

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 029**

51 Int. Cl.:

C22B 3/00 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2007 E 07726535 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 1994189**

54 Título: **Procedimiento para la digestión ácida de compuestos que contienen metales**

30 Prioridad:

01.03.2006 EP 06110545

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.03.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HEIDENFELDER, THOMAS;
WITTELER, HELMUT;
LAUBUSCH, BERND y
SEELMANN-EGGEBERT, HANS-PETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 452 029 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la digestión ácida de compuestos que contienen metales

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la digestión ácida de compuestos que contienen metales por lixiviación mediante un agente de lixiviación acuoso, conteniendo el agente de lixiviación acuoso i) un ácido alcanosulfónico con un resto propilo, etilo o metilo y ácido sulfúrico en una relación en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico entre 1 : 1.000 y 1 : 1 y/o ii) una mezcla de una o varias sales de ácido alcanosulfónico con un resto propilo, etilo o metilo y ácido sulfúrico en una relación en peso de sal de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico de 1 : 9 a 1 : 99. Es además objeto de la presente invención un agente de lixiviación acuoso que contiene uno o varios ácidos alcanosulfónicos y ácido sulfúrico y/o tensioactivo así como un
10 agente de lixiviación acuoso que contiene una o varias sales de ácido alcanosulfónico, ácido sulfúrico y dado el caso tensioactivo.

El procedimiento conforme a la invención es adecuado por ejemplo para la obtención de cobre, para la producción de TiO_2 o para la digestión de espato flúor (CaF_2) para la producción de fluoruro de hidrógeno.

15 La minoría de los metales se presentan en la naturaleza en forma nativa. La mayoría se presentan catiónicamente como óxidos, sulfuros, arseniuros, halogenuros, carbonatos, fosfatos, sulfatos, etc. Se trata a este respecto de minerales o mezclas de minerales que contienen metales que están más o menos entrecrecidos con roca y que en caso de importancia económica se designan como mena.

20 Para obtener los elementos puros, los minerales y menas deben digerirse y extraer de ellos los metales. Una posibilidad consiste en el llamado "procedimiento de lixiviación" ("leaching"), en el que los iones metálicos se extraen directamente de la mena mediante disoluciones ácidas o básicas. El agente de lixiviación que se utilice depende del tipo de mena y en como se presente en el correspondiente yacimiento. Para muchos tipos de mena ha dado buen resultado el ácido sulfúrico diluido (1 a 5% en peso).

25 Este procedimiento puede utilizarse bien por ejemplo en menas pobres en cobre y productos de desecho que presenten un contenido de cobre de menos de 2% en peso, por ejemplo en las piritas tostadas que contienen cobre que se obtienen en la fabricación de ácido sulfúrico. Estos materiales de partida se tratan –en caso necesario después de tostación previa– con ácido sulfúrico diluido y a partir de la disolución de sulfato de cobre así obtenida se obtiene el cobre mediante otros pasos de procesamiento.

30 Habitualmente la extracción del cobre se realiza amontonando el material que contiene cobre y rociándolo entonces con ácido sulfúrico diluido desde arriba, de modo que el ácido sulfúrico diluido puede percolarse o trascolarse a través del material que contiene cobre. La lejía madre enriquecida en cobre se recoge en el fondo del montón y se conduce al posterior procesamiento.

Sin embargo el ácido sulfúrico diluido debe actuar hasta varias semanas sobre la mena de cobre para disolver cantidades satisfactorias de iones metálicos de la mena. En general los rendimientos de la obtención de cobre por este procedimiento son pequeños.

35 Un procedimiento para la digestión ácida de menas de cobre con bajo contenido de cobre está descrito en el documento US 4,120,935. A este respecto la mena de cobre se humedece con ácido sulfúrico concentrado y se espera al menos 3 días hasta el lavado de la mena con de 5 a 10 veces la cantidad de ácido sulfúrico de baja concentración.

40 En la solicitud alemana con el número DE 10 2004 063 500.5 se describe para el aumento del rendimiento la adición de tensioactivos al ácido sulfúrico diluido: los tensioactivos se eligen a este respecto de modo que estos en una concentración de 0,01 a 0,3% en peso en una solución acuosa de H_2SO_4 al 2% a 23 °C conduzcan a una reducción del ángulo de contacto sobre vidrio tras 1 segundo de al menos 10° .

