukowego Wassink, Dreisinger i Howard (B. Wasink, D. Dreisinger, i J. Howard, „Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms”, *Hydrometallurgy*, nr 57, s. 235–252, 2000) wynika, że Aliquat 336 może być skutecznym ekstrahentem do separacji jonów cynku i kadmu od niklu. Stwierdzając, że przy użyciu 30% Aliquat 336 maksymalny transport jonów cynku wynosił 18 g/l, przy zawartości jonów kadmu wynoszącej 28 g/l.

Z kolei z artykułu naukowego Pośpiech i Walkowiak (B. Pośpiech i W. Walkowiak, „Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes”, *Sep. Purif. Technol.*, nr 57, s. 461–465, 2007) wynika, że tri-oktyloamina oraz triizooktyloamina w polimerowej membranie inkluzyjnej umożliwia separację jonów miedzi(II) i kobaltu(II). Procent odzysku jonów kobaltu(II) był znacząco wyższy niż jonów miedzi(II), przy zastosowaniu obu nośników (wynosił ponad 90%).

Natomiast z artykułu naukowego Pośpiech (B. Pośpiech, „Separation of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) by transport through polymer inclusion membranes with phosphonium

ionic liquid as ion carrier”, Arch. Metall. Mater., t. 60, nr 4, s. 2933–2938, grudz. 2015, doi: 10.1515/amm-2015-0468) wynika, że jony kobaltu(II) i niklu(II) można separować z roztworów chlorkowych za pomocą jonowych cieczy fosfoniowych. Polimerowe membrany inkluzyjne o zawartości 26 % wag. Cyphos IL 101, jako nośnika umożliwiają odzysk po 24 godzinach trwania procesu 21,5% jonów kobaltu(II).

Ponadto z artykułu Ulewicz, Kozłowski i Walkowiaka (M. Ulewicz, C. Kozłowski, i W. Walkowiak, „Removal of Zn(II), Cd(II) and Cu(II) ions by polymer inclusion membrane with side-armed diphosphaza-16-crown-6-ether”, Physicochem. Probl. Miner. Process., nr 38, s. 131–138, 2004) wynika, że etery koronowe w polimerowych membranach inkluzyjnych umożliwiają odzysk jonów cynku(II) i miedzi(II) z roztworów chlorkowych (0,5 M HCl). Najwyższe współczynniki odzysku dla jonów miedzi(II) i kobaltu(II) stwierdzono dla układów, gdzie fazę odbiorczą stanowił 0,1 M roztwór octanu amonu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu odzysku jonów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) z wodnych roztworów.

Istotą wynalazku jest sposób, charakteryzujący się tym, że pH roztworu wodnego doprowadza się do wartości wyższej niż 8 alkalizując roztwór za pomocą amoniaku z wykorzystaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej, w której stosunek stężenia molowego ekstrahowanego jonu do stężenia molowego ekstrahentu wynosi w przedziale zawartym od 1:1 do 1:5, do ekstrahowanego roztworu dodaje się ekstrahent, którym jest 0,001 mol/dm<sup>3</sup> roztwór 2,6-(N,N'-dibenzoilo)-diaminopirydyny w chloroformie albo 0,001 mol/dm<sup>3</sup> roztwór 2,6-bis(4-metylobenzoilo)-diaminopirydyny w chloroformie albo 0,001 mol/dm<sup>3</sup> roztwór 2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)-diaminopirydyny w chloroformie, ekstrakcję rozpuszczalnikową prowadzi się w czasie od 15 do 60 minut poprzez intensywne mieszanie z prędkością w zakresie 200 – 400 obr./min, i w temperaturze w zakresie od 20°C do 25 °C, następnie w znany sposób oddziela się fazę wodną od fazy organicznej, po czym fazę organiczną zawierającą jony metali poddaje się procesowi wydzielania znanym sposobem.

Korzystnie, gdy stosunek stężenia molowego ekstrahowanego jonu do stężenia molowego ekstrahentu wynosi 1:5.

