

411442

24 MAR



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: ICI CASE Dx. 24742-SPAIN.

F.P. 14-3-75

Int. Cl.: C22B

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para extraer contenidos de metal de
soluciones acuosas.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-
dres, S.W.1., Inglaterra.

=====

La presente invención se relaciona con un pro-
cedimiento mejorado para extraer metales de soluciones
acuosas que contienen estos metales, y en particular
de soluciones de esta clase obtenidas en el curso de
5. la extracción de metales a partir de sus menas.



- Uno de los métodos para extraer metales a partir de estas menas, consiste en triturar la mena y extraerla por ejemplo con ácidos para obtener una solución acuosa de una sal del metal deseado, comúnmente junto con sales de otros metales que también están presentes en la mena. Se pueden tratar entonces las soluciones acuosas con un ligando que, con el metal deseado y bajo las condiciones de tratamiento, formará un compuesto complejo que es soluble en un disolvente orgánico immiscible con agua y extrayendo el metal como el compuesto complejo en un disolvente apropiado de esta clase. Es conveniente utilizar una solución de ligando en el disolvente y llevar simultáneamente a cabo el tratamiento y extracción. Para asegurar que se podrá manipular fácilmente las fases acuosa y disolvente, y separarlas como líquidos, la cantidad de ligando y de disolvente que se utiliza es tal que la concentración de ligando y de complejo, en cualquier momento, es menor que sus respectivas solubilidades en el disolvente. Estos requisitos restringen en la práctica el uso de este procedimiento al tratamiento de soluciones acuosas diluidas como las que se obtienen a partir de menas de baja calidad. Se ha comprobado ahora que es posible utilizar concentraciones de ciertos complejos en exceso del límite de solubilidad en el disolvente, puesto que cualquier complejo no disuelto permanece asociado con el disolvente bajo la forma de una suspensión, y que es posible manipular y separar esta suspensión como si fuera un líquido. Operando de esta manera, se puede aplicar el procedimiento a la extracción de metal a partir de soluciones acuosas concentradas, como las que se pueden obtener a partir de menas de alta calidad y en general permite el uso de menores cantidades de disolvente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

411442



- 3 -

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para extraer contenidos de metal a partir de soluciones acuosas, que comprende tratar la solución acuosa con una solución, en un disolvente orgánico inmiscible con agua, de un ligando capaz de formar con el metal un compuesto complejo, y extraer el metal bajo la forma del compuesto complejo a partir de la fase acuosa con el disolvente orgánico inmiscible con agua, siendo tales cantidad de ligando y de disolvente orgánico que el ligando es completamente soluble en el disolvente orgánico y el compuesto complejo no es soluble por completo en la fase de disolvente orgánico pero está completamente asociado con la misma.

Se puede aplicar el procedimiento a la extracción de cualquier metal que sea capaz de formar un compuesto complejo liófilo apropiado. Como ejemplos de estos metales se puede mencionar el cobalto, níquel, vanadio, cromo, cinc, estaño, cadmio, plata, oro, mercurio y, especialmente, cobre.

Se elige el ligando y las condiciones, particularmente el pH bajo el cual se lleva a cabo el procedimiento, de modo que sean apropiados para el metal o metales que estén presentes en la solución acuosa. En general es deseable que los otros metales no formen compuestos complejos con el ligando de modo que sustancialmente solo el metal deseado será extraído de la solución acuosa. Puesto que la formación del compuesto complejo puede involucrar el desprendimiento de ácido, puede ser necesario agregar por ejemplo álcali durante el procedimiento para mantener el pH dentro de la gama deseada en la cual es estable el complejo de metal.

Se puede variar la cantidad de ligando, con relación a la cantidad de metal que se debe extraer, de acuerdo con las



conveniencias, entre amplios límites, aunque, si se utiliza una cantidad insuficiente de ligando, se podrá lograr solamente una separación parcial del metal en una sola etapa de extracción. Se prefiere comenzar con un exceso molar, por ejemplo hasta 50 % en exceso, del ligando. La relación entre metal no extraído y ligando libre se alterará por lo general a medida que avanza la extracción.