45 El documento EP 0 536 914 describe el uso de tensioactivos fluoroalifáticos de la fórmula general $(Rf)_n(Q_x)Z$, en la que Rf corresponde a un resto fluoroalifático, Q a una unidad de enlace y Z a un grupo hidrosoluble, en la obtención extractiva de cobre (n igual a 1 ó 2 y x es igual a 0 ó 1) mediante un agente de lixiviación que contiene ácido sulfúrico acuoso.

50 Son sin embargo inconvenientes de estos procedimientos conocidos las grandes cantidades de ácido sulfúrico que se necesitan para la separación del cobre de los materiales que contienen cobre, así como el rendimiento generalmente insuficiente en cobre durante la extracción, que habitualmente asciende a un 80% como máximo. Además la extracción requiere un considerable gasto de tiempo de entre algunos días a algunos meses.

Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento alternativo para la digestión ácida de

compuestos que contienen metales con ayuda de un agente de lixiviación acuoso. Entre otras cosas, en comparación con los procedimientos anteriormente descritos debe conseguirse un rendimiento incrementado de iones metálicos, referido al compuesto que contiene metal utilizado.

5 El objetivo se alcanza mediante un procedimiento para la digestión ácida de compuestos que contienen metales por lixiviación mediante un agente de lixiviación acuoso, en el que el agente de lixiviación contiene i) uno o varios ácidos alcanosulfónicos con un resto propilo, etilo o metilo y ácido sulfúrico en una relación en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico entre 1 : 1.000 y 1 : 1 y/o ii) una mezcla de una o varias sales de ácido alcanosulfónico con un resto propilo, etilo o metilo y ácido sulfúrico en una relación en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico de 1 : 9 a 1 : 99.

10 Una ventaja del procedimiento conforme a la invención es que la extracción de compuestos que contienen metales mediante una solución acuosa que contiene ácido alcanosulfónico y sulfúrico y/o una mezcla de sal de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico conduce a rendimientos de iones metálicos claramente superiores que los que se encuentran en la extracción mediante ácido sulfúrico acuoso sin adición de ácido alcanosulfónico y/o sal de ácido alcanosulfónico. La digestión puede llevarse a cabo por consiguiente en menos tiempo y/o con menores cantidades de agente de lixiviación. Otra ventaja consiste en la muy amplia aplicabilidad del procedimiento conforme a la invención. Así pueden prepararse además de los metales también compuestos metálicos como TiO_2 , además por el procedimiento conforme a la invención para la producción de ácido fluorhídrico pueden digerirse por ejemplo compuestos que contienen CaF_2 . El uso de sales de ácido alcanosulfónico en mezcla con ácido sulfúrico ofrece además la ventaja de que pueden utilizarse provechosamente sales de ácido alcanosulfónico que se forman como productos de desecho en otros procedimientos químicos.

25 El procedimiento conforme a la invención es adecuado principalmente para la lixiviación de todos los compuestos que contienen metales en los que puede disolverse un metal por tratamiento con ácido sulfúrico a partir de los correspondientes compuestos, por ejemplo menas, roca o minerales. Los compuestos que contienen metales que pueden digerirse por el procedimiento conforme a la invención son por ejemplo óxidos, sulfuros, arseniuros, cloruros, carbonatos, fosfatos o fluoruros.

A las menas que contienen cobre oxídicas pertenecen por ejemplo el cobre oxidulado (cuprita) CuO_2 rojo, la malaquita $Cu_2(OH)_2(CO_3)$ (= " $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ") verde y la azurita $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ (= " $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ") azul, a las menas de cobre sulfurosas por ejemplo pirita de cobre (calcopirita) $CuFeS_2$ (= " $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ "), mineral de pavo (bornita) Cu_3FeS_3 (= " $3Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ "), cubanita $CuFe_2S_3$ y cobre vidrioso (calcosina) Cu_2S . Otros metales que pueden obtenerse a partir de sus menas por extracción ácida son cinc, plomo, molibdeno, antimonio, bismuto, mercurio, cobalto o níquel.

Para la obtención de cinc se tuestan las menas de cinc (blenda de cinc, espato de cinc) antes de la lixiviación.

El lantano y los lantánidos pueden obtenerse mediante la lixiviación ácida conforme a la invención de cerita, monacita, turnerita y ortita.

35 A partir de menas de uranio por el procedimiento conforme a la invención puede obtenerse sulfato de uranilo, que se procesa ulteriormente dando uranio.

Preferentemente se digieren por el procedimiento conforme a la invención compuestos metálicos que contienen cobre, titanio, CaF_2 , cinc, plomo, molibdeno, antimonio, bismuto, mercurio, cobalto, níquel, aluminio, lantano, lantánidos o uranio.