Korzystnie, gdy ekstrakcję rozpuszczalnikową prowadzi się w czasie od 25 do 60 minut.

Korzystnie, gdy ekstrakcję rozpuszczalnikową prowadzi się poprzez intensywne mieszanie z prędkością 300 obr./min.

Korzystnie, gdy ekstrakcję rozpuszczalnikową prowadzi się poprzez intensywne mieszanie w temperaturze 25°C.

Istotą wynalazku wg drugiej odmiany jest sposób charakteryzujący się tym, że pH roztworu wodnego doprowadza się do wartości wyższej niż 8 alkalizując roztwór za pomocą amoniaku, z wykorzystaniem ekstrakcji membranowej, w której stosunek stężenia molowego ekstrahowanego jonu do stężenia molowego ekstrahentu wynosi 1:5, a ekstrahentem jest 2,6-(N,N'-dibenzoilo)-diaminopirydina albo 2,6-bis(4-metylobenzoilo)-diaminopirydina albo 2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)diaminopirydina, przy czym ekstrakcję przeprowadza się poprzez przygotowanie polimerowej membrany na drodze wylewania poprzez sporządzenie roztworu polichloroku winylu (60% wag.), plastyfikatora (20% wag.) i ekstrahentu (20% wag.) w 10 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu, następnie roztwór jest mieszany na mieszadle magnetycznym do uzyskania jednorodnej konsystencji, po czym roztwór wylewany jest na samopoziomującą szalkę, a po całkowitym odparowaniu tetrahydrofuranu membranę odkleja się od szalki i umieszcza w wodzie destylowanej na 24 h w celu jej kondycjonowania, a tak przygotowaną membranę zalewa się wodnym roztworem z którego ekstrahowane są jony, a ekstrakcję membranową prowadzi się przez 24 godziny, następnie ekstrahowane jony wydzielają się z membrany poprzez zanurzenie w roztworze kwasu azotowego(V), kwasu octowego lub kwasu siarkowego(VI) w wyniku czego otrzymuje się roztwór, który zawiera odzyskane jony.

Korzystnie, gdy plastyfikatorem jest adypianian bis(2-etyluheksylu).

Korzystnie, gdy plastyfikatorem jest ftalan di(2-etyloheksylu).

Korzystnie, gdy ekstrahowane jony wydzielają się z membrany poprzez zanurzenie w roztworze kwasu azotowego(V).

Sposób według wynalazku pozwala na szybki oraz wysoce wydajny odzysk miedzi(II) nikielu(II), kobaltu(II) i cynku(II) z roztworów wodnych o szerokim zakresie pH za pomocą 2,6-bis(benzoilo-R)diaminopirydyny (R=H, CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Opis figur rysunku

Fig. 1. Wzór strukturalny hydrofobowych oksymów ketonów alkilowo-4-pirydylowych, R oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy zawierający od 6 do 17 atomów węgla (wzór 1 stanowiący stan techniki).

Fig. 2. Wzór strukturalny hydrofobowych oksymów ketonów alkilowo-3-pirydylowych o wzorze 2, w którym R oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy zawierający od 6 do 12 atomów węgla (wzór 2 stanowiący stan techniki).

Fig. 3. Wzór strukturalny 2,6-(N,N'-dibenzoilo)-diaminopirydyny (A1) (wzór 3).

Fig. 4. Wzór strukturalny 2,6-bis(4-metylobenzoilo)-diaminopirydyny (A2) (wzór 4).

Fig. 5. Wzór strukturalny 2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)diaminopirydyny (A3) (wzór 5).

Wynalazek zostanie bliżej przedstawiony za pomocą poniższych dwóch przykładów opisujących kolejno jego dwie odmiany.

#### Przykład I

Odzysk jonów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) z roztworów wodnych prowadzono za pomocą pochodnych 2,6-bis(benzoilo-R)diaminopirydyny (R=H, CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) o wzorach 3 – 5 (Fig. 3 – 5). Odzysk prowadzony poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikową.