5. Como ligandos utilizables, se puede mencionar, para la extracción de cobre, por ejemplo 2-hidroxibenzofenona oximas
10. utilizadas a un pH en la gama aproximada de 1,7 a 7,0 ó, si también está presente hierro y se desea la separación con respecto al mismo, a un pH en la gama aproximada de 1,7 a 3,0. Para aumentar la solubilidad de estos compuestos de ligando en el disolvente orgánico, puede resultar deseable que en el
15. ligando esten presentes sustituyentes alquilo o alcoxilo u otros sustituyentes liófilos.

- Otros ligandos que se pueden utilizar incluyen 2-hidroxifenilcetoimas, cetoimas α -hidroxialifáticas, salicilaldoximas, 8-hidroxiquinolinas, *o*-aminofenoles, dioximas de 1,2-
20. dicetonas, *o*-nitrosfenoles, ácidos hidroxámicos y N-bencenzofenilhidroxilaminas, y derivados sustituidos de los mismos.

- Como disolvente orgánico se puede utilizar cualquier disolvente orgánico móvil o mezclas de disolventes que sean
25. miscibles con agua y, bajo las condiciones de pH utilizadas, que sean inertes al agua, a los compuestos metálicos, y a los ligandos, por ejemplo hidrocarburos, ésteres y éteres alifáticos y aromáticos.

- Para facilitar la separación de las fases acuosa y disolvente, es deseable utilizar un disolvente que tenga una
30. densidad significativamente diferente, cuando contiene ligando



y complejo de metal, que la capa acuosa.

- Se prefiere particularmente utilizar disolventes que proporcionan fases orgánicas que son más densas que las soluciones acuosas, puesto que estas, cuando contienen los compuestos complejos precipitados que pueden tender a precipitar
5. se hacia el fondo de la capa de disolvente, son más fáciles de separar con respecto a la capa acuosa que las fases orgánicas menos densas que el agua en que pueden tender a concentrarse el complejo cerca de la interfase disolvente-agua.
10. Ejemplos de estos disolventes densos son hidrocarburos halogenados tales como percloretileno, tricloretoano, tricloretileno y cloroformo.
- Se puede llevar convenientemente a cabo el procedimiento, reuniendo la solución acuosa y la solución del ligando
15. en el disolvente orgánico a una temperatura apropiada, convenientemente a la temperatura ambiente, agitando o perturbando en otra manera la mezcla de líquidos de modo que aumenta el área de la capa de interfase agua-disolvente de modo de activar la formación y extracción del complejo, y disminuyendo
20. entonces la agitación o perturbación de manera que las capas acuosa y de disolvente se estabilizan y se las puede separar convenientemente. Se puede llevar a cabo el procedimiento por tandas o con preferencia continuamente; en cualquier caso, si así fuera conveniente, se separa el disolvente con reg
25. respecto al contenido de metal antes de la reutilización.
- Se puede variar ampliamente, según resulte conveniente, las cantidades relativas de disolvente orgánico y solución acuosa para que resulten apropiadas en cada caso. Sin embargo se prefiere, especialmente al operar el procedimiento en
30. forma continua, reunir volúmenes iguales de la solución orgánica



nica y de la solución acuosa, ajustar las salidas relativas de ambas fases de líquido, si así fuera necesario con reciclos a través del procedimiento de mezclado y separación.

5. Si así fuera conveniente, se pueden emplear mezclas de ligandos o pueden estar también presentes otros compuestos, por ejemplo alcoholes alifáticos de cadena larga (C_8-C_{12}), capaces de modificar la formación y extracción del compuesto complejo o facilitar la subsiguiente aislación del metal con respecto al disolvente orgánico.

10. La adición de agentes tensioactivos, tales como condensados de óxido de etileno/alquilfenol, resulta a veces deseable para facilitar la separación de las fases acuosa y orgánica por reducción de cualquier tendencia al emulsionamiento.

15. Se prefiere usar soluciones de disolvente orgánico que contienen por lo menos 1/60 % molar de ligando, pues de lo contrario no se obtendrán los plenos beneficios de la presente invención.