40 El metal que contiene el compuesto que contiene metal puede presentarse en cualquier posible estado de oxidación para el respectivo metal.

Frecuentemente la lixiviación es solo un paso intermedio en la obtención del metal en el que el metal deseado de la roca se transforma en una forma soluble, que entonces se somete a otros pasos de purificación y procesamiento.

45 En algunos casos sin embargo el metal puro no es el producto final deseado. Por ejemplo minerales de titanio como ilmenita ($FeTiO_3$) se digieren para la producción de TiO_2 , bauxita para la producción de alumbre o hidróxido de aluminio para la producción de sulfato de aluminio.

50 Con el procedimiento conforme a la invención pueden digerirse no solo menas y minerales recién desmontados sino también productos de desecho o intermedios de otros procesos como las piritas tostadas que contienen cobre que se obtienen en la fabricación de ácido sulfúrico o polvo de filtro obtenido en la depuración de aire de escape o cenizas volantes para la obtención de los metales pesados contenidos en el mismo.

No siempre es la extracción del catión contenido en el mineral o en la mena el objetivo del procedimiento, sino dado

el caso la extracción del contraión. Por ejemplo se utiliza la digestión de espato flúor (CaF_2) para la producción de fluoruro de hidrógeno o la digestión de apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ para la obtención de ácido fosfórico.

También en estos casos pueden digerirse por el procedimiento conforme a la invención los compuestos que contienen metales que contienen el anión deseado como contraión.

5 El agente de lixiviación acuoso i) usado según el procedimiento conforme a la invención contiene entre 0,001 y 50% en peso de uno o varios ácidos alcanosulfónicos, preferentemente de 0,01 a 10% en peso. Dado el caso el ácido alcanosulfónico puede también estar en una concentración superior al 50%. Preferentemente se usa un ácido alcanosulfónico.

10 El agente de lixiviación acuoso ii) usado según el procedimiento conforme a la invención contiene de 1 a 10% en peso de una o varias sales de ácido alcanosulfónico, de 90 a 99% en peso de ácido sulfúrico y dado el caso de 0 a 5% en peso de tensioactivos.

15 Como ácidos alcanosulfónicos se usan ácidos alcanosulfónicos lineales o ramificados con restos alquilo de cadena corta como resto propilo, etilo o metilo, con especial preferencia se utiliza ácido metanosulfónico. Pueden prepararse por los métodos conocidos por el técnico en la materia, por ejemplo por sulfoxidación de los correspondientes alcanos.

Conforme a la invención como sales de ácido alcanosulfónico se utilizan las sales de amonio, alcalinas y alcalinotérricas de los ácidos alcanosulfónicos descritos anteriormente. Son preferidas las sales de amonio y las sales alcalinas, con especial preferencia se utilizan las sales de amonio y las de sodio del ácido metanosulfónico, siendo muy especialmente preferida la sal de sodio del ácido metanosulfónico (metanosulfonato de sodio).

20 En una forma de realización preferida el agente de lixiviación acuoso contiene además de ácido alcanosulfónico ácido sulfúrico. La concentración de ácido sulfúrico asciende a entre 0 y 50% en peso, preferentemente a entre 0 y 10% en peso.

En una forma de realización preferida el ácido sulfúrico usado se trata de ácido sulfúrico diluido con un contenido de 1 a 80 g/l de H_2SO_4 , con especial preferencia de 2 a 60 g/l de H_2SO_4 , en particular de 5 a 40 g/l de H_2SO_4 .

25 La relación entre ácido sulfúrico y ácido alcanosulfónico en la solución de agente de lixiviación acuoso conforme a la presente invención se encuentra entre 1.000 : 1 y 1 : 1, preferentemente entre 100 : 1 y 10 : 1.

Conforme a la invención la relación de sal de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico asciende a 1 : 9 a 1 : 99. Típicamente las mezclas de sal de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico contienen de 1 a 10% en peso de sal de ácido alcanosulfónico y de 90 a 99% en peso de ácido sulfúrico.

30 En el procedimiento conforme a la invención pueden añadirse al agente de lixiviación acuoso tensioactivos. Los tensioactivos usados pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros. También pueden usarse mezclas de las clases de tensioactivos anteriormente indicadas. A este respecto se prefieren aquellos tensioactivos que después de una extracción del metal del material que contiene metal no perturben el posterior procesamiento del metal extraído en la solución de ácido sulfúrico. Así, por ejemplo, la transferencia de cobre de la fase de extracción
35 acuosa a una fase orgánica no debe verse afectada negativamente. Los sistemas tensioactivos adecuados deben ser por consiguiente buenos humectantes pero malos emulsionantes. En una forma de realización preferida de la presente invención se usa por consiguiente un tensioactivo que durante la extracción de la fase acuosa con una fase orgánica no alargue substancialmente el tiempo hasta la terminación de la separación de fases en comparación con una separación de fases sin tensioactivo.

