

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 656**

51 Int. Cl.:

C22B 3/30 (2006.01)
C22B 3/16 (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)
C07C 249/08 (2006.01)
B01F 7/00 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)
C22B 3/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2010 PCT/FI2010/050425**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2010 WO10142841**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2010 E 10785790 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2440678**

54 Título: **Método y aparato para la regeneración de la disolución de extracción en procedimientos de extracción de metales**

30 Prioridad:

11.06.2009 FI 20090238

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2018

73 Titular/es:

**OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)
Rauhalanpuisto 9
02230 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**PAATERO, ERKKI;
JYRKKÄ, KAI y
VIROLAINEN, SAMI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 688 656 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

Método y aparato para la regeneración de la disolución de extracción en procedimientos de extracción de metales

Campo de la invención

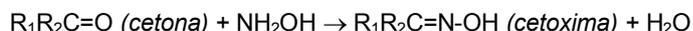
5 La invención se refiere a un método para restaurar el potencial extractivo de una disolución de extracción a base de hidroxioxima orgánica usada en la recuperación de metales por extracción líquido-líquido. El método es en dos fases, en el que se usa una disolución acuosa de hidroxilamina o algún compuesto de hidroxilamina en la fase de reacción y la eliminación de los compuestos indeseables generados en la reacción se da en la segunda fase por purificación por adsorción. La fase de reacción y la fase adsorptiva se llevan a cabo en un tanque de mezcla.

Antecedentes de la invención

10 Se usa extracción líquido-líquido, en general, en procedimientos de separación de metales, que permite que se extraigan los metales de una disolución acuosa usando disoluciones de extracción orgánicas. Una disolución de extracción consiste en un reactivo de extracción y un disolvente hidrocarbonado. El reactivo de extracción se diluye, en general, en la clase de disolvente hidrocarbonado que se disuelve en una disolución acuosa o se evapora al aire tan poco como sea posible en las condiciones del procedimiento.

15 Se ha encontrado que la composición tanto del reactivo de extracción activo como de su disolvente hidrocarbonado en la disolución de extracción cambia durante el uso industrial a largo plazo. Como resultado, el poder de unión a metales de algunos reactivos de extracción puede haber empeorado. En particular, se ha observado esto en procedimientos de extracción de cobre y en procedimientos de extracción de níquel usando varios reactivos a base de derivados de hidroxioxima. También se usan los reactivos mencionados para la extracción de otros diversos
20 metales y metaloides (por ejemplo, paladio y germanio), así como en algunas mezclas sinérgicas de reactivos de extracción para modificar la selectividad para diferentes metales. También se ha encontrado que se dan cambios en la composición del disolvente hidrocarbonado. Se sabe que los disolventes hidrocarbonados se oxidan lentamente y generan, entre otros, ácidos carboxílicos de cadena larga tensioactivos.

25 Se ha conocido previamente que un reactivo de hidroxioxima usado en extracción, que se ha degradado en la reacción de hidrólisis a aldehído o cetona, puede reoximarse usando hidroxilamina (NH₂OH) o una de sus sales. La reacción de reoximación tiene lugar como sigue:



30 Si R₂ = H en la fórmula, el material de partida en cuestión es algún aldehído y el producto la correspondiente aldoxima. Si R₂ es, por ejemplo, un grupo alquilo o arilo, se refiere a cetona y cetoxima. Esta misma reacción de equilibrio de derecha a izquierda, en otras palabras, hidrólisis catalizada por ácido, es una de las reacciones de descomposición que se da cuando se usa hidroxioxima como el reactivo de extracción en el procedimiento de extracción. Sin embargo, se sabe que las hidroxioximas también se descomponen, por ejemplo, en las reacciones de oxidación.

35 En la publicación de patente de EE. UU. 4,104,359 se describe que el ácido sulfónico orgánico produce la degradación de un reactivo de α-hidroxioxima en la fase orgánica. Según la patente, la α-hidroxioxima puede reoximarse en la mezcla ya mencionada, directamente, usando una sal de hidroxilamina sólida. Según la patente, también puede usarse el método para β-hidroxioximas, que son cetoximas (los reactivos de extracción de cobre actuales con frecuencia pertenecen a las aldoximas). La patente también menciona que, alternativamente, puede usarse una disolución acuosa saturada de hidroxilamina para este fin y puede realizarse el procedimiento, por ejemplo, en un tipo de celda de extracción mezclador-sedimentador. Sin embargo, no hay ejemplos prácticos en la patente de la aplicación en la que
40 se use directamente una disolución acuosa saturada. Como se muestra más adelante en los ejemplos de esta solicitud de patente, el método según la patente de EE. UU. sería muy lento y la conversión en él se mantendría baja. Además, también tienen lugar reacciones indeseables en la reoximación y, por consiguiente, la sedimentación de las fases, por ejemplo, es muy lenta. El método de aplicación según esta publicación de referencia, sin una etapa de purificación, no es, por lo tanto, técnicamente satisfactorio.

45 En la publicación de patente de EE. UU. 5,993,757 se describe un método que también cubre β-hidroxioximas, que pueden ser cetoximas o aldoximas. Según el método, el agente de extracción de hidroxioxima que se ha descompuesto en cetona o aldehído se reoxima usando una disolución acuosa de una sal de hidroxilamina. La patente difiere de la patente anterior de manera que una de las reivindicaciones de la patente es para una fase de purificación por destilación antes de la reoximación y el uso de un catalizador de transferencia de fase en la reacción de reoximación.
50 El tiempo de reacción es de 5 a 36 horas. Como se indica más adelante en los ejemplos de esta solicitud de patente, pueden evitarse tanto la destilación como el uso de un catalizador de transferencia de fase. Asimismo, puede aplicarse la reacción considerablemente más rápido y operarse en un modo de flujo continuo.

Fin de la invención

El fin de esta invención es presentar un método que permita evitar los problemas con los métodos descritos en la técnica anterior. Ahora se ha observado, por ejemplo, que la regeneración de la disolución de extracción debería realizarse en dos fases, es decir, las sustancias tensioactivas perjudiciales generadas durante el tratamiento en la disolución de extracción tratada con hidroxilamina en la fase de reacción deberían eliminarse después del tratamiento y esto se da lo más ventajosamente en una segunda fase mediante purificación por adsorción. Gracias a la purificación por adsorción, las fases del procedimiento de extracción líquido-líquido, las fases acuosa y orgánica, sedimentan o se separan entre sí mucho más rápido que las disoluciones que no han sido sometidas a purificación por adsorción.

Sumario de la invención

Los elementos esenciales de la invención se harán evidentes en las reivindicaciones adjuntas.

La invención se refiere a un método para tratar una disolución de extracción orgánica usada en extracción líquido-líquido, donde el agente de extracción de la disolución es a base de hidroxioxima y cuyas propiedades de extracción de metales han cambiado químicamente en las condiciones del procedimiento. Para restaurar las propiedades físicas y de extracción de metales de la disolución de extracción esencialmente al nivel original, el tratamiento de la disolución de extracción tiene lugar en dos fases. La primera fase es una fase de reacción en la que se pone en contacto la disolución de extracción con una disolución acuosa de hidroxilamina o un compuesto de la misma, de manera que se reoximan los aldehídos y/o cetonas formados en la disolución de extracción en las condiciones del procedimiento, y después se separan las disoluciones. Se trata la disolución de extracción en una segunda fase o fase de purificación por adsorción, en la que se pone en contacto la disolución de extracción con un material de adsorción en forma sólida, que permite la purificación de la disolución de extracción de los compuestos de sustancias perjudiciales generadas en la fase de reacción.

