



ESPAÑA

8 MAR. 1978
CONCEPCION

ES 455383 A1
FECHA DE PRESENTACION
27 de Julio de 1977

PATENTE DE INVENCION

| (30) PRIORIDADES: | (32) FECHA | (33) PAIS |
|-------------------|------------------------|------------|
| (31) NUMERO | | |
| 3788/76 | 30 de enero de 1.976 | Inglaterra |
| 24722/76 | 15 de junio de 1.976 | " |
| 43711/76 | 21 de octubre de 1.976 | " |

| | | |
|--------------------------|--|--|
| (34) FECHA DE PUBLICIDAD | (35) CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B | (36) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|--------------------------|--|--|

(37) TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para extraer valores metálicos de soluciones acuosas de sales metálicas.

(38) SOLICITANTE (ES)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

(39) INVENTOR (ES)
RAYMOND FREDERICK DALTON.

(40) TITULAR (ES)

(41) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con una mejora en el procedimiento para extraer metales a partir de soluciones acuosas, especialmente soluciones obtenidas por lixiviación de minerales con ácidos, utilizando o-hidroxiariloximas como agentes extractantes.

Es conocido extraer metales, especialmente cobre, a partir de soluciones acuosas que contienen dicho metal en forma, por ejemplo, de una sal, poniendo en contacto la solución acuosa con una solución de una o-hidroxiariloxima en un disolvente orgánico inmiscible con agua, y separando entonces la fase disolvente cargada con metal, es decir conteniendo una parte del metal en forma de un compuesto quelato con la o-hidroxiariloxima. El metal puede recuperarse entonces de la fase disolvente cargada de metal por separación con soluciones ácidas seguido, por ejemplo, por electrorecuperación.

La reacción que conduce al compuesto quelato metálico forma también ácido y causa una disminución del pH. Esta reacción es reversible y procede hasta un punto de equilibrio que favorecerá la formación del compuesto quelato a medida que se aumenta el pH. Las soluciones acuosas que contienen sales metálicas, a partir de las cuales se ha de extraer el metal, por ejemplo cobre, serán frecuentemente licores de lixiviación obtenidos por extracción de minerales metálicos con ácidos y, en ciertos casos, tendrán un bajo pH. Puesto que la cantidad de compuesto quelato formado en equilibrio es menor a medida que se disminuye el pH, solamente aquellas o-hidroxiariloximas que tengan un fuerte poder quelante serán capaces de conseguir un elevado grado de extracción de aquellos licores de lixiviación acuosos que tengan un pH muy bajo o un elevado contenido en cobre.

La ventaja de la elevada extracción de cobre demos-

trada por estas oximas fuertemente quelantes es en cierto grado
contrarrestada por la gran cantidad de cobre que permanece
como quelato en el disolvente después de la separación con
ácido de concentración conveniente. Si bien este cobre residual
5 como quelato no se pierde ya que puede ser reciclado a la etapa
de extracción, la reducción de la cantidad de quelato de cobre
residual, en ausencia de cualquier reducción comparable del
grado de extracción de cobre de la solución acuosa, proporci-
onaría una mejora en la eficacia global del proceso. Se ha encon-
10 trado ahora que la cantidad de cobre separado en estos casos
de la fase disolvente en la etapa de separación, se aumenta
significativamente en el caso de que la fase disolvente contenga
un fenol de un tipo determinado.

Según la invención, se proporciona un procedimiento
15 para extraer valores metálicos de soluciones acuosas de sales
metálicas, que comprende las etapas de poner en contacto la so-
lución acuosa con una solución, en un disolvente orgánico inm-
iscible con agua, de una o más o-hidroxiariloximas que contienen
por lo menos 3 átomos de carbono alifáticos o alicíclicos y
20 que constituyen unos extractantes metálicos fuertes como más
adelante se define, y uno o más alquilfenoles que contienen op-
cionalmente un átomo de cloro o un grupo ciano; separar de la
fase acuosa la fase disolvente que contiene metal en forma de
un complejo con la o-hidroxiariloxima; poner en contacto la
25 fase disolvente con un ácido mineral acuoso; y separar la fase
disolvente de la fase acuosa que contiene metal en forma de una
sal con el ácido mineral.