40 Los tensioactivos adecuados, además de esto deben ser en una fase acuosa, en las condiciones ácidas provocadas por el ácido alcanosulfónico y dado el caso el ácido sulfúrico, preferentemente estables y preferentemente biodegradables, con especial preferencia fácilmente biodegradables.

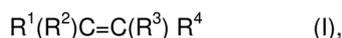
45 En especial deben utilizarse aquellos tensioactivos que en una concentración de 0,01 a 0,3% en peso, con especial preferencia de 0,05 a 0,25% en peso, en particular de 0,1 a 0,2% en peso, conduzcan en una solución acuosa de H_2SO_4 al 2% a 23 °C a una reducción del ángulo de contacto sobre vidrio tras 1 segundo, con especial preferencia tras 0,5 segundos, en particular tras 0,1 segundos, de al menos 10°, con especial preferencia de al menos 20°, en particular de al menos 30°, especialmente de al menos 40°.

Son especialmente adecuados los tensioactivos descritos en la solicitud alemana con el nº DE 10 2004 063 500.5. Por ejemplo el tensioactivo puede elegirse entre

50 - el grupo de los tensioactivos no iónicos, eligiéndose los tensioactivos no iónicos preferentemente del grupo

constituido por alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de alquilfenol, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-alquilglucamidas, alcoxilatos de ácido graso, poliglicolésteres de ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso, amidas de N-alcoxipoli-hidroxiácido graso, amidas de N-ariloxipoli-hidroxiácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de poliisobuteno-anhídrido maleico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de poli-hidroxiácido graso, derivados de polialcoxiácido graso y bisglicéridos;

- el grupo de los tensioactivos aniónicos, eligiéndose los tensioactivos aniónicos preferentemente del grupo constituido por sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxlados sulfatados, alcanosulfonatos, N-acilsarcosinatos, alquilbencenosulfonatos, olefinsulfonatos y -disulfonatos, alquilestersulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonados, alquilglicerinsulfonatos, glicerinésteres de ácido graso sulfonatos, alquilfenolpoliglicolestersulfatos, parafinsulfonatos, fosfatos de alquilo, acilisotianatos, aciltauratos, acilmetiltauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquensuccínicos o sus hemiésteres o hemiamidas, ácidos alquilsulfosuccínicos o sus amidas, mono- y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, alquilpoliglucósidos sulfatados, alquilpoliglicolcarboxilatos e hidroxialquilsarcosinatos;
- el grupo de los tensioactivos catiónicos, eligiéndose los tensioactivos catiónicos preferentemente del grupo constituido por sales de tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y aminóxidos;
- el grupo de los tensioactivos anfóteros, eligiéndose los tensioactivos anfóteros preferentemente del grupo constituido por tensioactivos que contienen ácido carboxílico así como además al menos una unidad monomérica etilénicamente insaturada de la fórmula general (I)



en la que R¹ a R⁴ independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno substituidos con -NH₂, -OH o -COOH como los definidos anteriormente, un grupo heteroatómico con al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternizado o al menos un grupo amino con una carga positiva en el intervalo de pH entre 2 y 11 o representa -COOH o -COOR⁵, en el que R⁵ es un resto de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono.

Además de esto es posible en el marco de la presente invención usar tensioactivos de distintas clases, por ejemplo tensioactivos aniónicos con tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros con tensioactivos no iónicos, etc., en la composición conforme a la invención. A este respecto pueden usarse tensioactivos de una, dos, tres o cuatro clases distintas de tensioactivos (no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros).

Además se ha encontrado que los sistemas tensioactivos descritos favorecen a concentraciones de uso muy bajas la cinética de la extracción, aumentan el rendimiento en metal y posibilitan reducir más la cantidad de uso de ácido alcanosulfónico y/o ácido sulfúrico.

En una forma de realización preferida de la presente invención la composición acuosa resultante con el tensioactivo presenta un ángulo de contacto sobre vidrio de menos de 40°, con especial preferencia de menos de 30°, en particular de menos de 20°.

