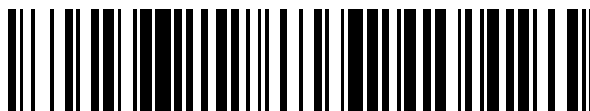


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 373**

51 Int. Cl.:

C22B 3/26 (2006.01)

C22B 3/02 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2014 PCT/FI2014/050863**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15071546**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2014 E 14805961 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3068912**

54 Título: **Método para la recuperación de cobalto y cobre**

30 Prioridad:

15.11.2013 FI 20136129

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

28.11.2019

73 Titular/es:

**OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)
Rauhanpuisto 9
02230 Espoo**

72 Inventor/es:

LAITALA, HANNU

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 733 373 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 para la recuperación de cobalto y cobre

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para la recuperación de cobalto y cobre a partir de materiales de partida que comprenden los mismos. Más en particular, la presente invención se refiere a un método para la recuperación de cobalto y cobre usando un agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico.

10

Base de la invención

Actualmente se conoce cómo recuperar cobalto y cobre de mineral molido en un proceso que comprende un paso de lixiviación, paso de separación sólido-líquido, un paso de alta extracción de cobre, primero y segundo pasos de precipitación de hierro/aluminio, cada uno seguido por un paso de separación sólido-líquido, paso de baja extracción de cobre y finalmente un paso de extracción de cobalto. Sin embargo, esta configuración de proceso tiene algunas desventajas, comparada con la presente invención. Ante todo, se requieren dos unidades de extracción separadas para recuperar cobre, lo cual da como resultado un mayor número de unidades de proceso requeridas, y así mayor inversión y costes de operación del proceso. El hierro y aluminio contenidos en la solución son retirados en dos etapas también, incurriendo también de ese modo en una configuración de proceso más compleja y mayor inversión y costes de operación. Los tratamientos múltiples de precipitados residuales, residuos de lixiviación y precipitado de hierro/aluminio aumentan la cantidad de agua requerida en el proceso y también aumentan el número y cantidad de circulación de solvente en el proceso, diluyendo así las corrientes principales de proceso. Los bucles de circulación en el proceso son también muy complejos y por ello la operación y control del proceso son más demandantes y requieren de ingenieros y personal operativo altamente educados.

La solicitud de documento de EEUU US 2008/0245734 divulga un proceso para la separación de uno o más iones metálicos, formando un primer grupo de iones metálicos tales como cobre, zinc e iones férricos, de uno o más otros iones metálicos formando un segundo grupo de iones metálicos tales como cobalto y níquel, que comprende: puesta en contacto de una solución acuosa que comprende dichos primer y segundo grupos de iones metálicos con una solución orgánica que comprende un ácido fosfínico y una hidroxioxima para extraer uno de dichos grupos de iones metálicos dentro de la fase orgánica, y separación de las fases orgánica y acuosa. La solicitud de documento de EEUU se refiere a una nueva mezcla sinérgica de solventes de extracción. La mezcla de solventes de extracción comprende una combinación de ácido fosfínico y sinérgica de hidroxioxima. Un paso sinérgico de extracción con solventes usando esta mezcla efectúa la extracción de una gran proporción del cobre, zinc e hierro férrico en una fase orgánica (en la extensión en que estos elementos están presentes), con una gran proporción del cobalto y níquel siendo rechazados a la fase acuosa. El método no se refiere a la recuperación de cobre, dado que el cobre es considerado una impureza en el documento de EEUU 2008/0245734. Además, en el método de la solicitud de documento de EEUU, el cobre es extraído dentro de la fase orgánica, es decir la solución que comprende ácido fosfínico y hidroxioxima, mientras el cobalto permanece en la fase acuosa.

El documento de EEUU US 6171564 B1 se refiere a un proceso para la extracción de metales a partir de un mineral o concentrado que contiene níquel y/o cobalto y otros metales.

45 Banza et al (Hydrometallurgy 67(2002) 63-69) divulgan la recuperación de metales base de escoria de horno de fundición de cobre, mediante lixiviación oxidante y extracción con solvente.

Breve descripción de la invención

50 Así, un objeto de la presente invención es suministrar un método para la recuperación de cobre y cobalto, extrayéndolos como productos separados a partir de una solución que los contiene. Más precisamente, un objeto de la presente invención es suministrar un método para la recuperación de cobre y cobalto desde un material de partida, tal como mineral o concentrado que los contiene, proceso que utiliza la recuperación de cobre y cobalto a partir de una solución, por extracción. Los objetivos de la invención son logrados mediante un método que se caracteriza por lo que es establecido en la reivindicación independiente. En las reivindicaciones dependientes se divulgan las realizaciones preferidas de la invención.