20. Se puede aislar el metal con respecto al disolvente después de la etapa de extracción mediante cualquier procedimiento convencional, por ejemplo por extracción en una fase acuosa bajo condiciones de pH en los cuales es inestable el complejo. Un tratamiento de esta clase regenera al ligando y se puede reutilizar convenientemente el disolvente que contiene ligando, así recuperado, en el procedimiento y particularmente cuando se opera en forma continua.

25. Se puede aplicar especialmente el procedimiento de la presente invención a soluciones acuosas que resultan del tratamiento de menas minerales, metal de desecho u otros residuos que contienen metal, con ácidos acuosos tales como ácido sul-

30.



fúrico, sulfuroso, clorhídrico o nítrico o por ejemplo con amoniaco acuoso o carbonato de amonio, o a licores agotados que contienen metal provenientes de procedimientos electrolíticos o químicos.

5. Se ilustra la presente invención, aunque sin limitarla, mediante los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

10. A 20°C, se sacuden 50 partes en volumen de una solución acuosa que contiene sulfato de cobre, que equivale a 10 g/lt de cobre, y sulfato de sodio a una concentración de 71 g/lt, con 50 partes en volumen de una solución de 2-hidroxibenzofenoxima al 10 % en cloroformo, durante 2 minutos. Se separa la fase orgánica, que lleva el complejo de cobre suspendido, y se la retrolava o separa con ácido sulfúrico acuoso (150 g/lt) para separar el cobre y regenerar el ligando. Se emplea la solución de ligando, así regenerada, para extraer por segunda vez la porción original de solución acuosa de sulfato de cobre y, después de la separación, se retrolava o separa para la fase clorofórmica, en la manera expuesta más arriba, a fin de recuperar sulfato de cobre.
- 15.
- 20.

25. La primera extracción separa 75 % del cobre originalmente presente en la solución acuosa y la segunda extracción separa 22,5 % más del cobre.

Para separar estas proporciones del cobre en dos tratamientos con el complejo de 2-hidroxibenzofenoxima completamente en solución en el cloroformo, se hubiera necesitado cantidades significativamente mayores de cloroformo.

EJEMPLO 2

- Se extraen 100 partes en volumen de una solución acuosa a pH 2 y que contiene 30,0 g/lt de cobre, 30,0 g/lt de hierro, 1,5 g/lt de cobalto y 0,075 g/lt de níquel, como sulfatos de metales bivalentes, en 100 partes en volumen de una solución 1,4 molar de salicilaldoxima en cloroformo. Se lleva a cabo la extracción a 20°C con agitación vigorosa y simultánea de ambas soluciones durante 3 minutos, deteniéndose entonces la agitación y dejándose separar las fases. Se separa la fase acuosa con respecto a la fase de cloroformo que lleva los complejos de metal suspendidos, y se analiza.

Los resultados están indicados en la siguiente tabla.

Metal	<u>Concentración de metal (g/lt) en la fase acuosa</u>	
	<u>Antes de la extracción</u>	<u>Después de la extracción</u>
15. Cobre	30,0	0,048
Hierro	30,0	27,5
Cobalto	1,5	1,45
Níquel	0,075	0,065

- Los precedentes resultados demuestran que el procedimiento de la presente invención puede ser utilizado para extraer selectivamente soluciones de metal concentradas, utilizando solamente relaciones 1:1 entre medio orgánico y medio acuoso.

EJEMPLO 3

- Se ajusta a pH 9,0 una cantidad de 50 partes en volumen de una solución acuosa de sulfato de níquel, que equivale a 10 g/lt de níquel, mediante la adición de amoníaco y se sacude a 20°C durante 3 minutos con 50 partes en volumen de una solución en querosina que contiene 3,80 partes en peso de n-pentil-2-hidroxi-4-metilfenilcetonimas. Se deja reposar, se

411442



- 9 -

5. separa el refinado acuoso y se analiza. Se separa la querosina, que lleva el complejo de níquel suspendido, con respecto a su contenido de metal por extracción en un volumen igual de una solución acuosa que contiene 150 g/lit de ácido sulfúrico. Los resultados así obtenidos son los siguientes.