El material de adsorción en forma sólida es, preferiblemente, al menos uno de los siguientes: bentonita, diatomea, silicato de aluminio, óxido de metal, carbono activado, adsorbente polimérico y resina polimérica de intercambio iónico.

El compuesto de hidroxilamina usado para la reoximación es al menos uno de los siguientes: sulfato de hidroxilamina, haluro de hidroxilamina, fosfato de hidroxilamina o un ácido hidroxilaminosulfónico. Según una realización preferida de la invención, la cantidad de hidroxilamina o la cantidad de hidroxilamina en el compuesto de la misma usada en la fase de reacción es al menos equivalente a la cantidad total de aldehído y/o cetona formada en la disolución de extracción.

El pH de la disolución que contiene hidroxilamina transferida a la fase de reacción se regula en la región de 1 a 10. Preferiblemente, el pH de la disolución que contiene hidroxilamina transferida a la fase de reacción se regula en la región de 4 a 9. Se usa al menos uno de los siguientes para control del pH: un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo, un carbonato de metal alcalino, un carbonato de metal alcalinotérreo, amoníaco o una disolución acuosa del mismo y ácido mineral.

La disolución de extracción está compuesta por un reactivo de extracción y un disolvente hidrocarbonado, por lo cual el componente activo que se une al metal del agente de extracción es derivado de hidroxioxima, cuyo grupo oxima tiene una estructura de aldoxima o cetoxima. Según una realización de la invención, la disolución de extracción está compuesta por un reactivo de extracción y un disolvente hidrocarbonado, además de lo cual la disolución de extracción incluye un agente modificador orgánico que pertenece a, al menos, uno de los siguientes grupos: alcohol, fenol, éster, diéster, éter, diéter, cetona, amida o nitrilo.

Según una realización de la invención, se recicla una disolución acuosa que contiene hidroxilamina para utilizar la hidroxilamina o compuesto de la misma eficazmente. Según la invención puede recuperarse la hidroxilamina de la disolución acuosa mediante una resina de intercambio catiónico. Según la invención, se valora la concentración de hidroxilamina acuosa mediante valoración ácido-base.

Según una realización de la invención, la cantidad de material de adsorción es de 0.01 % en peso a 10 % en peso. Según una realización preferida de la invención, la cantidad de material de adsorción es de 0.5 % en peso a 3 % en peso. Se separa el material de adsorción de la disolución de extracción por sedimentación, filtración o centrifugación. Según una realización preferida de la invención, se alimenta el material de adsorción en la fase de adsorción en forma molida. También puede alimentarse material de adsorción en la fase de adsorción en forma de polvo, en forma esférica o en forma de fibra.

Según una realización de la invención, la fase de reacción y la fase de adsorción se dan como operaciones por lotes. Según otra realización de la invención, la fase de reacción y la fase de adsorción tienen lugar como operaciones continuas. Según una tercera realización de la invención, la fase de reacción tiene lugar como una operación por lotes, pero la fase de adsorción es continua. Según otra realización más de la invención, la fase de reacción se hace de manera continua, pero la fase de adsorción es una operación por lotes.

55

En un aparato para tratar disolución de extracción orgánica usada en extracción líquido-líquido, el reactivo de extracción de la disolución es a base de hidroxioxima y sus propiedades de extracción de metales han cambiado químicamente en las condiciones del procedimiento. Para restaurar las propiedades físicas y de extracción de metales de la disolución de extracción, se trata la disolución de extracción en dos fases. En la primera fase, la fase de reacción, se da la mezcla de la disolución de extracción que se tiene que reoximar y una disolución acuosa de hidroxilamina o un compuesto de la misma en un tanque de mezcla, que está provisto de mezclador en forma de espiral. Después de la fase de reacción, se separan las disoluciones entre sí y se trata la disolución de extracción en la segunda fase, es decir, la fase de purificación por adsorción, en la que la mezcla de la disolución de extracción y el material de adsorción en forma sólida se efectúa con un mezclador en forma de espiral.

Se instala preferiblemente un electrodo de pH en el aparato que permita la medición del pH de la disolución acuosa de hidroxilamina. Según una realización preferida, el electrodo de pH se coloca en el tanque de mezcla de la fase de reacción.

El aparato consiste en un tanque de mezcla de manera que la fase de reacción y la fase de adsorción se llevan a cabo en el mismo tanque de mezcla. Según otra realización, el aparato está constituido por dos tanques de mezcla: el tanque de mezcla de la fase de reacción y el tanque de mezcla de la fase de adsorción. Según una tercera realización, el aparato comprende al menos un tanque de mezcla y al menos un tanque de sedimentación conectado al mismo. Según otra realización más, el tanque de sedimentación de la fase de reacción está provisto de miembros para reciclar la disolución acuosa al tanque de mezcla de la fase de reacción.

Según una realización, el tanque de sedimentación del aparato funciona como el tanque de almacenamiento de la disolución de extracción.

Lista de dibujos

La figura 1 es un dibujo del principio de una configuración del equipo según la invención,

la figura 2 es un dibujo del principio de otra configuración del equipo según la invención,

la figura 3 es un dibujo del principio de una tercera configuración del equipo según la invención,

la figura 4 es una presentación gráfica del efecto de la velocidad rotacional del mezclador sobre la conversión de la reacción de reoximación de la disolución de extracción como una función del tiempo,

la figura 5 es una presentación gráfica del efecto de la concentración de reactivo de reoximación sobre la conversión de la reacción de reoximación de la disolución de extracción como una función del tiempo,

la figura 6 presenta el efecto del valor del pH sobre la conversión de la reacción de reoximación de la disolución de extracción como una función del tiempo y

la figura 7 presenta los resultados de la reacción de reoximación llevada a cabo en un modo de flujo continuo como una función del tiempo.

Descripción detallada de la invención

El método según la invención y el aparato permiten la restauración de las propiedades extractivas de la parte activa de la disolución de extracción usada en extracción de metales, es decir, el reactivo de extracción orgánico, para que se correspondan parcial o completamente con las propiedades de un nuevo reactivo no usado. En la disolución desarrollada ahora el tratamiento de la fase de extracción o disolución de extracción tiene lugar en dos fases, es decir, en la fase de reacción se trata la disolución de extracción con un reactivo de reoximación y se efectúa purificación por adsorción en la segunda fase. La disolución de extracción consiste mayormente en un reactivo de extracción y un disolvente hidrocarbonado, pero además puede haber un agente modificador orgánico presente en la disolución de extracción que pertenezca al siguiente grupo: alcohol, fenol, éster, diéster, éter, diéter, cetona, amida o nitrilo.

El reactivo de reoximación usado es hidroxilamina. Por practicidad y seguridad con frecuencia es ventajoso usar algún compuesto de hidroxilamina tal como, por ejemplo, clorhidrato de hidroxilamina, sulfato de hidroxilamina o ácido hidroxilaminosulfónico. En muchas síntesis industriales conocidas, la sal más comúnmente usada es el sulfato de hidroxilamina, es decir, sulfato de hidroxilamonio $(\text{H}_2\text{NOH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. En general está comercialmente disponible en forma sólida o, con frecuencia, como una disolución acuosa al 25 % en peso. En el método según la invención, no se usa catalizador de transferencia de fase para acelerar la reacción ni hay destilación antes del tratamiento de hidroxilamina como se describe en la publicación de patente de EE. UU. 5,993,757, sino que, en su lugar, la eliminación de impurezas tiene lugar después de la fase de reacción por purificación por adsorción.