La invención se basa en la idea de extraer cobre y cobalto de una solución que los contiene, en el que la solución es puesta en contacto con un agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico. Estos compuestos del agente de extracción no tienen un efecto cruzado mutuo, así la extracción de la presente invención no es una extracción sinérgica. Se halló sorprendentemente que cuando el agente de extracción comprende hidroxioxima y ácido fosfínico, el cobre es completamente extraído dentro de la hidroxioxima. Además, se encontró que el cobalto

60

era extraído dentro del ácido fosfínico del agente de extracción. Así, ambos metales que se deseaba recuperar, eran extraídos dentro de la fase orgánica y las sustancias o metales cuya recuperación posterior no se deseaba permanecían en la fase acuosa en el paso de extracción. En el método de la presente invención, la extracción de cobre y cobalto es hecha en un paso individual, típicamente usando un dispositivo, es decir no se requiere otro paso separado de extracción de cobre. Una ventaja adicional en el método de extracción de la presente invención es que todo el cobre es extraído dentro de la hidroxioxima del agente de extracción, y el ácido fosfínico del agente de extracción extrae sólo cobalto. Esto habilita el arrastre selectivo del cobalto contenido en el agente de extracción, dentro de un electrolito para ser dirigido a la obtención eléctrica de cobalto y después de ello el arrastre selectivo de cobre contenido en el agente de extracción, dentro de un electrolito para ser dirigido a la obtención eléctrica de cobre. El cobalto extraído dentro del agente de extracción de la presente invención puede ser arrastrado del agente de extracción usando un pH mayor y después de ello el cobre puede ser arrastrado del agente de extracción usando un pH menor.

La presente invención se refiere a un método para recuperar cobre y cobalto desde un material de partida, tal como mineral o concentrado, utilizando la extracción descrita anteriormente. La presente invención es especialmente adecuada para materiales de partida en los que la proporción en masa de Ni:Co es menor a 1, es decir en materiales de partida, que contienen menos níquel que cobalto. Típicamente, el método comprende los pasos de lixiviación de cobre y cobalto del material de partida, retirando opcionalmente los sólidos de la solución para lixiviar, extrayendo y recuperando la parte principal del cobre desde la solución dentro de la corriente principal de producto de cobre, precipitando hierro y aluminio, así como algo del cobre y cobalto remanentes en la solución, separando y opcionalmente reciclando el precipitado formado hacia el paso de lixiviación y extrayendo el cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre con el agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico y luego de ello arrastrando cobalto y cobre separadamente de la hidroxioxima y ácido fosfínico fase dentro de las respectivas soluciones de electrolito.

Un arreglo de proceso para recuperar cobalto y cobre utilizando extracción comprende una unidad de lixiviación adaptada para la lixiviación del material de partida en una solución para lixiviar, para obtener una pasta líquida de lixiviación que comprende cobre, cobalto, hierro y aluminio, opcionalmente una primera unidad de separación sólido-líquido adaptada para separar un residuo sólido de lixiviación de la fase líquida de la pasta líquida de lixiviación, después de ello una primera unidad de extracción adaptada para extraer una primera parte de cobre de la fase líquida para obtener una corriente principal de cobre y una fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y una segunda parte de cobre, una unidad de precipitación adaptada para precipitar de la fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y la segunda parte de cobre mediante puesta en contacto con un agente de precipitación, típicamente carbonato de calcio y/o hidróxido de calcio, hierro, aluminio y parte de cobre y cobalto presentes en la fase líquida, para obtener una pasta líquida que comprende un precipitado, una segunda unidad de separación sólido-líquido adaptada para separar el precipitado para obtener precipitado sólido y una solución que comprende el cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre, y opcionalmente equipo de reciclaje para reciclar el precipitado separado hasta la unidad a) de lixiviación, una segunda unidad de extracción adaptada para extraer el cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre de la solución que los comprende, en el que la solución es puesta en contacto con un agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico para obtener una solución acuosa y una solución orgánica, en cuya solución orgánica se extrae el cobre dentro de hidroxioxima y el cobalto es extraído dentro de ácido fosfínico, y una unidad de arrastre adaptada para arrastrar cobalto de la solución orgánica dentro de la solución de electrolito de cobalto, y una unidad de arrastre adaptada para arrastrar cobre de la solución orgánica dentro de la solución de electrolito de cobre.