Las o-hidroxiariloximas que generalmente son de
valor para extraer valores metálicos de soluciones acuosas
30 de sales metálicas, son bien conocidas e incluyen, por ejemplo,

alquil o alcoxisalicilaldoximas, tal y como se describen en las Patentes belgas Nos. 796.835 y 833.774, sustituidas, por ejemplo, por grupos alquilo o alcoxi, o-hidroxiarilalquilcetoximas como se describen en la Patente británica No. 1.322.532, Offenlegungschrift alemana 2.407.200 y Patente belga No. 804.031, o-hidroxiarilbencilcetoximas como se describen en la Patente belga No. 804.030 y o-hidroxibenzofenonoximas como se describen en las Patentes USA No. 3.428.449 y 3.655.347. Con el fin de conferir una solubilidad adecuada de la oxima y su derivado metálico en los disolventes orgánicos, las oximas deberán contener grupos, por ejemplo grupos alquilo, alquileo o cicloalquilo, que contengan al menos 3 átomos de carbono y preferiblemente hasta 20 átomos de carbono. La solubilidad es en general realizada adicionalmente al utilizar mezclas de oximas.

De las anteriores o-hidroxiariloximas solamente son útiles en el proceso de la invención aquellas que son unos fuertes extractantes metálicos. Estas o-hidroxiariloximas se definen como aquellas que en solución 0,2 molar en una solución hidrocarbonada alifática, cuando se carga con 50 % de la absorción teórica de cobre, estará en equilibrio con una solución 0,1 molar de cobre como perclorato de cobre a un pH inferior a 1.

Como ejemplos de o-hidroxiariloximas que son unos fuertes extractantes metálicos, pueden mencionarse las o-hidroxiarilcetoximas que contienen sustituyentes sustraedores de electrones en la posición 3, tal como 3-cloro-5-nonilbenzofenonoxima y compuestos similares descritos en la Patente USA No. 3.655.347, que en el ensayo con respecto a concentración indicado anteriormente, estaría en equilibrio a un pH inferior a 0,5, otras o-hidroxiarilcetoximas que contienen sustituyentes sustraedores de electrones tales como sustituyentes halógeno en la posición 3,

como se describe en la Patente británica No. 1.322.532 o en las Patentes belgas Nos. 804.030 y 804.031, y salicilaldoximas sustituidas tales como las alquilsalicilaldoximas descritas en las Patentes belgas Nos. 796.835 y 833.774, que en el ensayo anterior con respecto a la concentración estarían en equilibrio a un pH de 0,5 aproximadamente.

Por el contrario, las o-hidroxiarilcetoimas que están libres de sustituyentes sustraedores de electrones en la posición 3, ejemplos de las mismas se describen en la Patente británica 1.322.532, Patente USA No. 3.428.449 y Patentes belgas Nos. 804.030 y 804.031, en el ensayo anterior estarán normalmente en equilibrio a un pH de 1,2 aproximadamente o mayor y no serán adecuadas para utilizarse en la presente invención. La adición de alquilfenoles mejora de hecho ligeramente la transferencia de metales a partir de estos compuestos en la etapa de separación, pero esta ventaja es más que contrarrestada por la considerable disminución de la cantidad de metal transferido a la oxima en la etapa de extracción, por lo que el efecto global es adverso. En el caso de las oximas que son unos fuertes extractantes metálicos, la adición de alquilfenoles, como en el proceso de la invención, conduce a cierta disminución en la transferencia de metal en la etapa de extracción, pero esta desventaja es materialmente inferior a la ventaja obtenida en la mayor transferencia de metal en la etapa de separación y resulta beneficioso el resultado global de añadir dicho alquilfenol.