#### Opis syntezy związków A1-A3

**A1:** 2,6-(N,N'-dibenzoilo)-diaminopirydyna. Roztwór chlorku benzoilu (5,326g, 50,93 mmol, 2,0 equiv) w suchym tetrahydrofuranie (50 ml) dodano kroplami do zawiesiny 2,6-diaminopirydyny (2,065g, 18,92 mmol, 1 equiv) w trietyloaminie (7,9 ml, 56,68 mmol, 3 equiv), które umieszczone były w łaźni lodowej. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze 20 °C przez całą noc. Następnie mieszaninę ogrzewano przez 1 godzinę, następnie oddzielono warstwę organiczną, przemyto wodnym roztworem NaHCO<sub>3</sub> i rozpuszczalnik odparowano pod próżnią. Pozostały osad dwukrotnie krystalizowano z etanolu.

**A2:** 2,6-bis(4-metylobenzoilo)-diaminopirydyna. Roztwór chlorku p-toluiłu (373g, 37,76 mmol, 2,0 equiv) w suchym tetrahydrofuranie (50 ml) dodano kroplami do zawiesiny 2,6-diaminopirydyny (1,894g, 17,36 mmol, 1 equiv) w trietyloaminie (7,2 ml, 51,66 mmol, 3 equiv), umieszczone były w łaźni lodowej. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze 20 °C przez całą noc. Następnie mieszaninę ogrzewano przez 1 godzinę, następnie oddzielono warstwę organiczną, przemyto wodnym roztworem NaHCO<sub>3</sub> i rozpuszczalnik odparowano pod próżnią. Pozostały osad dwukrotnie krystalizowano z etanolu.

**A3:** 2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)diaminopirydyna. Roztwór 2,6-diaminopirydyny (2,500 g, 22,90 mmol, 1,0 equiv) w suchym tetrahydrofuranie (40 ml) mieszano w temperaturze 25°C w atmosferze azotu przez 1 godzinę z wodorkiem sodu (3,6 g 60% roztworu, 150,01 mmol, 6 equiv) . Otrzymaną zawiesinę mieszano w temperaturze wrzenia przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu otrzymanego roztworu dodano 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu (5,748g, 29,74 mmol, 2 equiv) rozpuszczony w suchym THF i ponownie roztwór podgrzano. Do ostudzonego roztworu dodano roztwór chlorku amonu (8,330g, 155,72 mmol, 1,7 equiv), w celu wygaszenia reakcji. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod próżnią, a otrzymaną zawiesinę przesączono i dwukrotnie rekrytalizowano z etanolu.

#### Prowadzenie ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Do przeprowadzenia ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosunek stężenia molowego ekstrahowanego jonu w ekstrahowanym roztworze do stężenia molowego użytego ekstrahenta wynosił 1:1, 1:2 oraz 1:5. Stąd stężenie molowe liganda (A1–A3) wynosiło 0,001 mol/dm<sup>3</sup> w chloroformie, a stężenie molowe metalu odpowiednio 0,010 mol/dm<sup>3</sup>, 0,005 mol/dm<sup>3</sup> oraz 0,002 mol/dm<sup>3</sup>. Roztwór doprowadzono do pH wyższego niż 8 poprzez dodanie 20 µl 25% roztworu NH<sub>3</sub>. Tak uzyskaną mieszaninę ekstrahowano przez 15 – 60 minut, poprzez intensywne mieszanie w zakresie 200 – 400 obr./min, w temperaturze 20 – 25°C. W Tabeli 1 przedstawiono warunki ekstrakcji dla poszczególnych metali i ligandów.