El ángulo de contacto se mide a este respecto sobre un soporte de vidrio extra-blanco de la firma Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co., Braunschweig, con un espesor de portaobjetos de 1 mm. La composición aproximada del portaobjetos es a este respecto la siguiente:

Composición química aproximada:

	Dióxido de silicio	SiO ₂	72,20%
	Óxido de sodio	Na ₂ O	14,30%
	Óxido de potasio	K ₂ O	1,20%
	Óxido de calcio	CaO	6,40%
	Óxido de magnesio	MgO	4,30
	Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	1,20%
	Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	0,03%
	Trióxido de azufre	SO ₃	0,30%

Otras propiedades del vidrio son las siguientes:

Coefficiente de expansión medio (20 - 300°)	90,6 x 10 ⁻⁷ /°C
Punto de alargamiento log n 14,5	513 °C
Punto de reblandecimiento de Littleton	720 °C

Reflexión de segunda superficie de reflexión:

Reflexión solar total (M = 2) como proporción de la reflexión normal de una segunda superficie de reflexión con una elevación solar de 30° : 95,3%

5 Transparencia:

Transparencia solar máxima (M = 2) como proporción de la transparencia normal con una elevación solar de 30° ; 91,6%

Índice de refracción de la luz

A $\lambda = 546,07 \text{ nm}$	1,5171
Compacidad	2,479

10 El soporte de vidrio se limpió con acetona antes de la medición del ángulo de contacto y se secó en armario de secado a 70 °C durante 2 horas.

La cantidad de aplicación de tensioactivo no iónico asciende por experiencia por tonelada de material a 1 a 30 ppm, preferentemente a 1 a 20 ppm, con especial preferencia a 2 a 15 ppm, en particular a 3 a 10 ppm. Ha mostrado ser adecuado a este respecto utilizar al principio del procedimiento de extracción una concentración mayor que al final de la extracción.

15

Es otro objeto de la invención un agente de lixiviación acuoso que contiene

- a) 0,001 - 50 % en peso de uno o varios ácidos alcanosulfónicos con un resto propilo, etilo o metilo,
- b) 0,1 - 50 % en peso de ácido sulfúrico, y
- c) 0 - 5 % en peso de uno o varios tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros

20 encontrándose la relación en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico entre 1 : 1.000 y 1 : 1 y resultando el agua presente y la suma de los componentes a) a c) el 100% en peso.

Es también objeto de la presente invención un agente de lixiviación acuoso que contiene

- a) 1 - 10 % en peso de una o varias sales de ácido alcanosulfónico con un resto propilo, etilo o metilo,
- b) 90 - 99 % en peso de ácido sulfúrico,
- c) 0 - 5 % en peso de uno o varios tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros

25 ascendiendo la relación en peso de sal de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico a 1 : 9 a 1 : 99 y resultando el agua presente y los componentes a) a c) el 100% en peso.

En otra forma de realización de la presente invención el agente de lixiviación acuoso de la presente invención puede contener ácido alcanosulfónico, sal de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico.

30 Los procedimientos de lixiviación para la digestión de compuestos que contienen metales son básicamente conocidos para el técnico en la materia.

Por lixiviación de los compuestos que contienen metales que van a digerirse según el procedimiento conforme a la invención se entiende preferentemente que los compuestos que contienen metales, dado el caso triturados previamente, se amontonan y a continuación el agente de lixiviación acuoso, es decir la solución acuosa que contiene ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico y/o tensioactivo se percola o trascola a su través. El rociado de los compuestos que contienen metales se realiza a este respecto preferentemente gota a gota. Después de la separación del metal o de los aniones deseados del agente de lixiviación este se usa de nuevo para el posterior

35

proceso de extracción.

En una forma de realización preferida, antes de la lixiviación los compuestos que contienen metales primeramente se muelen de modo que se obtengan partículas con un diámetro de aproximadamente 10 μ m. Las partículas molidas se amontonan entonces, formándose habitualmente montones con 100.000 a 500.000 toneladas de material de partida. Estos se extraen entonces según el procedimiento conforme a la presente invención.