Una ventaja del método de la invención es que no se requiere un segundo paso separado de extracción de cobre. Esto es logrado usando agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico, típicamente en el pH de por lo menos 2, más típicamente en un pH de por lo menos 3.0 e incluso más típicamente en un pH de por lo menos 6.5 o mayor y extrayendo de ese modo cobalto y cobre en un paso individual, dentro de una fase orgánica formada por los agentes de extracción.

Una ventaja adicional lograda por la presente invención es que es posible retirar hierro y aluminio remanentes en la solución después de lixiviación y realizar separación sólido-líquido en un paso individual y así se reduce el número y tamaño de equipo necesario para la precipitación y por ello se reducen la inversión y costes operativos del proceso. Esto es logrado reciclando el precipitado formado, que comprende compuestos de hierro y aluminio, así como compuestos coprecipitados de cobre y cobalto, al paso de lixiviación.

Una ventaja todavía adicional de la presente invención es que sólo una corriente de residuo de lixiviación, es decir residuo sólido, es conducida fuera del proceso. La manipulación simple y eficiente de residuos sólidos, residuo de lixiviación y precipitado que comprende compuestos de hierro y aluminio, reduce la cantidad de agua necesaria en el proceso así como la cantidad de agua que se requiere reciclar, porque no se requiere exceso de lavado y/o dilución.

El método y arreglo de proceso de la presente invención dan como resultado una construcción simple de la planta, en la que pueden evitarse bucles innecesarios de reciclaje, y así la operación de la planta es más fácil y menos costosa.

5 Breve descripción de los dibujos

A continuación se describirá en mayor detalle la invención, por medio de realizaciones preferidas con referencia a los dibujos anexos en los cuales

10 la figura 1 es un ejemplo de realización del proceso de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se refiere a un método en el que cobre y cobalto son extraídos de una solución que los comprende, en el que la solución es puesta en contacto con un agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico para obtener una solución orgánica, en el que el cobre es extraído dentro de hidroxioxima y el cobalto es extraído dentro de ácido fosfínico. Más precisamente, la presente invención se refiere a un método para la recuperación de cobre y cobalto desde un material de partida que los contiene, en el que el método comprende

20 a) lixiviación en un paso de lixiviación del material de partida en una solución para lixiviar, para obtener una pasta líquida de lixiviación que comprende cobre, cobalto, hierro y aluminio,

25 b) opcionalmente sometimiento de la pasta líquida de lixiviación a un primer paso de separación sólido-líquido para separar un residuo sólido de lixiviación de una fase líquida,

c) extracción en un primer paso de extracción de una primera parte de cobre de la fase líquida para obtener una corriente principal de cobre y una fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y una segunda parte de cobre,

30 d) puesta en contacto en un paso de precipitación de la fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y la segunda parte de cobre con agente de precipitación, típicamente carbonato de calcio y/o hidróxido de calcio, para precipitar hierro, aluminio, cobalto y la segunda parte de cobre presentes en la fase líquida para obtener una pasta líquida que comprende precipitado,

35 e) sometimiento de la pasta líquida que comprende el precipitado a un segundo paso de separación sólido-líquido para separar el precipitado, para obtener precipitado sólido y una solución que comprende el cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre, y opcionalmente reciclaje el precipitado separado, hasta el paso a) de lixiviación,

40 f) extracción en un segundo paso de extracción del cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre desde la solución que los comprende, en la que la solución es puesta en contacto con un agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico para obtener una solución acuosa y una solución orgánica, solución orgánica en la cual se extrae cobre dentro de hidroxioxima y se extrae cobalto dentro de ácido fosfínico,

45 g) arrastre de cobalto desde la solución orgánica dentro de solución de electrolito de cobalto, y

h) arrastre de cobre desde la solución orgánica dentro de solución de electrolito de cobre.

50 Los materiales de partida que van a ser alimentados al paso de lixiviación son típicamente mineral molido y/o concentrado desde los cuales se desea recuperar cobre y cobalto. Típicamente, el material de partida es material que comprende compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxidos, carbonatos, sulfatos y sulfuros de cobre y cobalto y cualquier mezcla de ellos. Típicamente, en el material de partida, la proporción de masa de Ni:Co es inferior a 1, es decir los materiales de partida contienen menos níquel que cobalto.