Tabela 1. Warunki ekstrakcji

Metal	Ligand	M:L	Czas ekstrakcji [min]	Prędkość mieszania [obr./min]	Temperatura ekstrakcji [°C]
Cu(II)	A1 C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1:1	15	200	20
		1:2	45	300	22
		1:5	60	400	25
	A2 C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1:1	45	300	25
		1:2	60	400	20
		1:5	15	200	22
	A3 C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	1:1	60	400	20
		1:2	15	200	22
		1:5	45	300	25
Ni(II)	A1 C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1:1	15	200	25
		1:2	45	300	20
		1:5	60	400	22
	A2 C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1:1	45	300	20
		1:2	60	400	22

		1:5	15	200	25		
	<b>A3</b>	1:1	60	400	25		
	<b>C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	15	200	20		
		1:5	45	300	22		
<b>Co(II)</b>	<b>A1</b>	1:1	15	200	20		
		<b>C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	45	300	22	
			1:5	60	400	25	
	<b>A2</b>	1:1	45	300	25		
		<b>C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	60	400	20	
			1:5	15	200	22	
	<b>A3</b>	1:1	60	400	20		
		<b>C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	15	200	22	
			1:5	45	300	25	
	<b>Zn(II)</b>	<b>A1</b>	1:1	15	200	25	
			<b>C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	45	300	20
				1:5	60	400	22
<b>A2</b>		1:1	45	300	20		
		<b>C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	60	400	22	
			1:5	15	200	25	
<b>A3</b>		1:1	60	400	25		
		<b>C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	15	200	20	
			1:5	45	300	22	

Za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) określono stężenie metali w pobranych próbach po przeprowadzonym procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej, które przedstawiono w Tabeli 2. Następnie w znany sposób oddzielono fazę wodną od fazy organicznej. Fazę organiczną zawierającą jony metali poddano procesowi wydzielania.

Tabela 2. Parametry procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej i procentowy odzyski jonów

Metal	Ligand	M:L	pH	Stężenie metalu [mol/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie liganda [mol/dm <sup>3</sup> ]	% metalu związany przez ekstrahent	
<b>Cu(II)</b>	<b>A1</b>	1:1	10,016	0,010	0,01	13,24	
		<b>C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	8,256	0,005	0,01	49,25
			1:5	10,424	0,002	0,01	79,75
	<b>A2</b>	1:1	10,145	0,010	0,01	35,79	
		<b>C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	7,985	0,005	0,01	53,16
			1:5	10,753	0,002	0,01	78,68
	<b>A3</b>	1:1	10,160	0,010	0,01	12,41	
		<b>C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	8,157	0,005	0,01	43,98
			1:5	10,792	0,002	0,01	77,26
<b>Ni(II)</b>	<b>A1</b>	1:1	10,298	0,010	0,01	95,55	
		<b>C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	1:2	7,845	0,005	0,01	79,68
			1:5	10,510	0,002	0,01	83,20
	<b>A2</b>	1:1	10,043	0,010	0,01	97,71	

	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1:2	7,955	0,005	0,01	92,14		
		1:5	10,573	0,002	0,01	99,28		
	<b>A3</b>	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	1:1	10,134	0,010	0,01	83,18	
			1:2	8,254	0,005	0,01	89,64	
	<b>Co(II)</b>	<b>A1</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1:5	10,580	0,002	0,01	94,33
				1:1	9,920	0,010	0,01	99,70
1:2				8,5668	0,005	0,01	98,54	
<b>A2</b>		C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1:5	10,463	0,002	0,01	99,64	
			1:1	10,050	0,010	0,01	99,31	
			1:2	7,756	0,005	0,01	98,64	
<b>A3</b>		C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	1:5	10,553	0,002	0,01	99,86	
			1:1	10,139	0,010	0,01	98,89	
			1:2	8,651	0,005	0,01	96,65	
<b>Zn(II)</b>		<b>A1</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1:5	10,645	0,002	0,01	99,40
				1:1	10,216	0,010	0,01	81,22
				1:2	8,654	0,005	0,01	80,14
	<b>A2</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1:5	10,728	0,002	0,01	80,22	
			1:1	10,138	0,010	0,01	87,59	
			1:2	7,859	0,005	0,01	81,69	
	<b>A3</b>	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	1:5	10,716	0,002	0,01	78,51	
			1:1	10,209	0,010	0,01	81,25	
			1:2	7,6591	0,005	0,01	81,04	
			1:5	10,682	0,002	0,01	80,97	

### Przykład II

Odzysk jonów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) z roztworów wodnych prowadzono za pomocą pochodnych 2,6-bis(benzoilo-R)diaminopirydyny o wzorach 2 – 4. Odzysk prowadzony poprzez ekstrakcję membranową.