Particularmente útiles, debido a su capacidad para tratar con soluciones que contienen elevadas concentraciones de cobre y a sus rápidas velocidades de transferencia de metales, son las alquilsalicilaldoximas especialmente aquellas en donde

los grupos alquilo son de cadena ramificada y contienen por lo menos 5 átomos de carbono, así como mezclas de las mismas, por ejemplo, 5-nonilsalicilaldoximas mezcladas y 5-octilsalicilaldoximas mezcladas, y particularmente mezclas de 5-nonilsalicilaldoximas, en las cuales los componentes de la mezcla difieren en cuanto a configuración del grupo nonilo de cadena ramificada, derivadas por formilación y oximación de los p-nonilfenoles mezclados obtenidos por condensación de fenol con trímico de propileno, y mezclas de 5-heptilsalicilaldoximas, en las cuales los componentes de la mezcla difieren en cuanto a configuración del grupo heptilo, derivadas similarmente del condensado de fenol-heptileno.

Como alquilfenoles se pueden mencionar cualquier cresol y mezclas de éstos y en especial fenoles que contienen de 3 a 15 átomos de carbono alquílicos, por ejemplo p-terc-butilfenol, p-heptilfenol, 4-amil-5-metilfenol, 2-cloro-4-nonilfenol, 2-ciano-4-nonilfenol, p-dodecilfenol, m-pentadecilfenol y p-nonilfenol y mezclas de éster. No se prefieren los fenoles que tienen grupos alquilo con más de 5 átomos de carbono ya que tienden a causar emulsificación. Los fenoles preferidos contienen grupos alquilo con 4 a 12 átomos de carbono, especialmente los p-nonilfenoles mezclados obtenidos por condensación de fenol y trímico de propileno.

La cantidad de oxima utilizada dependerá de la concentración de sal metálica en la solución acuosa y del diseño de la planta. Sin embargo, es preferible utilizar de 5 a 200 g de oxima por litro de solución orgánica. Las concentraciones superiores proporcionan fases orgánicas de viscosidad demasiado alta para llevar a cabo una manipulación conveniente y las concentraciones menores implican el empleo de volúmenes de disolven

te innecesariamente grandes.

Para utilizarse con soluciones acuosas que contienen 5 g o más por litro de metal tal como cobre, es preferible emplear de 20 a 200 g de oxima por litro de solución orgánica en combinación con una cantidad de alquilfenol convenientemente de 10 a 300 % del peso de la oxima y especialmente de 30 a 200 %. El efecto del fenol es más notable cuanto mayor sea la concentración de oxima y se necesitan proporciones comparativamente inferiores del alquilfenol con respecto a la oxima para llevar a cabo una mejora satisfactoria en la eficacia de separación cuando se opera a elevadas concentraciones.

Para utilizarse con soluciones más diluidas conteniendo, por ejemplo, de 0,5 a 3 g de metal por litro, se utilizan preferiblemente las soluciones de oxima que contienen de 5, y más particularmente 10, a 20 g de oxima por litro, siendo preferiblemente la cantidad de alquilfenol de 2 a 10 veces el peso de oxima, si bien pueden utilizarse, si así se desea, cantidades mayores, tales como de 20 veces.

El proceso se puede aplicar a la extracción de cualquier metal capaz de formar un complejo liofílico con la oxima, por ejemplo cobalto, níquel, vanadio, cromo, zinc, estaño, cadmio, oro, plata, mercurio y, especialmente, cobre.

Las etapas primera y segunda del proceso se pueden efectuar convenientemente reuniendo la solución acuosa y la solución de la oxima en el disolvente orgánico a una temperatura adecuada, normalmente la temperatura ambiente, si bien se pueden utilizar temperaturas algo mayores en el caso de que operacionalmente sea conveniente; agitando o moviendo de otro modo la mezcla de líquidos de modo que el área de la capa interfacial agua-disolvente se aumente para promover la formación y extracción de comple-

jos; y disminuyendo a continuación la agitación o movimiento de modo que las capas acuosa y de disolvente sedimenten y puedan separarse convenientemente. El proceso se puede efectuar discontinuamente o preferiblemente de forma continua.