En el procedimiento de recuperación de metales, puede transferirse la disolución de extracción usada y parcialmente degradada según el método al tanque de mezcla como una corriente secundaria, donde se trata en una operación de flujo continuo o puede tratarse el reactivo periódicamente en lotes. Se transfiere la disolución de extracción en contacto con el reactivo de reoximación, que está en la forma de una disolución acuosa. Hay preferiblemente un exceso de

disolución acuosa de hidroxilamina o de su sal en cuanto a la cantidad de disolución de extracción y, en particular, los productos de degradación (aldehído o cetona) o su reactivo de extracción en la disolución acuosa. Este es un caso de una reacción en dos fases, así la reacción requiere la mezcla eficaz y continua de la dispersión formada por las disoluciones. Tanto en ensayos de laboratorio como, sobre todo, en ensayos a escala en planta, se observó que para conseguir un buen resultado de reoximación la mezcla debería ser suficientemente eficaz para que se redujera el tiempo de reacción. Como esto es una reacción líquido-líquido, después de la reacción la sedimentación de las fases debería ser rápida. Se encontró que el miembro de mezcla en forma de espiral descrito en la publicación de patente de EE. UU. 5,185,081 era muy adecuado para este fin. El diámetro del miembro de mezcla allí es casi tan grande como el diámetro interno del recipiente de reacción. La mezcla es eficaz por toda la zona, pero evita altos índices de cizallamiento y la formación de una emulsión. Después de un tiempo de reacción adecuado, se separa la fase acuosa, que contiene el exceso de hidroxilamina para la reacción, de la fase orgánica. La misma disolución acuosa puede reciclarse en el tratamiento varias veces añadiendo simultáneamente hidroxilamina para reponer la consumida en la reacción.

El tiempo de reacción de la fase de reoximación depende, en particular, del pH de la disolución acuosa y la concentración del reactivo de hidroxilamina. Un pH mayor aumenta la velocidad de la reacción, pero acarrea costes de neutralización. Asimismo, si se usa una disolución acuosa saturada (aproximadamente al 30 % en peso) de sulfato de hidroxilamina, la velocidad de la reacción es alta, pero por seguridad de operación y para evitar la precipitación indeseada puede ser apropiada la dilución y que la concentración esté preferiblemente entre un 10 % en peso y un 25 % en peso. El tiempo de reacción puede estar, así, por debajo de 6 minutos como mínimo, pero típicamente está entre 10 min y 90 min y la temperatura entre 20 °C y 90 °C, preferiblemente entre 40 °C y 60 °C.

El pH de la disolución acuosa se regula antes de la reacción o durante la misma a un valor que en la fase de reacción esté entre 1 y 10. Preferiblemente, sin embargo, el valor del pH está entre 4 y 9. Para que el pH de la disolución acuosa permanezca en el intervalo deseado, es ventajoso proveer al tanque de mezcla de la fase de reacción de electrodos de pH e instrumentos para alimentar el reactivo de regulación. Para neutralizar la disolución, puede usarse, por ejemplo, hidróxido alcalino o alcalinotérreo, carbonato de metal alcalino o alcalinotérreo o amoníaco. En particular, si se usa una base de hidroxilamina libre en la fase de reacción, el pH de la disolución puede ser mayor que el deseado y en ese caso se usa algún ácido mineral, típicamente ácido sulfúrico, para regular el valor del pH.

La relación volumétrica de la fase orgánica y la fase acuosa no es crucialmente importante y puede variar en un amplio intervalo entre 1:50 y 50:1. En la práctica, se prefiere, en general, que la relación de las fases en el reactor de mezcla esté entre 1:4 y 4:1.

En la purificación por adsorción posterior a la fase de reacción, se purifica la disolución de extracción de los subproductos generados en la reacción de la hidroxilamina mediante un sólido, preferiblemente un material adsorbente finalmente molido. Preferiblemente, el material es algún adsorbente a base de mineral de arcilla, por ejemplo, bentonita activada con ácido, es decir, arcilla de montmorillonita o diatomea. El fin del adsorbente es eliminar los compuestos no deseados de la fase de disolución sobre la superficie del material de adsorción. Después se separa el adsorbente de la disolución, por ejemplo, por sedimentación, filtración o centrifugación y puede devolverse la disolución de extracción tratada al procedimiento de recuperación de metales. Se conoce el uso de bentonita y diatomea en plantas de extracción de cobre en lo que se denomina tratamiento de materias extrañas, pero junto con esta invención se observó inesperadamente que la purificación por adsorción tenía el efecto beneficioso de eliminar los compuestos perjudiciales generados en la reacción de la hidroxilamina. Se encontró en los ensayos llevados a cabo que, según la invención, también se eliminaban las sustancias tensioactivas perjudiciales del disolvente hidrocabonado de la disolución de extracción como resultado del tratamiento de la hidroxilamina y la purificación por adsorción, en otras palabras, la reoximación y la purificación según el objetivo de la invención tanto del reactivo de extracción como de los componentes disolventes hidrocarbonados de la disolución de extracción.

Puede aplicarse purificación por adsorción en el mismo reactor que la fase de reacción o en otro recipiente del reactor separado después. La mezcla en la fase de adsorción también debería ser eficaz, debido a que, por ejemplo, la bentonita forma una suspensión viscosa en cierto grado con la fase de extracción. La proporción de adsorbente en la suspensión está entre un 0.01 % en peso y un 10 % en peso, preferiblemente al menos entre un 0.5 % en peso y un 3 % en peso. Se separa el adsorbente de la disolución, por ejemplo, por sedimentación, filtración o centrifugación.

Las figuras 1-3 muestran tres realizaciones alternativas del aparato para combinar la fase de reacción y la fase de adsorción. En la figura 1 tanto la fase de reacción como la fase de adsorción tienen lugar en el mismo tanque 1 de mezcla. Se alimenta la disolución de extracción que se tiene que tratar al reactor por el conducto 2 de alimentación y la disolución acuosa que contiene hidroxilamina por el conducto 3 de alimentación. Se da la reacción como una reacción en dos fases y para optimizarla se mezcla preferiblemente la mezcla de reacción con un miembro 5 de mezcla en forma de espiral. Se mide el valor del pH de la fase acuosa de la dispersión usando el electrodo 7 de pH. El electrodo según el dibujo se coloca en el tanque de mezcla, pero como en la práctica puede ser engorrosa la medición de pH de una dispersión de fase orgánica y fase acuosa, la medición del pH puede llevarse a cabo también sobre la disolución acuosa sedimentada o sobre la disolución de hidroxilamina antes del reactor, por ejemplo, en un tanque de circulación agitado para la disolución acuosa de hidroxilamina cuando tiene lugar la reoximación en un modo de flujo continuo. Además, la concentración de hidroxilamina puede valorarse y controlarse basándose en el análisis de la fase acuosa. Después de la fase de reacción se deja que sedimenten las fases líquidas. Se analiza la concentración de HAS de la

fase acuosa y se añade HAS para compensar la cantidad consumida en la reacción. Se valora la HAS por valoración ácido-base.

5 Se descarga la fase acuosa sedimentada por el conducto 6 de descarga y queda la fase orgánica en el recipiente de reacción. Se carga el material adsorbente finalmente granulado para la fase de purificación por adsorción en el reactor por el conducto 4 y se optimiza la adsorción por mezcla de la suspensión. Finalmente, se descarga la suspensión de disolución de extracción y adsorbente del recipiente de reacción por el conducto 6 de descarga para sedimentación, filtración o centrifugación. Puede usarse de nuevo parcial o completamente la disolución de hidroxilamina usada en la fase de reacción, debido a que solo se consume algo de la hidroxilamina en la reacción entre la disolución de extracción y la disolución acuosa. Se recupera la hidroxilamina en la disolución acuosa que se elimina del circuito, ventajosamente, mediante una resina de intercambio catiónico.