55 El paso de lixiviación es ejecutado para la lixiviación de cobre y cobalto y la lixiviación es típicamente una lixiviación atmosférica ejecutada bajo condiciones oxidantes, obtenida usando ácido sulfúrico y gas que contiene oxígeno. Otra opción usada típicamente es ejecutar la lixiviación en condiciones oxidantes y reductoras. Las condiciones reductoras son obtenidas usando cualquier agente reductor fácilmente obtenible, tal como SO₂. El paso de lixiviación comprende típicamente por lo menos dos etapas de lixiviación. Típicamente, la lixiviación es ejecutada en una pluralidad de reactores, por ejemplo en una serie de reactores que comprende 2 a 7 reactores. Típicamente, en la primera etapa del paso de lixiviación, el cobre es lixiviado bajo condiciones oxidantes usando ácido sulfúrico. Típicamente el cobalto es lixiviado en una etapa subsiguiente del paso de lixiviación, bajo condiciones reductoras. Típicamente, también otros metales, tales como hierro y aluminio son lixiviados en el paso de lixiviación.

Desde el paso de lixiviación, la pasta líquida obtenida es dirigida típicamente a una primera separación sólido-líquido, en la que el residuo sólido de lixiviación es separado de la fase líquida. Típicamente, el residuo lixiviado comprende compuestos de hierro y aluminio, tales como FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y/o residuos no disueltos de compuestos de Fe y /o Al. En el presente método, el residuo de lixiviación puede comprender también compuestos de hierro y aluminio debido al reciclaje opcional del precipitado hasta el paso de lixiviación. Típicamente, la primera separación sólido-líquido es ejecutada por un decantador. El residuo de lixiviación separado puede ser lavado y depositado en un área de relleno sanitario.

La fase líquida obtenida de la primera separación sólido-líquido es dirigida a un primer paso de extracción, en el que la fase líquida es puesta en contacto con hidroxioxima para extraer una primera parte de cobre contenida en la fase líquida. Esta extracción de cobre es ejecutada de una manera normal conocida en la técnica, para extraer cobre. En el primer paso de extracción se produce la corriente principal de cobre que va a ser dirigida a la obtención eléctrica. Típicamente, la parte principal de la cantidad total de cobre, es decir 60 - 95%, más típicamente aproximadamente 90% es extraída en el primer paso de extracción. El cobre extraído hacia la hidroxioxima en el primer paso de extracción puede ser arrastrado a una solución de electrolito de cobre que va a ser dirigida a la obtención eléctrica de cobre, para la recuperación de cobre. Típicamente 90% del producto refinado, es decir la fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y una segunda parte de cobre obtenida de la primera extracción de cobre retorna para ser reciclada en el paso de lixiviación, en el que el ácido producido en la extracción es usado para la lixiviación.

El resto, típicamente aproximadamente 10% del producto refinado, es decir la fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y una segunda parte de cobre es dirigido a un paso de precipitación, en el que la fase líquida es puesta en contacto con agente de precipitación, típicamente carbonato de calcio y/o hidróxido de calcio, para obtener una pasta líquida que comprende compuestos precipitados de hierro, aluminio, cobre y cobalto. El precipitado es típicamente un precipitado mixto de hematita/goetita. El hierro es precipitado típicamente como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y/o FeOOH . El aluminio es precipitado típicamente como los correspondientes compuestos de aluminio, es decir $\text{Al}(\text{OH})_3$ y/o AlOOH . La pasta líquida también comprende compuestos básicos de cobre y cobalto los cuales coprecipitan con los compuestos de hierro y aluminio. Típicamente la cantidad de compuestos coprecipitados de cobre y cobalto es inferior a 10% del cobre y cobalto contenidos en la solución. Típicamente, los compuestos de cobre y cobalto son por ejemplo $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, $\text{CO}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$.

La pasta líquida que comprende precipitado que comprende compuestos de hierro y aluminio y compuestos coprecipitados de cobre y cobalto es enviada a un segundo paso de separación sólido-líquido, para separar el precipitado, para obtener precipitado sólido que comprende compuestos de hierro, aluminio, cobre y cobalto y una solución que contiene el cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre.