5 La cantidad de disolvente orgánico a utilizar se puede elegir para ajustarse con el volumen de solución acuosa a extraer, concentración de metales y planta disponible para llevar a cabo el proceso. Es preferible, especialmente cuando se opera continuamente, reunir volúmenes aproximadamente iguales
10 de solución orgánica y solución acuosa.

Las condiciones, particularmente el pH, bajo las cuales se llevan a cabo las etapas primera y segunda del proceso, se eligen para que conformen con el metal o metales presentes en la solución acuosa. En general, es deseable que bajo las con-
15 diciones elegidas cualquier otro metal presente no forme compuestos complejos estables con la oxima, con el fin de que se extraiga sustancialmente solo el metal deseado de la solución acuosa. Puesto que la formación del compuesto complejo puede implicar la liberación de ácido, puede ser necesario añadir, por
20 ejemplo, álcalis durante el proceso, para mantener el pH dentro de la gama deseada en la cual el complejo metálico es estable, pero en general es preferible evitar lo anterior, especialmente en un proceso continuo. El proceso de la invención es especialmente adecuado para utilizarse con cobre ya que este metal forma
25 un complejo con o-hidroxiariloximas que es estable a bajos valores pH y, operando a un pH inferior a 3, el cobre se puede extraer sustancialmente libre de hierro, cobalto y níquel.

Como disolventes orgánicos se pueden utilizar cualquier disolvente orgánico móvil o mezclas de disolventes que
30 sean inmiscibles con agua y, bajo las condiciones de pH utiliza-

das, inertes al agua, al metal y a la oxima, especialmente hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos y mezclas de cualquiera de éstos, en particular mezclas que tengan poco o ningún componente hidrocarburo aromático, e hidrocarburos halogenados, particularmente clorados, incluyendo, como disolventes más densos que el agua, hidrocarburos altamente halogenados tales como percloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno y cloroformo.

Las etapas tercera y cuarta del proceso se pueden efectuar convenientemente reuniendo la solución portadora de metal de la oxima en el disolvente orgánico, obtenida de la segunda etapa del proceso, y una solución acuosa de un ácido mineral, a una temperatura adecuada, normalmente la temperatura ambiente, si bien se pueden utilizar temperaturas algo mayores en el caso de que operacionalmente sea conveniente; agitando o moviendo de otro modo la mezcla de líquido de modo que el área de la capa interfacial acuosa-disolvente se aumente para promover la descomposición del complejo y recuperación del metal; y disminuyendo a continuación la agitación o movimiento de modo que sedimenten las capas acuosa y disolvente que se separan a continuación. Volúmenes relativos adecuados de fase acuosa y fase orgánica son aquellos convencionalmente utilizados en los procesos de extracción de metales, por ejemplo 1:1. El proceso se puede realizar discontinuamente o con preferencia de forma continua. La capa orgánica separada, que contiene oxima regenerada, alquilfenol y algo de cobre residual, se puede volver a utilizar en la primera etapa del proceso. La capa acuosa que contiene sal metálica se puede tratar de cualquier modo convencional, especialmente por electrólisis, para proporcionar el metal.

El ácido mineral es preferiblemente ácido sulfúrico,

siendo las concentraciones adecuadas las de 100 a 200 gramos por litro. Después de la separación de una parte conveniente del metal por electrólisis, el ácido acuoso recuperado, conteniendo sal metálica residual, se puede volver a utilizar en la
5 tercera etapa del proceso.

Si se desea, se pueden utilizar otros ligandos, en adición a las oximas, y pueden estar presentes también otros compuestos tales como acondicionadores, por ejemplo alcoholes alifáticos de cadena larga, tales como alcohol caprílico, iso-
10 decanol, alcohol tridecílico o 2-etilhexanol, convenientemente en cantidades de 0,5 a 10 % en peso del disolvente orgánico.

La adición de agentes de superficie activa aniónicos, tales como ácidos sulfónicos orgánicos o ésteres de ácidos fosfóricos, es a veces conveniente para incrementar la velocidad de formación de complejo y transferir valores metálicos entre
15 las fases acuosa y orgánica.