#### Przygotowanie membrany

Sporządzono roztwór polichloroku winylu (60% wag.), plastyfikatora – np. adypianianu bis(2-etyloheksylu) albo ftalanu di(2-etyloheksylu) (20% wag.) i liganda – A1 albo A2 albo A3 przygotowane jak w Przykładzie I (20% wag.) w 10 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranie. Roztwór mieszano na mieszadle magnetycznym do uzyskania jednorodnej konsystencji, po czym wylano na samopoziomującą szalkę ANUMBRA. Po całkowitym odparowaniu tetrahydrofuranu membranę odklejono od szalki i umieszczono w wodzie destylowanej na 24h, w celu kondycjonowania membrany.

#### Prowadzenie ekstrakcji membranowej

Do każdego roztworu dodano się odpowiednią ilość 25% roztworu  $\text{NH}_3$  w celu ustalenia pH roztworu do wartości wyższej niż 8. Tak przygotowaną membranę zalano  $15 \text{ cm}^3$  odpowiedniego wodnego roztworu miedzi(II) lub niklu(II) lub kobaltu(II) lub cynku(II). Stosunek metalu do liganda podczas ekstrakcji membranowej wynosił 1:5, przy czym stężenie molowe liganda wynosiło  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ , a stężenie metalu  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  (Tabela 3). Proces ekstrakcji prowadzono 24 godziny. Po tym czasie pobrano niewielką ilość roztworu, aby za pomocą analizy ASA stwierdzić ubytek ilości jonów metali w roztworze. Ubytek jonów z roztworu świadczy o związaniu jonów metali przez membranę.

Tabela 3. Parametry procesów ekstrakcji membranowej i procentowy odzyski jonów

<b>Metal</b>	<b>Ligand</b>	<b>M:L</b>	<b>pH</b>	<b>%związany przez membranę</b>
<b>Cu(II)</b>	<b>A1</b> $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	1:5	9,262	8,42
	<b>A2</b> $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	1:5	9,194	35,79
	<b>A3</b> $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2$	1:5	9,428	9,21
<b>Ni(II)</b>	<b>A1</b> $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	1:5	10,609	12,21
	<b>A2</b> $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	1:5	9,332	97,71
	<b>A3</b> $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2$	1:5	10,895	83,18
<b>Co(II)</b>	<b>A1</b> $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	1:5	10,654	69,43
	<b>A2</b> $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	1:5	10,456	45,57
	<b>A3</b> $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2$	1:5	9,850	50,53
<b>Zn(II)</b>	<b>A1</b> $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	1:5	9,345	56,60
	<b>A2</b> $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	1:5	10,850	87,59
	<b>A3</b> $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2$	1:5	9,506	81,25

Jony z membrany odzyskano za pomocą jednego z kwasów takich jak: kwas octowy, kwas siarkowy(VI) lub 5M kwas azotowy(V). Membranę zanurzono w niewielkiej ilości takiego kwasu i uzyskano zatężony roztwór zawierający odzyskane jony metalu.

Uzyskane wyniki w Przykładzie I i II potwierdziły, że sposób wg dwóch odmian niniejszego wynalazku umożliwia odzysk jonów miedzi(II), cynku(II), niklu(II) oraz

kobaltu(II) z roztworów wodnych z wykorzystaniem pochodnych 2,6-bis(benzoilo-R)diaminopirydyny (R=H, CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).