10 La figura 2 representa otra realización alternativa de la invención en la que tiene lugar la fase de reacción como en la figura 1 como una reacción por lotes en el tanque 8 de mezcla, que está provisto de un miembro 10 de mezcla en forma de espiral y un electrodo 7 de pH. Después de la fase de reacción, se elimina completa o parcialmente la disolución acuosa de hidroxilamina sedimentada del reactor 8 de mezcla mediante el conducto 9 de descarga. Se transfiere la fase orgánica sedimentada por la tubería 11 de conexión al tanque 12 de mezcla de la fase de purificación por adsorción, en el que tiene lugar adsorción, como se describe en relación con la figura 1. Se transfiere el adsorbente al tanque 12 de mezcla por el conducto 13. La mezcla de la suspensión tiene lugar con el miembro 14 de mezcla en forma de espiral y se descarga la suspensión del tanque de mezcla por el conducto 15 de descarga.

15 La figura 3 es una tercera realización alternativa de la invención, en la que tanto la fase de reacción como la fase de adsorción operan de manera continua. La alimentación de la fase de extracción que se tiene que tratar en el tanque 16 de mezcla puede así tener lugar, por ejemplo, desde una corriente secundaria de un procedimiento de extracción de metales. El tratamiento de hidroxilamina tiene lugar en el tanque 16 de mezcla del que puede haber varios conectados en serie para conseguir una distribución de tiempo de residencia más favorable. El tanque de mezcla de la fase de reacción también está provisto de electrodo 7 de pH y mezclador 17, que tiene preferiblemente forma de espiral. Se transfiere la dispersión formada por la fase acuosa y la fase orgánica por el canal 18 de conexión a la sección 19 de sedimentación de la fase de reacción. Para facilitar la sedimentación de las fases líquidas, se coloca un obstáculo constituido por al menos dos placas en la sección de sedimentación, entre las que la dirección de flujo de la disolución de extracción y la dispersión cambia temporalmente, por ejemplo, a esencialmente vertical en vez de la dirección horizontal normal de flujo. Se describe una de dichas estructuras de obstáculo en la publicación de patente de EE. UU. 7,465,402. En el dibujo hay dos obstáculos, 20 y 21, pero puede variar el número de los mismos. Asimismo, la estructura según la invención no está restringida a esta estructura. El tanque 19 de sedimentación tiene una tubería 22 de recogida fijada en la dirección lateral que se extiende desde un borde del tanque al otro cerca del fondo, con el fin de reciclar la disolución de hidroxilamina de vuelta al tanque 16 de mezcla de la fase de reacción. Se elimina la disolución de extracción orgánica sedimentada y tratada del tanque de sedimentación como rebose en el canal 23 de rebose de disolución de extracción. Se recicla el resto de la disolución acuosa que contiene hidroxilamina por el aparato 24 colector de disolución acuosa en la sección de atrás del tanque de sedimentación de vuelta al tanque 16 de mezcla o parcial o completamente para el tratamiento de recuperación de hidroxilamina con resina de intercambio catiónico descrito anteriormente.

20 Se transfiere la disolución de extracción sedimentada de la fase de reacción a una fase de adsorción por estructuras de canal adecuadas, que se muestran en el dibujo en forma de diagrama solamente. Se muestran estas clases de disoluciones en muchas celdas de mezclador-sedimentador-extracción actuales y también permiten el control de la altura de la superficie de las fases. Se transfiere la disolución de extracción por la tubería 25 de conexión al tanque 26 de mezcla de la fase de purificación por adsorción, en la que tiene lugar la adsorción de disolución de extracción como una operación continua. Puede haber varios tanques de mezcla en serie para conseguir una distribución de tiempo de residencia más ventajosa. Se alimenta un adsorbente al tanque de manera continua por el conducto 27 de alimentación y se da la mezcla de la suspensión preferiblemente con un miembro 28 de mezcla en forma de espiral. Se transfiere la suspensión por el canal 29 de conexión al tanque 30 de sedimentación de la fase de adsorción, donde el adsorbente se sedimenta en el fondo del tanque. Se elimina la fase orgánica purificada por el canal 31 de rebose y el conducto 32 de descarga y puede transferirse de vuelta al procedimiento de recuperación de metales. Se elimina el adsorbente del tanque de manera periódica o de manera continua por algún mecanismo adecuado conocido en la técnica (no mostrado con detalle en el dibujo).

25 En todas las alternativas, se lleva a cabo la medición del pH en la dispersión formada por la disolución acuosa y la fase orgánica mediante un electrodo de pH. Es el método más ventajoso, pero como se indicó anteriormente, puede ser difícil obtener un resultado de medición técnicamente fiable de la dispersión y también puede tomarse la medición del pH de la disolución acuosa de compuesto de hidroxilamina que se tiene que alimentar al tanque de mezcla antes de que se alimente al tanque o de la fase acuosa sedimentada de la fase de reacción.

30 Si se aplican las fases según la invención en la corriente principal de un procedimiento de recuperación de metales, el tanque de sedimentación de fase de reacción o el tanque de sedimentación de fase de purificación por adsorción o los dos juntos pueden funcionar como el tanque de almacenamiento de disolución de extracción orgánica.

El tiempo de residencia promedio de la fase de extracción en el tanque de mezcla de fase de reacción en un procedimiento continuo es entre 1 min y 2 h (preferiblemente entre 10 min y 90 min) y en el tanque de mezcla de la fase de adsorción es entre 1 min y 2 h (preferiblemente entre 2 min y 60 min).

5 Pueden usarse el método y el equipo según la invención para restaurar la capacidad de trabajo de todos los reactivos de extracción que contengan una hidroxioxima y no se limitan a los reactivos de extracción a base de 5-nonilsalicilaldoxima usados en los siguientes ejemplos. Así, la hidroxioxima también puede ser una cetoxima. Asimismo, la molécula puede ser una β -hidroxioxima o una α -hidroxioxima. Se fabrican hidroxioximas comerciales, por ejemplo, con las marcas Acorga® (Cytac Industries), LIX® (Cognis Corporation) y Chemorex® (Longlight International Limited).

10 Se disuelve el reactivo de extracción activo en una disolución de extracción en un disolvente hidrocarbonado adecuado. Hay gran número de esta clase de disolventes hidrocarbonados no solubles en agua usados en extracción de metales. Incluyen hidrocarburos tanto alifáticos como aromáticos y sus mezclas. El punto de inflamación de los disolventes está típicamente por encima de 70 °C. Los disolventes comerciales están disponibles, por ejemplo, con las siguientes marcas registradas: Exxsol (Exxon Mobil Chemicals), NESSOL LIAV (Neste Oil), ORFOM (Chevron Phillips Chemical Company), Sasol Wax SSX (Sasol) y Shellsol (Shell Chemicals).

15 Según la invención, tratar la disolución de extracción después de la fase de reacción en una fase de adsorción es esencial para eliminar las impurezas de tensioactivo que afecten a la sedimentación de las fases. Aunque se usó bentonita en los siguientes ejemplos como adsorbente, alternativamente podía usarse algún otro mineral de arcilla finamente molido o diatomea para este fin. Claramente, además de estos, también podían ser relevantes otros materiales a base de silicatos de aluminio, óxidos de metal, óxidos de no metal, carbono activado, adsorbentes poliméricos o intercambiadores de iones poliméricos. Aunque se usó un adsorbente molido en los ejemplos, la forma o el tamaño del material no es crucial y el adsorbente puede ser un polvo o estar en forma esférica o de fibra.