Son también características de la invención las mezclas de o-hidroxiariloximas y alquilfenoles, que se obtienen por ejemplo mediante mezcla de los componentes de cualquier modo
20 conveniente, adecuadas para utilizarse en el proceso de la invención cuando se disuelven en disolventes orgánicos inmiscibles con agua, y soluciones de tales mezclas en disolventes orgánicos inmiscibles en agua. Dichas soluciones pueden ser de una concentración adecuada para utilizarse en el proceso de la invención
25 o, por conveniencia, y para su almacenamiento o transporte, pueden ser más concentradas, necesitando una dilución antes de su empleo.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes
30 son en peso a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLO 1

5 Se agitan vigorosamente a 20°C, 20 partes de una solución que contiene 200 g por litro de 5-nonilsalicilaldoxima (preparada como se describe en la Patente belga No. 796.835) en Escaid 100 (un disolvente alifático de tipo queroseno al 80 %) con 40 partes de una solución acuosa que contiene 15 g por litro de cobre como sulfato de cobre y ácido sulfúrico para llevar el pH a 2. Después de 15 minutos, se detiene la agitación, se dejan sedimentar las fases y la fase disolvente se retira y analiza con respecto al cobre.

10 Se agitan entonces vigorosamente, durante 15 minutos, 15 partes de la fase disolvente con 50 partes de una solución acuosa de separación que contiene 30 g por litro de cobre como sulfato y 150 g por litro de ácido sulfúrico. Se dejan sedimentar las fases y se analiza la fase orgánica con respecto al cobre.

15 Los resultados demuestran que la fase disolvente, después de la etapa de extracción, contiene 22,02 g por litro de cobre y, después de la separación, contiene 15,60 g por litro de cobre, lo cual indica una recuperación de cobre de 6,42 g por litro de solución de oxima utilizada.

20 Para demostrar la mejora obtenida por el proceso de la invención, se repite el procedimiento anterior utilizando una solución Escaid conteniendo también 10 g por litro de p-nonil fenol.

25 La fase disolvente, después de la extracción, contiene 21,10 g por litro de cobre y, después de la separación, contiene 10,99 g por litro de cobre, lo cual indica una recuperación de cobre de 10,11 g por litro de solución de oxima, y un aumento del 57 % en la cantidad de cobre recuperada por litro de

30

solución de oxima utilizada.

EJEMPLO 2

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 1 utilizando en la etapa de extracción una parte de solución Escaid 100 conteniendo 50 g por litro de 5-nonilsalicilaldoxima y, según sea adecuado, 50 g por litro de p-nonilfenol y 2 partes de una solución acuosa a pH 2 conteniendo 3 g por litro de cobre, y usando en la etapa de separación una parte de la fase orgánica cargada y una parte de la solución de separación utilizada en el ejemplo 1.

10 Los resultados son los siguientes:

15 En ausencia de nonilfenol, la fase disolvente contiene 5,34 g por litro de cobre después de la extracción y 3,40 g por litro después de la separación, lo cual indica una recuperación de cobre de 1,94 g por litro.

20 En presencia de nonilfenol, el contenido en cobre es de 5 y 2,26 g por litro respectivamente, lo cual indica una recuperación de cobre de 2,74 g por litro, lo que constituye un aumento del 41 % con respecto a la recuperación en ausencia de nonilfenol.

EJEMPLO 3

25 Se repite el procedimiento del ejemplo 2 sustituyendo la 5-nonilsalicilaldoxima por 64 g por litro (una cantidad molar correspondiente) de 5-nonil-2-hidroxi-benzofenonoxima (Patente USA No. 3.428.449).

Los resultados son los siguientes:

En ausencia de nonilfenol, la fase disolvente contiene 4 g por litro de cobre después de la extracción y 0,28 g por litro después de la separación, lo cual indica una recupera-

ción de cobre de 3,72 g por litro.