El precipitado que comprende compuestos de hierro y aluminio y compuestos coprecipitados de cobre y cobalto, obtenido en el paso de precipitación es reciclado hasta el paso de lixiviación, típicamente hasta la última cascada de reactor de lixiviación. Se ha hallado ahora sorprendentemente que mediante el reciclaje del precipitado hasta el último reactor en el paso de lixiviación, el cobre y cobalto contenidos en el precipitado son lixiviados pero los compuestos de hierro y aluminio permanecen en la forma sólida. Como se estableció anteriormente, algo del cobre y cobalto son precipitados como compuestos básicos junto con hierro y aluminio y cuando el precipitado es enviado a la lixiviación de cobalto, se disuelven los compuestos básicos de cobalto y cobre y al mismo tiempo reaccionan con el residuo ácido (H_2SO_4) que se origina de la lixiviación de cobre. Esto habilita una recuperación mejorada de cobalto y cobre del material de partida y sólo los materiales no deseados terminan en el relleno sanitario en el residuo de lixiviación.

La solución obtenida de la segunda separación sólido-líquido, es sometida a un segundo paso de extracción para extraer cobalto y la segunda parte de cobre de la solución, en el que la solución es puesta en contacto con un agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico para obtener una solución orgánica, en la que el cobre es extraído dentro de hidroxioxima y el cobalto es extraído dentro de ácido fosfínico y para obtener una fase acuosa. La fase acuosa comprende típicamente las impurezas metálicas remanentes, tales como Na y Ca. Estos dos compuestos, hidroxioxima y ácido fosfínico, del agente de extracción no tienen un efecto cruzado mutuo, significando que la extracción de cobre no interfiere con la extracción de cobalto. Se encontró sorprendentemente cuando el agente de extracción comprende hidroxioxima, tal como aldioxima o cetoxima o una mezcla de ellas en el pH del presente método, la segunda parte de cobre es completamente extraída. Típicamente el pH del agente de extracción es superior a 2.0, más típicamente el pH es superior a 3.0, incluso más típicamente el pH es superior a 6.5. Los ejemplos de intervalos típicos de pH usados están por ejemplo de 3.0 a 7.5, o incluso más típicamente de 6.5 a 7.5. También es posible usar intervalos de pH mayores a estos.

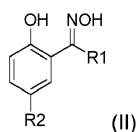
La solución sometida al segundo paso de extracción comprende típicamente 1 a 10 g/l de cobre y 0.1 a 10 g/l de cobalto. Normalmente en un proceso de extracción de cobalto, el contenido de cobre es muy bajo (tal como <10 mg/l) y no es posible la separación de cobre con un reactivo a base de fosfina. Con la presente invención el contenido de cobre del material de partida puede ser significativamente mayor y todavía es posible separar del cobalto con el método de la presente invención. Además, se encontró que el cobalto fue extraído dentro del ácido fosfínico del agente de extracción. En el método de la presente invención, la extracción de cobre y cobalto es realizada en un paso individual, típicamente usando un dispositivo, es decir no se requiere otro paso de extracción separada de cobre. El hecho de que la segunda parte de cobre sea extraída dentro de la hidroxioxima del agente de extracción y ácido fosfínico del agente de extracción extraiga sólo cobalto, habilita el arrastre selectivo del cobalto contenido en el agente de extracción dentro del electrolito de cobalto para que sea enviado a la obtención eléctrica de cobalto. Esto habilita también el arrastre selectivo de cobre dentro de electrolito de cobre, para que sea enviado a la obtención eléctrica de cobre.

El ácido fosfínico tiene una fórmula general R_2PO_2H , en la cual R representa un grupo orgánico. Los dos grupos orgánicos R, que pueden ser iguales o diferentes, pueden ser seleccionados de grupos alquilo, alquenoilo o alquinilo opcionalmente sustituidos, de cadena ramificada o recta o cíclicos. Típicamente los grupos orgánicos son bastante largos y tienen un mínimo de 4 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono. Preferiblemente los grupos orgánicos son grupos alquilo no sustituidos, de cadena ramificada o recta o cíclicos y pueden ser adecuadamente n-octilo, ciclooctilo, 2-etilhexilo o 2,4,4-trimetilpentilo.

El término alquilo indica alquilo de cadena recta, ramificada o mono- o policíclico, típicamente alquilo C_1 - C_{30} o cicloalquilo. El opcionalmente sustituido indica que el grupo puede o puede no estar sustituido con uno o más grupos seleccionados de entre un grupo consistente en alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, halo, haloalquilo, haloalquenoilo, haloalquinilo, haloarilo, hidroxilo, alcoxi, alquenoiloxi, ariloxi, benciloxi, haloalcoxi, haloalquenoiloxi, haloariloxi, nitro, nitroalquilo, nitroalquenoilo, nitroalquinilo, nitroarilo, nitroheterociclilo, amino, alquilamino, dialquilamino, alquenoilamino, alquinilamino, arilamino, diarilamino, bencilamino, dibencilamino, acilo, alquenoilacilo, alquinilacilo, arilacilo, acilamino, diacilamino, aciloxi, alquilsulfeniloxi, arilsulfeniloxi, heterociclilo, heterocicloxi, heterociclaminio, haloheterociclilo, alquilsulfenilo, arilsulfenilo, carboalcoxi, carboariloxi, mercapto, alquiltio, benciltio, aciltio o uno similar. Típicamente el ácido fosfínico usado en el método es ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico (por ejemplo CYANEX 272). Puede usarse también cualquier ácido fosfínico que tenga características de extracción similares a aquellas del ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico.