Ejemplos

Ejemplo 1

25 Se realizó en el laboratorio un ensayo para regenerar un reactivo de extracción que se había degradado químicamente en las condiciones del procedimiento. La concentración de reactivo original había sido un 36 % en volumen de reactivo de extracción, del cual el componente activo era 5-nonilsalicilaldoxima diluida en un disolvente hidrocarbonado alifático comercial. La disolución orgánica también contenía diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,2-pentanodiol, que actuaba como agente modificador. Como resultado de la degradación, la 5-nonilsalicilaldoxima había reaccionado al correspondiente aldehído, es decir, 5-nonilsalicilaldehído, que podía analizarse de manera cuantitativa mediante análisis por cromatografía de gases. La identificación de los picos de la cromatografía de gases se hizo mediante un espectrómetro de masas. También se observó el cambio en la composición química de la disolución de extracción en la reducción de la capacidad de carga del cobre desde un valor de 27 g/l a un valor de 17 g/l y el crecimiento de la viscosidad desde un valor de 10.5 mPa·s a un valor de 13.7 mPa·s (25 °C).

35 Primero se extrajo cobre y otros metales de la disolución de extracción degradada descrita anteriormente con ácido sulfúrico. Se transfirieron 500 ml de esta disolución a un reactor de vidrio termostatzado de 1000 ml. Se usaron 250 ml de disolución acuosa para tratamiento de hidroxilamina, en el que se habían lixiviado 29.6 g de sulfato de hidroxilamina, que teóricamente era aproximadamente dos veces la suma de la cantidad de aldehído contenida en la disolución de extracción. Se elevó el pH de la fase acuosa a un valor de 7.5 usando Na_2CO_3 y se dejó que se diera la reacción durante 90 minutos a una temperatura de 40 °C mientras se mezclaba la dispersión con un miembro de mezcla de 6 hojas que tenía un diámetro de 5.0 cm y una velocidad de mezcla de 520 rpm.

40 Después de la reacción, se eliminó la fase acuosa y se mezcló bentonita de calcio activada con ácido aproximadamente al 1 % en peso de Tonsil® Optimum 210 FF (Süd-Chemie AG) con una superficie específica de aproximadamente 200 m²/g en la fase orgánica. Después de una fase de adsorción que duró aproximadamente 30 minutos, se separó la bentonita de la disolución por filtración.

45 Se analizó por cromatografía de gases la fase de extracción tratada y se observó que faltaban los picos de 5-nonilsalicilaldehído en el cromatograma de gases y, en consecuencia, habían aumentado los picos de 5-nonilsalicilaldoxima. Según el análisis, el tratamiento no afectaba a la concentración de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,2-pentanodiol en la disolución de extracción de ningún modo.

50 Se midió la capacidad de carga de cobre de la disolución de extracción tratada y se observó que había vuelto a un valor de 27 g/l. Después de esto, se realizaron ensayos de tiempo de sedimentación a temperatura ambiente siguiendo las instrucciones en «Standard Methods of Test» de Acorga. Se realizaron los ensayos en condiciones de extracción de cobre de manera que la concentración de cobre de la fase acuosa fuera 6.0 g/l y el pH 2.0. En todos los ensayos la fase orgánica fue continua. Se realizó el ensayo de referencia con un reactivo de extracción no usado que tenía una concentración de un 27 % en volumen y donde la concentración de hidroxioxima activa y la capacidad de carga de cobre eran iguales a las del reactivo que se degradó en el procedimiento. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

Disolución	Tiempo(s) de sedimentación
Disolución de extracción degradada en el procedimiento	498
Disolución del procedimiento, tratada en la	
fase de reacción solo	756
fase de adsorción solo	71
fases tanto de reacción como de adsorción	34
Disolución de extracción no usada	37

5 El ejemplo 1 muestra que, con el método según la invención, se restaura el poder de unión al cobre de un reactivo de hidroxioxima a su nivel original. Además, los ensayos de sedimentación indican que no es suficiente una fase de reacción sola y es esencial una fase de adsorción para restaurar el índice de sedimentación al original.

Ejemplo 2

10 Se trató por lotes una disolución de extracción degradada en el procedimiento de extracción, en la que el componente activo del agente de extracción fue 5-nonilsalicilaldoxima, según el ejemplo 1, en un tanque de mezcla con un volumen de 10 m³. Las condiciones de reacción fueron como en el ejemplo 1 aparte de que la temperatura fue de 55 °C. Se llevó a cabo la fase de adsorción en una operación continua en la sección de adsorción según el principio de la figura 3 de manera que el tiempo de residencia de la disolución de extracción en el tanque de mezcla fuera 45 min y la proporción de bentonita en la suspensión fuera un 1 % en peso.

Se midió la viscosidad dinámica de la disolución de extracción eliminada del tanque de sedimentación como rebose y se obtuvo un valor de 6.56 mPa·s (30.1 °C), mientras que antes del tratamiento era 7.94 mPa·s.

15 Se estudió la funcionalidad de la disolución de extracción purificada en el uso a largo plazo en un aparato piloto, que consistió en una bomba DOP® (descrita en la patente de EE. UU. 5,662,871), dos mezcladores en espiral de 275 l conectados en serie y un sedimentador de 2.56 m³ (profundidad de la disolución 1.6 m, anchura 0.4 m y longitud 4.0 m). El flujo máximo del aparato fue aproximadamente de 35 m³/h, que permitió una carga del sedimentador (es decir, caudal en el sedimentador en relación con la superficie específica del sedimentador) de 22 m³·m⁻²·h⁻¹. Se realizaron los ensayos durante 5 días con disolución de extracción tanto tratada como no tratada. Se usó la misma disolución de sulfato de cobre de manera continua como la fase acuosa.

25 Se valoró la separación de las fases midiendo el volumen de la capa de dispersión en el sedimentador a diferentes caudales volumétricos y continuidades de fase. Adicionalmente, se determinó el transporte A/O del rebose de fase orgánica y, en consecuencia, el transporte O/A del rebose acuoso. La tabla 2 presenta como ejemplo los resultados cuando la relación O/A fue 1 y cuando la fase continua era acuosa. Los resultados muestran que la disolución de extracción tratada sedimentaba mucho más eficazmente que la disolución del procedimiento original usada como referencia. La posibilidad de carga del equipo de extracción conduce más a mayor capacidad de producción. También proporciona buenos fundamentos por el hecho de que se justifica económicamente el tratamiento de la disolución de extracción con el método según la invención.

30

Tabla 2

Carga del sedimentador ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	Volumen de dispersión (m^3)	de	A/O (ppm)	O/A (ppm)
Disolución no tratada				
5.8	0.21		2500	3
7.09	0.41		5000	7.3
7.49	0.58		1100	2
8.63	0.54		3200	2
9.64	0.96		3900	n. a
Disolución tratada				
11.8	0.36		500	n. a.
12.9	0.42		150	n. a.
16.30	0.52		2300	n. a.
17.19	0.61		15 000	5.1

Ejemplo 3

5 Se llevó a cabo una serie de ensayos para regenerar disolución de extracción por el método según la invención en el mismo reactor de laboratorio que en el ejemplo 1. La disolución del procedimiento tratada también fue la misma que en el ejemplo 1.

10 En las series de ensayo, se investigó primero la significancia de la mezcla en el progreso de la reacción de la hidroxilamina. Las otras condiciones fueron como en el ejemplo 1. Se valoraron las reacciones por análisis de la concentración de 5-nonilsalicilaldehído de muestras tomadas de la mezcla de reacción en diferentes instantes en dos ensayos diferentes a diferentes velocidades de mezcla mediante cromatografía de gases. Se calculó la conversión de la reacción de reoximación sobre la base de los análisis. Los resultados en la figura 4 muestran que puede aumentarse la velocidad de la reacción por mezcla eficaz.