En presencia de nonilfenol, los contenidos en cobre son de 3,52 y 0,14 g por litro respectivamente, lo cual indica una recuperación de cobre de 3,38 g por litro, y demostrando que con esta cetoxima la adición de nonilfenol tiene un efecto adverso.

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento del ejemplo 2 sustituyendo la 5-nonilsalicilaldoxima por 71 g por litro (una cantidad molar correspondiente) de 2-hidroxi-3-cloro-5-nonilbenzofenonoxima (Patente USA No. 3.655.347).

Los resultados son los siguientes:

En ausencia de nonilfenol, la fase disolvente contiene 4,80 g por litro de cobre después de la extracción y 4,04 g por litro después de la separación, lo cual es indicativo de una recuperación de cobre de 0,76 g por litro.

En presencia de nonilfenol, el contenido en cobre es de 4,73 y 3,745 g por litro respectivamente, lo cual indica una recuperación de cobre de 0,985 g por litro.

La 2-hidroxi-3-cloro-5-nonilbenzofenonoxima es un extractante metálico fuerte como anteriormente se ha definido y estos resultados demuestran que con esta cetoxima la adición de nonilfenol tiene un efecto beneficioso al aumentar la recuperación de cobre, bajo las condiciones anteriores, en un 30 %.

EJEMPLO 5

Se preparan soluciones de Escaid 100 conteniendo 50 g por litro de 5-nonilsalicilaldoxima y cantidades (equimolares) de alquilfenol como más abajo se indican. Las soluciones se ponen en contacto, cada una de ellas, con soluciones acuosas de

sulfato de cobre hasta que se cargan con 5,4 g por litro de cobre. Se agitan entonces vigorosamente una parte de cada una de las soluciones cargadas hasta que se establece el equilibrio con 0,25 partes de la solución acuosa de separación utilizada en el ejemplo 1, y la fase disolvente se separa y analiza entonces con respecto al contenido en cobre.

Los resultados son los siguientes:

| | <u>Fenol</u> | Concentración de fenol (g por litro) | Contenido en cobre de la fase disolvente separada (g por litro) |
|----|----------------------|--------------------------------------|---|
| | Nada | - | 3,59 |
| 10 | m-pentadecilfenol | 57,8 | 2,92 |
| | 2-metil-4-nonilfenol | 44,5 | 3,15 |
| | p-terc-butilfenol | 28,5 | 2,94 |
| | 2-cloro-4-nonilfenol | 48,3 | 2,81 |
| | p-nonilfenol | 41,8 | 2,84 |

15 EJEMPLO 6

Se prepara una solución extractante que contiene 15 g de 5-nonilsalicilaldoxima (preparada como se describe en la Patente belga No. 796.835) y 45 g de 4-nonilfenol por litro en Escaid 100 (un disolvente alifático de tipo queroseno al 80%). Se ponen en contacto 30 partes en volumen de esta solución, por agitación vigorosa, durante 15 minutos, a 25°C, con 60 partes de una solución acuosa que contiene 1 g por litro de cobre como sulfato a pH 2, para establecer una distribución en equilibrio del cobre entre ambas fases. Las fases se dejan sedimentar y la fase orgánica se analiza con respecto al cobre.

Parte de la fase disolvente que contiene cobre se "separa" a continuación por agitación vigorosa con un volumen igual de una solución acuosa que contiene 150 g por litro de ácido sulfúrico y 30 g por litro de cobre como sulfato, siendo dicha

solución típica del electrolito agotado procedente de un proceso electrolítico para la recuperación final de cobre.

Las fases se dejan sedimentar y la fase orgánica se analiza con respecto al cobre.

5 La fase disolvente, después de la extracción, contiene 1,49 g por litro de cobre y, después de la separación, contiene 0,42 g por litro de cobre, lo cual indica una recuperación de cobre de 1,07 g por litro de solución extractante oxima/nonilfenol.