La hidroxioxima puede ser cualquier hidroxioxima disponible comercialmente. La hidroxioxima es un compuesto que contiene un grupo oxima y un grupo hidroxilo. Preferiblemente el grupo hidroxilo está en la posición α o β , más preferiblemente en la posición β respecto al grupo oxima. Típicamente la hidroxioxima en el método de la invención es hidroxioxima alifática o aromática, preferiblemente aromática. De manera adecuada, la hidroxioxima es una aldoxima o una cetoxima, o una mezcla de ellas.

De manera ventajosa, la hidroxioxima aromática de la presente invención tiene una fórmula (II)

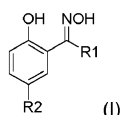


en la que R1 es H o alquilo C_{1-6} , preferiblemente H o CH_3 , y R2 es alquilo C_{7-15} .

Ejemplos de aldoximas adecuadas incluyen aldoximas aromáticas tales como 5-nonilsalicilaldoxima (por ejemplo Acorga M5640 o LIX860N), 5-dodecilsalicilaldoxima (por ejemplo LIX860). Ejemplos de cetoximas adecuadas incluyen cetoximas aromáticas tales como 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima (por ejemplo LIX84), 1-(5-nonil-2-hidroxifenil)(fenil)etan-1-ona oxima (por ejemplo LIX65N), (5-dodecil-2-hidroxifenil)(fenil)metanona oxima (LIX 65).

De acuerdo con una realización de la invención, el agente de extracción comprende ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico e hidroxioxima seleccionada del grupo consistente en aldoximas, cetoximas, y mezclas de ellas.

De acuerdo con una realización de la invención, el agente de extracción comprende ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico e hidroxioxima seleccionada del grupo consistente en hidroxioximas aromáticas de la fórmula (I)



en el que R1 es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, preferiblemente H, CH₃ o fenilo, y R2 es alquilo C₇₋₁₅, preferiblemente alquilo C₉₋₁₂.

5 De acuerdo con una realización adicional de la invención, el agente de extracción comprende ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico e hidroxioxima seleccionada del grupo consistente en 5-nonilsalicilaldoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima, 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima, 1-(5-nonil-2-hidroxifenil)(fenil)etan-1-ona oxima y (5-dodecil-2-hidroxifenil)(fenil)metanona oxima.

10 El contenido de hidroxioxima y ácido fosfínico del agente de extracción es determinado típicamente sobre la base del contenido de cobre y cobalto en el material que va a ser sometido a extracción. La extracción de cobalto y cobre es ejecutada típicamente en un pH de por lo menos por encima de 2, más típicamente en un pH de por lo menos por encima de 3.0 e incluso más típicamente en un pH de por lo menos 6.5. De acuerdo con una realización de la invención, el pH en el segundo paso de extracción es superior a 6.5. Ejemplos de intervalos típicos de pH usados
15 son por ejemplo de 3.0 a 7.5, o incluso más típicamente de 6.5 a 7.5. Es posible también usar intervalos de pH mayores a estos.

La temperatura en el método de extracción está típicamente en el intervalo de 20 a 60°C.

20 Mediante el control del valor de pH del agente de extracción y la temperatura del segundo paso de extracción en el método, es posible controlar la extracción de cobalto y cobre dentro del agente de extracción. El valor de pH del segundo paso de extracción es el parámetro de control más frecuentemente usado.

25 Después del segundo paso de extracción, el cobalto es típicamente arrastrado desde la solución orgánica dentro de una solución de electrolito de cobalto en un pH en el intervalo de 1.5 - 3.5. El cobre es típicamente arrastrado desde la solución orgánica dentro de una solución de electrolito de cobre en un pH por debajo de 1. Las soluciones de electrolito obtenidas pueden ser dirigidas adicionalmente a procesos de obtención eléctrica, respectivamente para cobre y cobalto para recuperación. La solución de electrolito de cobre contiene típicamente aproximadamente 40 g/l de cobre y 160 - 200 g/l de ácido sulfúrico. El electrolito de cobalto comprende típicamente 50 - 80 g/l de cobalto y 5 -
30 15 g/l de ácido sulfúrico.