15 La significancia de la concentración de sulfato de hidroxilamina es evidente a partir de los resultados de los ensayos en la figura 5. La concentración más alta de 2.25 mol/l es 370 g/l, en otras palabras, es equivalente a una disolución saturada. En otros aspectos, las condiciones corresponden a las del ejemplo 1, excepto que la velocidad de mezcla fue 600 rpm.

20 Además, se realizaron dos ensayos usando sulfato de hidroxilamina con una concentración de 2.25 mol/l. En uno de los ensayos se elevó el pH con Na_2CO_3 a un valor de 7.8 antes de que se iniciara la reacción, de manera que la reoximación transcurrió hasta el final en aproximadamente 20 minutos. En el otro ensayo, no se realizó control del pH en absoluto, así que la reacción fue extremadamente lenta y la conversión fue solo 0.63 después de 3 días. Los resultados se muestran en la figura 6.

Los resultados del ensayo de este ejemplo indican que las condiciones del ensayo tienen un efecto concluyente sobre la rapidez de reacción.

25 Los ejemplos muestran que los tiempos de reacción son significativamente más cortos que en publicaciones de patente previas relacionadas con la reoximación, que es un resultado de mezcla eficaz junto con control del pH.

30 Aunque el tratamiento de la fase orgánica en los ejemplos anteriores con disolución de hidroxilamina y purificación por adsorción que tienen lugar en relación con ella se describe solo usando una mezcla de reactivo de hidroxioxima comercial usada en extracción de cobre, está claro, sin embargo, que el método y el equipo son aplicables a todos los reactivos a base de hidroxioxima. Asimismo, el uso final de los reactivos no está restringido a la extracción de cobre; la aplicación puede ser cualquier metal o metaloide, tal como, por ejemplo, níquel, paladio o germanio. Además, la hidroxioxima puede estar en una mezcla de reactivos, en la que el fin de la hidroxioxima es afectar a la cinética o al

equilibrio de la extracción.

Ejemplo 4

5 La fase de reoximación se llevó a cabo en modo de flujo continuo en un equipo de tipo mezclador-sedimentador de laboratorio que consistía en un primer mezclador de 500 ml, un segundo mezclador de 2300 ml que fue seguido por un sedimentador de 3400 ml. La fase de extracción superior fue auténtico agente de extracción degradado de un procedimiento industrial. La fase de extracción y el diluyente fueron como en el ejemplo 1.

El caudal orgánico fue de 170 ml/min mientras que la fase acuosa circuló a un caudal de 100 ml/min. Las existencias de fase acuosa fueron 4.5 l y la concentración de sulfato de hidroxilamina inicial fue 1.28 mol/l.

10 Se tomaron muestras de la fase orgánica del canal del sedimentador y se analizó su contenido en aldehído por cromatografía de gases. En consecuencia, se tomaron muestras de fase acuosa del tanque de circulación para la fase acuosa entre el sedimentador y el primer mezclador y se analizó el contenido de hidroxilamina de las muestras por valoración ácido-base.

15 Los resultados basados en muestras recogidas durante un experimento de 130 min de duración se muestran en la figura 7. Demuestra que puede llevarse a cabo con éxito la reoximación como una operación continua. Se obtiene un estado estacionario después de aproximadamente 10 min cuando se ha reoximado prácticamente todo el agente de extracción degradado (es decir, la forma de aldehído). Puede valorarse la reacción también por el consumo de hidroxilamina (HAS) como se muestra en la figura.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar una disolución de extracción orgánica usada en extracción líquido-líquido, donde el reactivo de extracción de la disolución es a base de hidroxioxima y donde se han cambiado las propiedades de extracción de metales de dicha disolución, químicamente, en las condiciones del procedimiento, **caracterizado por que el** tratamiento de la disolución de extracción para restaurar las propiedades físicas y de extracción de metales de la disolución de extracción al nivel original tiene lugar en dos fases, de las cuales la primera fase es una fase de reacción en la que la disolución de extracción se pone en contacto con una disolución acuosa de hidroxilamina o un compuesto de la misma, por lo cual se reoximan los aldehídos y/o cetonas formados en la disolución en las condiciones del procedimiento, después de lo cual se separan las disoluciones y se trata la disolución de extracción en una segunda fase o fase de purificación por adsorción, en la que se pone en contacto la disolución de extracción con algún material de adsorción en forma sólida, mediante el cual se purifica la disolución de extracción de compuestos de las sustancias perjudiciales generadas en las reacciones de reoximación.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que el material de adsorción en forma sólida es al menos uno de los siguientes: bentonita, diatomea, silicato de aluminio, óxido de metal, óxido de no metal, carbono activado, adsorbente polimérico y resina polimérica de intercambio iónico.
3. Un método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el compuesto de hidroxilamina es al menos uno de los siguientes: sulfato de hidroxilamina, haluro de hidroxilamina, fosfato de hidroxilamina o ácido hidroxilaminosulfónico.
4. Un método según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por que la cantidad de hidroxilamina o la cantidad de hidroxilamina de su compuesto usada en la fase de reacción es al menos el equivalente de la cantidad total de aldehído y/o cetona formada en la disolución de extracción.
5. Un método según la reivindicación 1 o 3, caracterizado por que el pH de la disolución que contiene hidroxilamina que se tiene que valorar en la fase de reacción se regula en la región de 1 a 10.
6. Un método según la reivindicación 1 o 3, caracterizado por que el pH de la disolución que contiene hidroxilamina que se tiene que valorar en la fase de reacción se regula en la región de 4 a 9.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 o 5-6, caracterizado por que se usa al menos uno de los siguientes para control del pH: hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, carbonato de metal alcalino, carbonato de metal alcalinotérreo, amoníaco y ácido mineral.
8. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la disolución de extracción está compuesta por un reactivo de extracción y un disolvente hidrocarbonado, por el cual el componente activo que se une a metal del reactivo de extracción es un derivado de hidroxioxima, cuyo grupo oxima es una estructura de aldoxima o cetoxima.
9. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la disolución de extracción está compuesta por un reactivo de extracción y un disolvente hidrocarbonado, además de lo cual hay un agente modificador orgánico en la disolución de extracción que pertenece a al menos uno de los grupos: alcohol, fenol, éster, diéster, éter, diéter, cetona, amida o nitrilo.
10. Un método según la reivindicación 1 o 3, caracterizado por que se recicla la disolución acuosa que contiene hidroxilamina para usar la hidroxilamina o su compuesto con eficacia.
11. Un método según la reivindicación 1 o 10, caracterizado por que se recupera la hidroxilamina de la disolución acuosa que contiene hidroxilamina mediante una resina de intercambio catiónico.
12. Un método según la reivindicación 1 o 3, caracterizado por que se valora la concentración de disolución acuosa que contiene hidroxilamina por valoración ácido-base.
13. Un método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la cantidad de material de adsorción es de 0.01 % en peso a 10 % en peso.
14. Un método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la cantidad de material de adsorción es de 0.5 % en peso a 3 % en peso.
15. Un método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se separa el material de adsorción de la disolución de extracción por sedimentación, filtración o centrifugación.
16. Un método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se alimenta el material de adsorción en la fase de adsorción en forma molida.
17. Un método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se alimenta el material de adsorción en la fase de adsorción como polvo, esferas o filamentos.

18. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la fase de reacción y la fase de adsorción tienen lugar como una operación por lotes.
19. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la fase de reacción y la fase de adsorción tienen lugar como una operación continua.
- 5 20. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la fase de reacción tiene lugar como una operación por lotes, pero la fase de adsorción como una operación continua.
21. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la fase de reacción tiene lugar como una operación continua, pero la fase de adsorción como una operación por lotes.