10 Para demostrar la mejora obtenida por el proceso de la invención, se repite el procedimiento anterior utilizando una solución de Escaid 100 conteniendo 15 g por litro de 5-nonil salicilaldoxima, pero sin nonilfenol. Bajo estas condiciones, se encuentra que la fase disolvente contiene 1,58 g por litro de
15 cobre después de la etapa de extracción y 0,78 g por litro de cobre después de la etapa de separación, proporcionando una recuperación de cobre de solo 0,80 g por litro de solución de oxima.

EJEMPLO 7

20 Mediante agitación vigorosa durante 15 minutos a 25°C, se ponen en equilibrio varias proporciones en volumen de una solución extractante que contiene 15 g por litro de 5-nonil salicilaldoxima y 45 g por litro de 4-nonilfenol en Escaid 100 y una solución acuosa que contiene 1 g por litro de cobre como
25 sulfato, a pH 2. Las fases se dejan sedimentar y cada una de ellas se analiza con respecto al cobre, para proporcionar la distribución de cobre. Los resultados son los siguientes:

| | | | | | | | | |
|--|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| Relación de volúmenes extracto/ acuoso | 3:1 | 2:1 | 1:1 | 1:1,5 | 1:2 | 1:3 | 1:4 | 1:5 |
| Cobre en fase orgánica g/l. | 0,34 | 0,50 | 0,98 | 1,33 | 1,49 | 1,59 | 1,64 | 1,65 |
| Cobre en fase acuosa g/l. | - | - | 0,04 | 0,13 | 0,26 | 0,47 | 0,59 | 0,73 |

EJEMPLO 8

5 Se pone en contacto una solución extractante preparada como en el ejemplo 7 con una solución acuosa de cobre hasta que se carga con 1,77 g por litro de cobre. Se agitan entonces vigorosamente porciones de esta solución cargada, a diversas proporciones en volumen, con una solución acuosa de separación que contiene 150 g por litro de ácido sulfúrico y 30 g por litro de cobre como sulfato, para establecer el equilibrio. Las fases se dejan sedimentar y cada una de ellas se analiza con respecto al contenido en cobre. Los resultados son los siguientes:

10

| | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| Relación de volúmenes extractante/solución de separación | 1:1 | 2:1 | 3:1 | 5:1 | 7:1 | 9:1 | 15:1 |
| Cobre en fase orgánica g/l | 0,42 | 0,44 | 0,46 | 0,49 | 0,53 | 0,56 | 0,62 |
| Cobre en fase acuosa g/l | 31,5 | 32,9 | 34,2 | 36,7 | 39,0 | 41,8 | 46,8 |

EJEMPLO 9

5 Se agita vigorosamente 1 parte en volumen de una solución de Escaid 100 conteniendo 50 g por litro de 5-nonilsalicilaldoxima y 50 g por litro de p-cresol, con 2 partes de una solución acuosa que contiene 3 g por litro de cobre como sulfato a pH 2. Después de 15 minutos, se detiene la agitación, se permite la separación de las dos fases y la fase orgánica se separa y analiza con respecto al cobre.

10 Se pone en contacto entonces una parte de la fase orgánica cargada con cobre del experimento anterior con 2 partes en volumen de una solución acuosa ácida de separación conteniendo 150 g por litro de ácido sulfúrico y 30 g por litro de cobre como sulfato. Después de 15 minutos, se detiene la agitación, se dejan separar las fases y de nuevo se analiza una porción de la fase orgánica con respecto al cobre.

15 Los contenidos en cobre de las soluciones orgánicas cargadas y separadas son de 5,29 y 2,34 g por litro respectivamente, lo cual indica una transferencia de cobre por el reactivo de 2,95 g por litro. En ausencia de p-cresol, la fase disolvente cargada contiene 5,34 g por litro de cobre y, después de la separación, 3,40 g por litro, lo cual es indicativo de una transferencia de cobre de solamente 1,94 g por litro. La adición de p-cresol proporciona una mejora en la transferencia de cobre del 52 %.