La presente invención divulga también un arreglo de proceso para recuperar cobre y cobalto desde un material de partida que los comprende, arreglo que comprende

35 a) unidad de lixiviación adaptada para la lixiviación del material de partida en una solución para lixiviar, para obtener una pasta líquida de lixiviación que comprende cobre, cobalto, hierro y aluminio,

b) opcionalmente una primera unidad de separación sólido-líquido adaptada para separar un residuo sólido de lixiviación de la fase líquida de la pasta líquida de lixiviación,
40

c) una primera unidad de extracción adaptada para extraer una primera parte de cobre de la fase líquida, para obtener una corriente principal de cobre y una fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y una segunda parte de cobre,

45 d) una unidad de precipitación adaptada para precipitar desde la fase líquida, que comprende hierro, aluminio, cobalto y la segunda parte de cobre, mediante puesta en contacto con un agente de precipitación, típicamente carbonato de calcio y/o hidróxido de calcio, hierro, aluminio y parte de cobre y cobalto presentes en la fase líquida, para obtener una pasta líquida que comprende un precipitado,

50 e) una segunda unidad de separación sólido-líquido adaptada para separar el precipitado, para obtener precipitado sólido y una solución que comprende el cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre, y opcionalmente equipo de reciclaje para reciclar el precipitado separado hasta la unidad a) de lixiviación,

55 f) una segunda unidad de extracción adaptada para extraer el cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre desde la solución que los comprende, en el que la solución es puesta en contacto con un agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico, para obtener una solución acuosa y una solución orgánica, en cuya solución orgánica el cobre es extraído dentro de hidroxioxima y cobalto es extraído dentro de ácido fosfínico,

60 g) un arrastre adaptado para arrastrar cobalto desde la solución orgánica dentro de la solución de electrolito de cobalto, y

h) una unidad de arrastre adaptada para arrastrar cobre desde la solución orgánica dentro de la solución de electrolito de cobre.

Típicamente el arreglo de proceso está adaptado para ejecutar el método de la presente invención.

Típicamente la unidad de lixiviación comprende una pluralidad de reactores de lixiviación, más típicamente 2 a 7 reactores de lixiviación.

Con referencia a la figura 1, la figura comprende una realización de ejemplo de la presente invención en la que el método comprende la alimentación del material 1 de partida dentro de un paso 2 de lixiviación, el cual comprende típicamente por lo menos una etapa de lixiviación, más típicamente por lo menos dos etapas de lixiviación. El ácido sulfúrico 3 y agua 5 son alimentados dentro del paso 2 de lixiviación lixiviando así cobre, cobalto y otros metales, tales como Fe y Al, desde el material de partida. En el paso 2 de lixiviación, se forma una pasta líquida de lixiviación que comprende cobre, cobalto, hierro y aluminio. Típicamente la pasta líquida de lixiviación formada es dirigida a un primer paso 4 de separación sólido-líquido, dentro del cual se alimenta también agua 5 con objeto de facilitar la separación de la materia sólida del líquido y para lavar los metales valiosos lixiviados (Cu, Co) desde el residuo de lixiviación. Un residuo 7 sólido de lixiviación, que comprende principalmente materia sólida no disuelta, hierro y aluminio precipitados y típicamente también yeso formado en la neutralización, es retirado del primer paso 4 de separación sólido-líquido y la fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y cobre es dirigida a un primer paso (6) de extracción de cobre.

En el primer paso (6) de extracción se extrae una primera parte de cobre, típicamente aproximadamente 90% de la cantidad total de cobre, desde la fase líquida para obtener una corriente principal de producto de cobre y una fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y una segunda parte de cobre. La corriente principal de cobre es arrastrada dentro de una solución 23 de electrolito de cobre y enviada adicionalmente como solución 21 de electrolito de cobre a obtención eléctrica de cobre (no mostrada en la figura) para recuperar cobre.