Concentración de níquel en fase acuosa (g/lit)

	<u>Solución de alimentación</u>	<u>Solución de separación</u>
Inicial	10,00	-
10. Después de la extracción	5,28	4,30

EJEMPLO 4

15. A 20°C se sacude durante 3 minutos una cantidad de 50 partes en volumen de una solución acuosa, de pH 2, de sulfato de cobre, con un equivalente de cobre de 12 g/lit, con 50 partes en volumen de una solución clorofórmica que contiene 6,8 partes en peso de metil-2-hidroxi-4-pentadecilfenilceto-xima. Después de reposar, se separa el refinado acuoso con respecto al cloroformo que lleva el complejo de cobre suspendido, y se extrae el refinado dos veces más, cada vez con 50 partes en volumen de una nueva solución clorofórmica que contiene 6,8 partes en peso de la oxima. El pH y las concentraciones de cobre en la solución acuosa, antes y después de la extracción, son los siguientes.

	<u>pH</u>	<u>Concentración de cobre en la fase acuosa (g/lit)</u>
25. Inicial	2,0	12,00
1ª extracción	0,99	1,63
2ª extracción	0,90	0,70
3ª extracción	0,89	0,29



EJEMPLO 5

5. Durante 2 minutos se sacude a 20°C una cantidad de 50 partes en volumen de una solución acuosa de pH 2 de sulfato de cobre que contiene el equivalente de 10 g/lit de cobre, con 50 partes en volumen de una solución de querosina que contiene 6,3 partes en peso de 2,4,4-trimetilpentil-2-hidroxifenolcetoxima. Después del reposo, se separa el refinado acuoso. Se separa la fase orgánica, que lleva el complejo de cobre suspendido, por sacudimiento durante 3 minutos con 50 partes en volumen de una solución de 150 g/lit de ácido sulfúrico y se utiliza la solución de oxima regenerada para extraer nuevamente el refinado. Se repite el procedimiento hasta tres etapas de extracción. El pH y las concentraciones de cobre en la fase acuosa, son los siguientes.

15.

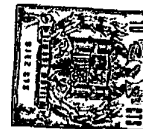
	pH	Concentración de cobre en la fase acuosa (g/lit)
Inicial	2,0	10,00
1a extracción	1,4	2,68
2a extracción	1,2	1,40
3a extracción	1,1	0,88

20.

EJEMPLO 6

25. Durante 3 minutos, se sacude a 20°C una cantidad de 50 partes en volumen de una solución acuosa, de pH 2, de sulfato de cobre que contiene el equivalente de 12,00 g/lit de cobre, con 50 partes en volumen de una solución clorofórmica que contiene 9,83 partes en peso de n-undecil-2-hidroxi-5-metilfenilcetoxima. Después del reposo, se separa el refinado acuoso con respecto a la capa orgánica que lleva el complejo de cobre suspendido, y se extrae dos veces más el refinado, cada vez con 50 partes en volumen de una nueva solución cloro-

30.



fórmica que contiene 9,23 partes en peso de la oxima. El pH y las concentraciones de cobre de la fase acuosa son los siguientes.

	pH	Concentración de cobre en la fase acuosa (g/lt)
5. Inicial	2,0	12,00
1a extracción	0,79	3,81
2a extracción	0,70	1,29
3a extracción	0,64	0,64

10.

EJEMPLO 7

A 20°C, se sacude, durante 3 minutos, una cantidad de 50 partes en volumen de una solución acuosa, de pH 2, de sulfato de cobre que contiene el equivalente de 12 g/lt de cobre, con 50 partes en volumen de una solución en querosina

15.

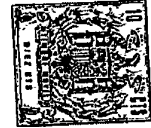
que contiene 4,26 partes en peso de n-pentil-2-hidroxi-4-metilfenilcetoxima. Después del reposo, se separa el refinado acuoso con respecto a la capa orgánica que lleva el complejo de cobre suspendido. Se separa la fase orgánica, que lleva el complejo de cobre suspendido, sacudiendo con un volumen

20.

igual de una solución que contiene 150 g/lt de ácido sulfúrico y se utiliza la solución de oxima regenerada para extraer nuevamente el refinado. Se repite este procedimiento hasta tres etapas de extracción y tres etapas de separación. Las concentraciones de cobre de las fases acuosas son las siguientes.

25.