Debe llamarse la atención expresamente a que el agente de lixiviación conforme a la invención durante el procedimiento de extracción puede contener distintas concentraciones de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico y/o tensioactivo (modo de proceder en gradiente). Además de esto los tensioactivos pueden añadirse parcial o totalmente también ya antes del principio del procedimiento de extracción al material de partida o roca, p.ej. en la molienda del material. Dependiendo del material de partida a extraer puede también ser preferido que el material de partida a extraer, para la humectación se trate previamente en primer lugar con un ácido sulfúrico concentrado y a continuación de esto el material de partida se lixivie con un exceso de ácido sulfúrico de baja concentración, como se describe en el documento US 4,120,935. Según una forma de realización de la invención el compuesto que contiene metal puede tratarse previamente con ácido sulfúrico concentrado y a continuación de esto, con agente de lixiviación acuoso que contiene ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico y/o tensioactivo y/o una mezcla de una o varias sales de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico así como dado el caso tensioactivo, se extraen los aniones o cationes deseados. Al ácido sulfúrico concentrado usado para el tratamiento previo se le puede añadir también ácido alcanosulfónico y/o tensioactivo y/o sal de ácido alcanosulfónico.

Si para el tratamiento previo (humectación) se usa un ácido sulfúrico concentrado, entonces su concentración asciende preferentemente a 25 a 500 g/l de H_2SO_4 , con especial preferencia a 50 a 400 g/l de H_2SO_4 , en particular a 75 a 300 g/l de H_2SO_4 .

Conforme a la invención el agente de lixiviación usado para la digestión puede contener dado el caso otros aditivos para la extracción de metales que son conocidos de por sí para el técnico en la materia. Un ejemplo de esto son iones de hierro(III) para la obtención de cobre, preferentemente en una concentración de 5 a 50 g/l, referida a la composición conforme a la invención. Los iones de hierro(III) se usan en la composición conforme a la invención preferentemente en forma de sulfato de hierro(III). Otros aditivos adecuados son por ejemplo aditivos que estabilizan iones Ca^{2+} , que frecuentemente se presentan asociados con cobre. Son ejemplos de los mismos poliacrilatos de sodio. Otros aditivos adecuados son iones de aluminio.

La lixiviación del material de partida que contiene metal se lleva a cabo en general hasta que el contenido de metal extraído se encuentre por debajo de 1 g/l. Para ello en función del tipo del material a extraer y su cantidad son habituales periodos de 5 días a varios meses.

Si como metal debe obtenerse cobre, otro tratamiento previo adecuado en el marco de la presente invención para el material de partida que contiene cobre a extraer es la tostación. Esta se realiza preferentemente por calentamiento en los llamados hornos de tostación, por ejemplo hornos tubulares rotativos, hornos de pisos u hornos de tostación de lecho fluidizado. A este respecto en general se transforman sulfuros, arseniuros y antimonuros de metales del cobre y metales asociados en los correspondientes óxidos.

A partir de la lejía madre acuosa obtenida, en una forma de realización preferida puede retirarse el metal por extracción con un formador de complejos soluble en medio orgánico. Para ello pueden usarse por ejemplo formadores de complejos solubles en medio orgánico de las firmas Cognis (tipos Lix[®]) y Cytec. Preferentemente se trata a este respecto de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima, que se utiliza en un disolvente orgánico (Shellsol[®]). A continuación de esto el cobre se transfiere de la solución orgánica preferentemente mediante ácido sulfúrico acuoso a una fase acuosa, preferentemente fuertemente ácida y de aquí se obtiene por vía electroquímica. Estos modos de procedimiento son conocidos de por sí para el técnico en la materia y están descritos por ejemplo en el documento EP 0 536 914 A1.

En la obtención de cobre, como alternativa, a partir de la lejía madre obtenida en el procedimiento conforme a la invención el cobre extraído puede también precipitarse mediante granalla de hierro. Este modo de proceder, que en general se designa como "cementación", es conocido de por sí para el técnico de la materia. Habitualmente a la cementación le sigue una fusión del cobre obtenido así como una purificación electrolítica.

El procedimiento conforme a la invención puede utilizarse muy ampliamente. Como ejemplo son de citar los siguientes procesos para la obtención de distintas materias primas a partir de los correspondientes compuestos que contienen metales.

El cinc producido hoy en día es hasta aprox. un 80% el llamado cinc electrolítico. Este se obtiene conectando a la tostación de la mena de cinc (transformación de la mena de cinc como blenda de cinc y espato de cinc en óxido de

cinc) una lixiviación con ácido sulfúrico y mediante incorporación de polvo de cinc se separan los metales nobles acompañantes. En una forma de realización del procedimiento conforme a la invención para la lixiviación de la mena de cinc tostada se usa una solución acuosa de ácido alcanosulfónico y dado el caso ácido sulfúrico y/o tensioactivo.