25 EJEMPLO 10

Se repite el procedimiento del ejemplo 9 sustituyendo el p-cresol por 2-ciano-4-nonilfenol. Los resultados son los siguientes:

30 Cobre en fase orgánica cargada = 4,37 g por litro
Cobre en fase orgánica separada = 1,79 g por litro
Cobre transferido por solución extractante = 2,58 g por litro

Lo anterior representa una mejora en la cantidad de cobre transferido del 43 % en comparación con la cantidad obtenida cuando no se añade compuesto fenólico.

EJEMPLO 11

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 2 pero sustituyendo la 5-nonilsalicilaldoxima por 5-heptilsalicilaldoxima. Los resultados son los siguientes:

10 5,55 g por litro de cobre después de la etapa de extracción y 3,80 g por litro después de la etapa de separación, lo que indica una recuperación de 1,75 g por litro de cobre.

15 En presencia de nonilfenol, la fase disolvente contiene 5,27 g por litro de cobre después de la extracción y 2,64 g por litro de cobre después de la etapa de separación, lo que indica una recuperación de cobre de 2,63 g por litro, representado esto un incremento del 50 % con respecto a la recuperación en ausencia de nonilfenol.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para extraer metálicos de soluciones acuosas de sales metálicas, caracterizado porque comprende las etapas de

5 (a) poner en contacto la solución acuosa con una solución en un disolvente orgánico inmiscible con agua de una o más o-hidroxiariloximas que contienen al menos 3 átomos de carbono alifáticos o alicíclicos y uno o más alquilfenoles que contienen un átomo de cloro o un grupo ciano;

10 (b) separar, de la fase acuosa, la fase disolvente que contiene metal en forma de un complejo con la o-hidroxiariloxima;

(c) poner en contacto la fase disolvente con un ácido mineral acuoso; y

15 (d) separar la fase disolvente de la fase acuosa que contiene metal en forma de una sal con el ácido mineral.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alquilfenol contiene de 3 a 15 átomos de carbono alifáticos y opcionalmente un átomo de cloro.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la o-hidroxiariloxima contiene un sustituyente sustraedor de electrones en la posición 3.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el sustituyente sustraedor de electrones es un átomo de halógeno.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la o-hidroxiariloxima es una alquilsalicilaldoxima que contiene al menos 5 átomos de carbono alifáticos.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la alquilsalicilaldoxima es una mezcla de 5-nonilsalicilaldoximas o una mezcla de 5-heptilsalicilaldoximas.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alquilfenol contiene de 4 a 12 átomos de carbono alquílicos.

5 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el alquilfenol es una mezcla de p-nonilfenoles.

10 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente orgánico inmiscible con agua contiene de 5 a 200 g de o-hidroxiariloxima por litro.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente orgánico inmiscible con agua contiene alquilfenol en una cantidad de 0,1 a 20 veces el peso de o-hidroxiariloxima.

15 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el disolvente orgánico inmiscible con agua contiene de 5 a 20 g de o-hidroxiariloxima por litro y alquilfenol en una cantidad de 2 a 20 veces el peso de o-hidroxiariloxima.

20 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el disolvente orgánico inmiscible con agua contiene de 20 a 200 g de o-hidroxiarilcetoxima por litro y alquilfenol en una cantidad de 0,1 a 3 veces el peso de o-hidroxiariloxima.

25 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal es cobre.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente orgánico inmiscible con agua es un hidrocarburo.

Bg

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el hidrocarburo contiene poco o ningún componente hidrocarbonado aromático.

5 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el disolvente orgánico inmiscible con agua es un hidrocarburo halogenado.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el hidrocarburo halogenado es un hidrocarburo clorado.

10 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido mineral acuoso es ácido sulfúrico acuoso.

15 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fase disolvente orgánico inmiscible con agua, recuperada de la etapa (d), se recicla a la etapa (a).

20 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fase acuosa recuperada de la etapa (d) se electroliza para recuperar metal y se recicla a la etapa (c).

21.- Procedimiento para extraer valores metálicos de soluciones acuosas de sales metálicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ENE 1977
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GONZÁLEZ AGUIRRE Y ROQUE
Firmado: L. GONZÁLEZ AGUIRRE