	Concentración de cobre de la fase acuosa (g/lt)	
	Solución de alimentación	Solución de separación
Inicial	12,00	0,00
1a extracción	5,25	6,25
2a extracción	2,62	2,50
30. 3a extracción	0,89	1,51



EJEMPLO 8

5. A 20°C, se sacude durante 3 minutos una cantidad de 50 partes en volumen de una solución acuosa de pH 2 de sulfato de cobre que contiene el equivalente de 12,00 g/lit de cobre, con 50 partes en volumen de una solución en percloroetileno que contiene 8,93 partes en peso de metil-2-hidroxi-4-noniloxifenilcetoxima. Después del reposo, se separa el refinado acuoso con respecto a la capa orgánica que lleva el complejo de cobre suspendido y se extrae dos veces más el refinado, cada vez con 50 partes en volumen de una nueva solución en percloroetileno que contiene 8,93 partes de la oxima. El pH y las concentraciones de cobre en las fases acuosas son los siguientes.

15.

	pH	Concentración de cobre de la fase acuosa (g/lit)
Inicial	2,00	12,00
1ª extracción	0,90	3,05
2ª extracción	0,80	0,33
3ª extracción	0,65	0,07

EJEMPLO 9

20. Como extractante se utiliza una solución al 12 % de n-undecil-2-hidroxifenilcetoxima en percloroetileno, en un procedimiento de intercambio en contracorriente de dos etapas, a 20°C, para extraer cobre de una solución acuosa de pH 2, obteniéndose los siguientes resultados.

Solución acuosa alimentada a razón de 13,2 ml/minuto

Concentración inicial de cobre 11,65 g/lit

Solución orgánica alimentada a razón de 15,3 ml/minuto

tiempo de residencia en el mezclador-sedimentador:

30. Etapa 1 = 17,2 minutos, Etapa 2 = 16,5 minutos.



Después de un tiempo de operación de 135 minutos, las concentraciones de cobre (g/lt) son:

	<u>Acuosa</u>	<u>Orgánica</u>
Etapa 1 entrada	4,4	0
5. salida	1,7	2,3
Etapa 2 entrada	11,65	2,3
salida	4,4	8,6

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada
15. en Inglaterra, con fecha 9 de febrero de 1972, bajo el número 6049/72, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER CONTENIDOS DE METAL DE SOLUCIONES ACUOSAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

25. 1º.- Procedimiento para extraer contenidos de metal de soluciones acuosas, caracterizado porque comprende tratar la solución acuosa con una solución, en un disolvente orgánico immiscible con agua, de un ligando capaz de formar con el metal un compuesto complejo, y extraer el metal bajo la forma del compuesto complejo a partir de la fase acuosa con el disolvente orgánico immiscible en agua, siendo tales la cantidad de ligando y de disolvente orgánico que el ligando resulta completamente soluble en el disolvente orgánico y el com-
- 30.

30.



puesto complejo, así formado, no es completamente soluble en la fase de disolvente orgánico pero está completamente asociado con la misma.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente orgánico, que contiene el ligando y el complejo de metal, es más denso que la fase acuosa.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente orgánico es un hidrocarburo o un hidrocarburo halogenado.

10. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utilizan cantidades iguales de la fase de disolvente orgánico y de la fase acuosa.

15. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el ligando es una salicilaldoxima, 2-hidroxifenol cetoxima, o un derivado sustituido de las mismas.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el ligando contiene un sustituyente liófilo.

20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el sustituyente liófilo es un grupo alquilo o alcóxilo.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la cantidad de ligando se utiliza en exceso molar de hasta 50 % por encima de la cantidad de metal.

25. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la solución de disolvente orgánico contiene por lo menos 1/60 % molar de ligando.

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se utiliza una mezcla de ligandos.

30. 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10,



caracterizado porque se agrega un alcohol de cadena larga.

12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se agrega un agente tensioactivo.

5. 13^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el metal que se debe extraer es cobre.

10. 14^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se extrae la capa de disolvente orgánico, después de la etapa de extracción, en una capa acuosa bajo condiciones de pH en las cuales el complejo de metal es inestable para aislar el metal.

15^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se opera en forma continua.

15. 16^a.- Procedimiento para extraer contenidos de metal de soluciones acuosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 24 MAR. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y BONEG
p. p. Firmados L. Gasta Firmados