5 También puede utilizarse el procedimiento conforme a la invención en la obtención de lantano. El suministrador de la materia prima principal para la obtención de lantano es la arena monacítica. A su digestión con ácido sulfúrico le sigue la precipitación del lantano junto con los otros metales de tierras raras como oxalato; una combinación de precipitación, intercambio iónico y procedimientos de extracción (separación de lantánidos) conduce a soluciones de lantano puras a partir de las cuales se precipita el oxalato de lantano(III), este se calcina a óxido de lantano(III) y se transforma o bien en mezcla con carbón en corriente de cloro a temperatura elevada en cloruro de lantano(III) o bien por reacción con fluoruro de hidrógeno en horno tubular rotatorio en fluoruro de lantano(III). El metal se obtiene finalmente por electrólisis de masa fundida de cloruro de lantano(III) o por reducción de fluoruro de lantano(III) con calcio/magnesio. En una forma de realización del procedimiento conforme a la invención la digestión de la arena monacítica se lleva a cabo con un agente de lixiviación acuoso que contiene ácido alcanosulfónico y dado el caso ácido sulfúrico y/o tensioactivo.

10 El procedimiento conforme a la invención puede utilizarse también en la obtención de uranio. Habitualmente para la obtención de uranio se selecciona la mena por la intensidad de la radiactividad y se muele. A continuación por lixiviación ácida se obtiene sulfato de uranilo (UO_2SO_4). Entre los procedimientos ácidos también se cuenta con la lixiviación bacteriana con *Thiobacillus ferrooxidans*. A partir de las soluciones obtenidas se obtiene el uranio por procedimientos de intercambio iónico o por extracción con disolventes orgánicos. Finalmente se precipita el uranio y se seca como "yellow cake" comercial (diuranato de amonio y/o magnesio). En una forma de realización de la presente para la extracción del uranio de su mena puede usarse un agente de lixiviación acuoso que contiene ácido alcanosulfónico y dado el caso ácido sulfúrico y/o tensioactivo.

25 También en la producción de TiO_2 puede utilizarse el procedimiento conforme a la invención. Por el procedimiento del sulfato se trata la escoria de titanio metálica, que puede obtenerse a partir de ilmenita ($FeTiO_3$) por reducción con coque, habitualmente con ácido sulfúrico concentrado, y se disuelven las tortas de digestión obtenidas de este modo en agua caliente o lejía de sosa, con lo que precipita hidrato de dióxido de titanio, que se tuesta en hornos tubulares rotativos a 800 a 1.000 °C para obtener anastasa de grano fino o a > 1.000 °C para obtener rutilo de grano grueso. En una forma de realización de la presente invención, en la producción de TiO_2 la escoria de titanio metálica se trata con un agente de lixiviación acuoso que contiene ácido alcanosulfónico y dado el caso ácido sulfúrico y/o tensioactivo.

30 Otra posibilidad de aplicación del procedimiento conforme a la invención consiste en la producción de fluoruro de hidrógeno. Este se produce habitualmente por digestión de espato flúor (CaF_2) con ácido sulfúrico concentrado. Según otra forma de realización de la presente invención la digestión puede llevarse a cabo usando un agente de lixiviación acuoso que contiene ácido alcanosulfónico y dado el caso ácido sulfúrico y/o tensioactivo.

35 El procedimiento conforme a la invención puede servir por consiguiente en la digestión de una multiplicidad de compuestos que contienen metales, utilizándose preferentemente como compuestos que contienen metales a digerir compuestos que contienen cobre, que contienen TiO_2 y que contienen CaF_2 . Con especial preferencia se obtiene cobre usando el procedimiento conforme a la invención.

40 A continuación se expondrá mediante compuestos que contienen cobre la eficacia del presente procedimiento.

Ejemplos

Ejemplo A

Materiales usados

45 Sulfato de cobre(II)-5-hidrato $CuSO_4 \times 5 H_2O$, Fa. Riedel-de-Haen
 Sulfuro de cobre(I) Cu_2S , Fa. Aldrich
 Óxido de cobre(II) CuO , Fa. Riedel-de-Haen
 Arena de cuarzo 0,2 - 0,5 mm, Schnaitenbach/Baviera

Composición de la mezcla que contiene cobre

Compuesto	Pesada (g)
Sulfato de cobre(II)-5-hidrato	1

ES 2 452 029 T3

Compuesto	Pesada (g)
Sulfuro de cobre(I)	1
Óxido de cobre(II)	
Arena de cuarzo	500

Composición de las mezclas ácidas

Ensayo	E1 (comparativo)	E2 (comparativo)	E3	E4	E5	E6	E7 (comparativo)
Ácido sulfúrico al 3% [ml]	-	10	20	30	35	39	40
MSA* al 3% [ml]	40	30	20	10	5	1	-
*Ácido metanosulfónico							

Realización

- 5 Las mezclas que contienen cobre se mezclan a temperatura ambiente con las mezclas ácidas, se agita durante 2,5 h con agitador magnético y se deja estar durante 24 h pasando la noche. A continuación se filtra a vacío a través de un filtro con un ancho de poro de 0,45 μm , el filtrado se completa hasta 250 ml con agua destilada y se determina el contenido de cobre de la solución.