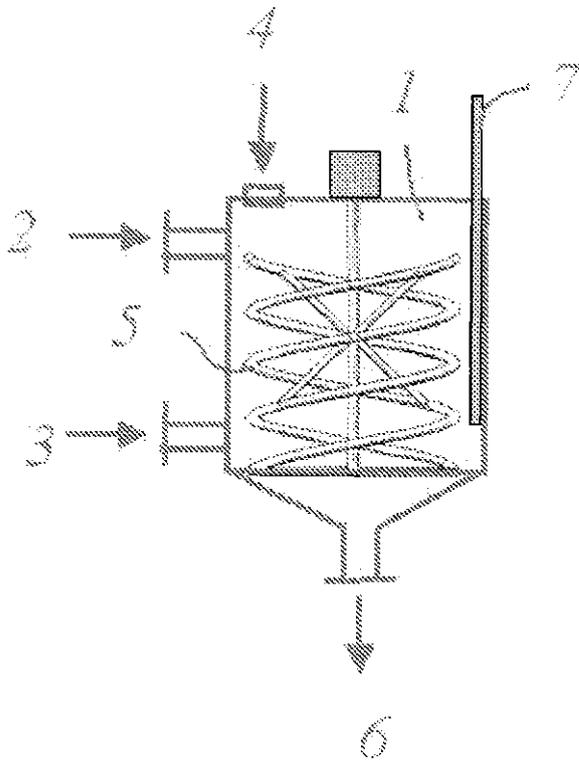


FIG. 1

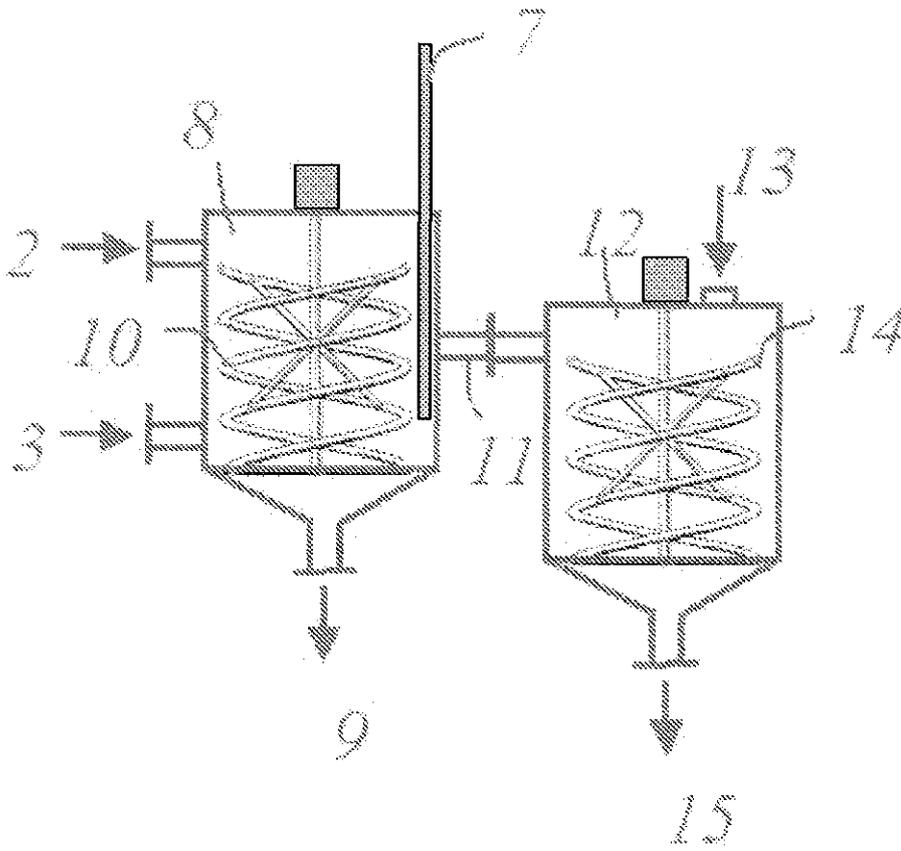


FIG. 2

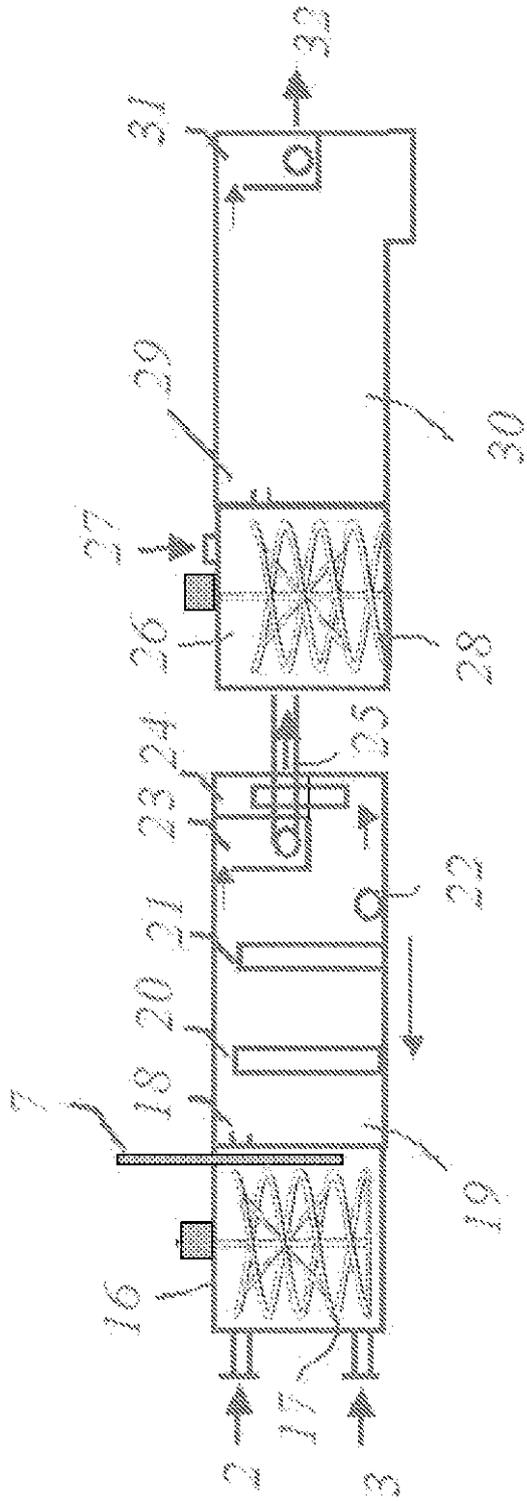


FIG. 3

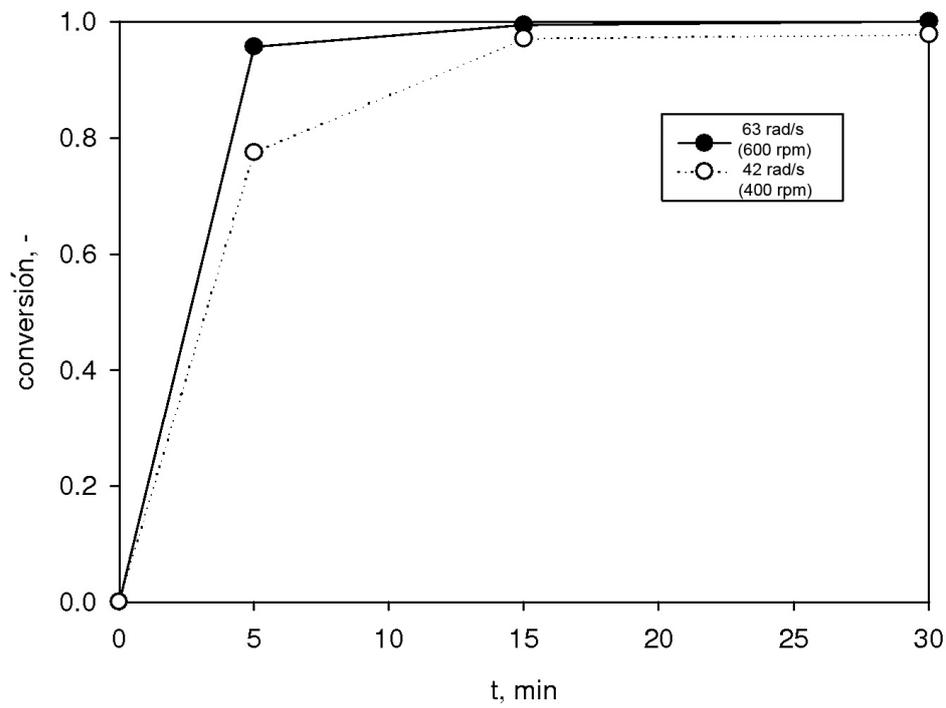