Ensayo	E1 (comparativo)	E2 (comparativo)	E3	E4	E5	E6	E7 (comparativo)
Ácido sulfúrico al 3% [ml]	-	10	20	30	35	39	40
MSA al 3% [ml]	40	30	20	10	5	1	-
Cu en [g/100 g]	0,058	0,059	0,065	0,075	0,086	0,11	0,057

10 Ejemplo B

Materiales usados

Mena de cobre, EVD nº 63280, Cerro Colorado de BHP-Billiton, tamaño de grano < 0,5 mm ácido sulfúrico ácido metanosulfónico

Metanosulfonato sódico preparado a partir de cantidades equimolares de ácido metanosulfónico y NaOH

15 Realización

Se agitan intensamente durante 150 min 50 g de polvo de mena con 100 g de la solución de ensayo ácida al 3% y se deja estar durante 24 h. La solución a continuación se filtra cuantitativamente a vacío. El filtrado se completa hasta 250 ml con agua destilada y se determina el contenido de cobre de la solución.

Ensayo	E8 (comparativo)	E9	E10
Ácido sulfúrico [%]	3,0	2,9	2,9
MSA [%]	-	0,1	-
Metanolato de Na	-	-	0,1

ES 2 452 029 T3

Ensayo	E8 (comparativo)	E9	E10
Rendimiento de Cu [%]	35	38	38

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la digestión ácida de compuestos que contienen metales por lixiviación mediante un agente de lixiviación acuoso, **caracterizado porque** el agente de lixiviación contiene i) uno o varios ácidos alcanosulfónicos con un resto propilo, etilo o metilo y ácido sulfúrico en una relación en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico entre 1 : 1.000 y 1 : 1 y/o ii) una mezcla de una o varias sales de ácido alcanosulfónico con un resto propilo, etilo o metilo y ácido sulfúrico en una relación en peso de sal de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico de 1 : 9 a 1 : 99.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la concentración de ácido sulfúrico se encuentra entre el 0,1 y el 50% en peso.
- 10 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el agente de lixiviación contiene entre 0,001 y 5% en peso de ácido alcanosulfónico.
4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el ácido alcanosulfónico es ácido metanosulfónico.
- 15 5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la sal de ácido alcanosulfónico es una sal de amonio, una alcalina o una alcalinotérrea.
6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la sal de ácido alcanosulfónico es una sal del ácido metanosulfónico, en especial metanosulfonato de sodio.
7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el agente de lixiviación contiene uno o varios tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros.
- 20 8. Procedimiento conforme a la reivindicación 7, **caracterizado porque** el o los tensioactivos en una concentración total de 0,1 a 0,3% en peso en una solución acuosa de H₂SO₄ al 2% a 23 °C conducen a una reducción del ángulo de contacto sobre vidrio tras 1 segundo de al menos 10°.
9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el compuesto que contiene metal contiene cobre, titanio, CaF₂, cinc, plomo, molibdeno, antimonio, bismuto, mercurio, cobalto, níquel, aluminio, lantano, lantánidos o uranio.
- 25 10. Procedimiento conforme a la reivindicación 9, **caracterizado porque** el compuesto que contiene metal contiene cobre, titanio o CaF₂.
11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el procedimiento sirve para la obtención de cobre.
- 30 12. Agente de lixiviación acuoso que contiene
- a) 0,001 - 50 % en peso de uno o varios ácidos alcanosulfónicos con un resto propilo, etilo o metilo,
 - b) 0,1 - 50 % en peso de ácido sulfúrico y
 - c) 0 - 5 % en peso de uno o varios tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros
- encontrándose la relación en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico entre 1 : 1.000 y 1 : 1.
- 35 13. Agente de lixiviación acuoso que contiene
- a) 1 - 10 % en peso de una o varias sales de ácido alcanosulfónico con un resto propilo, etilo o metilo,
 - b) 90 - 99 % en peso de ácido sulfúrico y
 - c) 0 - 5 % en peso de uno o varios tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros
- ascendiendo la relación en peso de sal de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico a 1 : 9 a 1 : 99.