FIG. 4

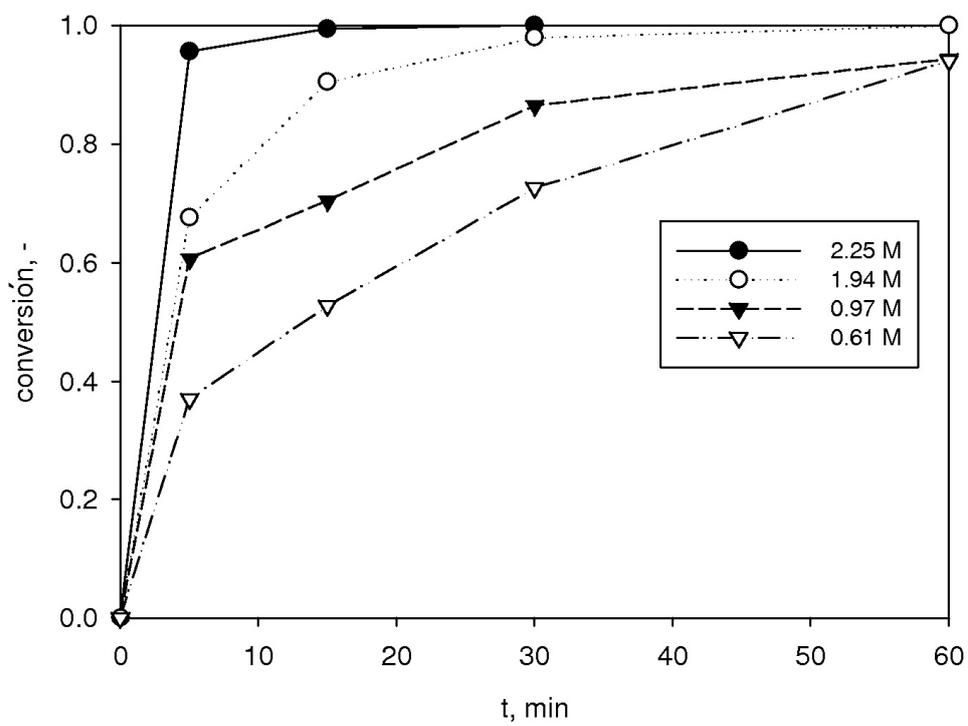


FIG. 5

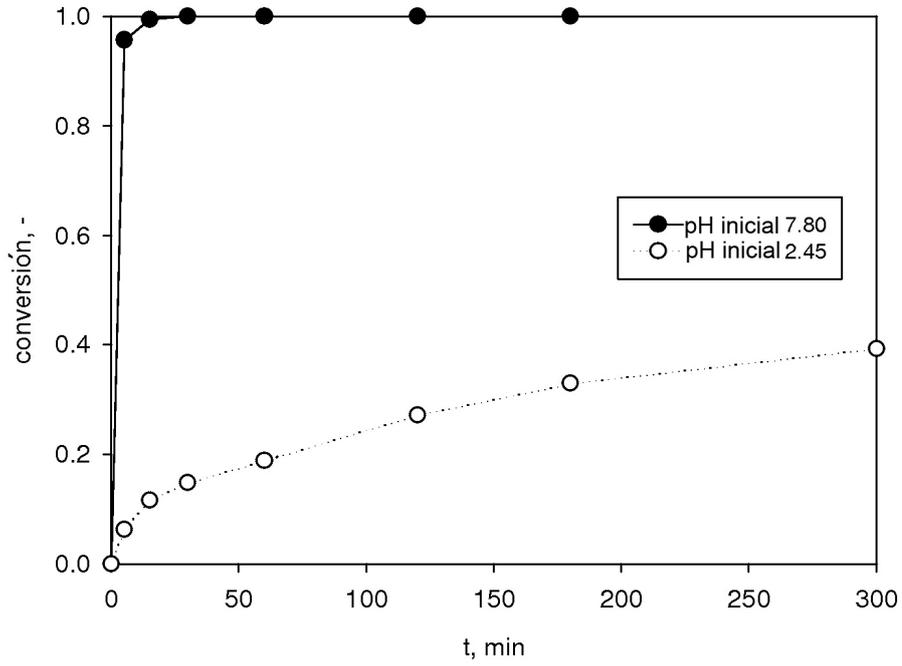


FIG. 6

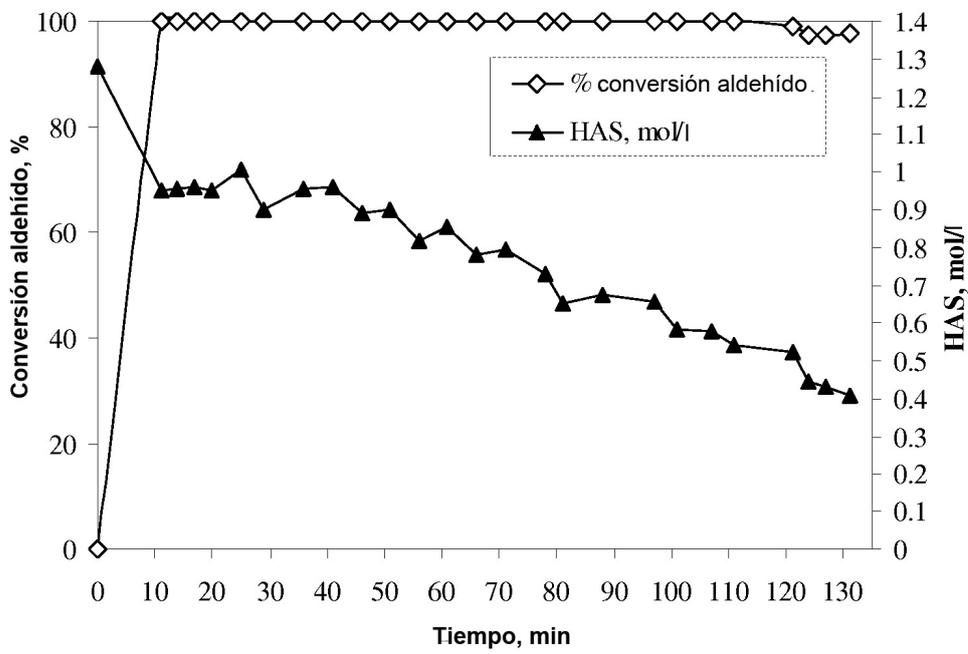


FIG.7