Una parte, típicamente aproximadamente 90% de la fase líquida que comprende aluminio, hierro, cobalto y la segunda parte de cobre puede ser reciclada opcionalmente de vuelta al paso 2 de lixiviación. El resto o, si no se ejecuta reciclaje, toda la fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y la segunda parte de cobre, es enviado a un paso 8 de precipitación, en el que la fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y una segunda parte de cobre es puesta en contacto con un agente de precipitación, típicamente carbonato de calcio, óxido de magnesio y/o hidróxido de calcio, para precipitar hierro y aluminio y en alguna extensión también cobre y cobalto presentes en la fase líquida, para obtener una pasta líquida que comprende el precipitado.

Típicamente el precipitado formado en el paso 8 de precipitación comprende Fe_2O_3 y/o FeOOH , Al_2O_3 y/o AlOOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y/o $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ y $\text{Co}(\text{OH})_2$ y/o $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$. Después del paso 8 de precipitación, la pasta líquida que comprende el precipitado es sometida a un segundo paso 10 de separación sólido-líquido, en el que el precipitado 17 es separado de la pasta líquida obteniendo de ese modo una solución que comprende el resto del cobalto y el resto de la segunda parte de cobre, que no han precipitado. El precipitado 17 sólido es típicamente reciclado de vuelta al paso 2 de lixiviación, más típicamente hasta la última etapa de lixiviación en la que cobalto es típicamente lixiviado, para la lixiviación de compuestos de cobre y cobalto presentes en el precipitado. Los compuestos de hierro y aluminio contenidos en el precipitado no son lixiviados y son dirigidos a la primera separación sólido-líquido como ellos están, y son retirados con el residuo de lixiviación.

La solución que comprende el resto del cobalto remanente y el resto de la segunda parte remanente de cobre es enviada desde el segundo paso 8 de separación sólido-líquido a un segundo paso 12 de extracción, en el que la solución es puesta en contacto con un agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico, típicamente 5-nonilsalicilaldoxima y ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico, para obtener una solución acuosa y una solución orgánica, en cuya solución orgánica se extrae cobre dentro de hidroxioxima y se extrae cobalto dentro de ácido fosfínico. El pH es mantenido por encima de 6.5. Se alimentan NaOH, Na_2CO_3 y MgO 13 al segundo paso 12 de extracción para controlar el pH. Se usan agua y ácido sulfúrico 11 para lavar y arrastrar los componentes extraídos del agente de extracción. Después del segundo paso 12 de extracción, el cobalto es arrastrado en un paso de arrastre de cobalto (no mostrado en detalle en la figura) desde la solución orgánica dentro de solución de electrolito de cobalto y después de ello dirigido a obtención eléctrica de cobalto para la recuperación de cobalto. El pH está típicamente en el intervalo de 1.5 - 3.5. Después del paso de arrastre de cobalto, el cobre es arrastrado en un paso de arrastre de cobre (no mostrado en detalle en la figura) desde la solución orgánica dentro de solución de electrolito de cobre y después de ello dirigido a la obtención eléctrica de cobre para la recuperación de cobre. El pH está típicamente en el intervalo de menos de 1.0.

Ejemplos

ES 2 733 373 T3

5 Se suministra una alimentación que comprende 3 g/l de cobre y 1 g/l de cobalto. Se ejecutan pasos de extracción de modo que 100% del cobre es extraído y >99% del cobalto es extraído. El agente de extracción comprende 15% de 5-nonilsalicilaldoxima y 20% de Cyanex 272 (ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico). La temperatura de la extracción es 50°C y el pH está variando entre 6.5 y 7.5. El agente de extracción cargado es lavado en dos pasos y arrastrado selectivamente en 5 pasos. Los primeros 3 pasos de arrastre son para arrastrar cobalto y los 2 pasos de arrastre para arrastrar cobre.

10 Será obvio para una persona diestra en la técnica que, a medida que la tecnología avanza, el concepto de la invención puede ser implementado de diferentes formas. La invención y sus realizaciones no están limitadas a los ejemplos descritos anteriormente, sino que pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de recuperación de cobre y cobalto desde un material de partida que los comprende, en el que el método comprende
- 5
- a) lixiviación en un paso de lixiviación del material de partida en una solución para lixiviar, para obtener una pasta líquida de lixiviación que comprende cobre, cobalto, hierro y aluminio,
- b) opcionalmente el sometimiento de pasta líquida de lixiviación a un primer paso de separación sólido-líquido, para separar un residuo sólido de lixiviación de una fase líquida,
- 10
- c) extracción en un primer paso de extracción de una primera parte de cobre de la fase líquida para obtener una corriente principal de cobre y una fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y una segunda parte de cobre,
- 15
- d) puesta en contacto en un paso de precipitación, de la fase líquida que comprende hierro, aluminio, cobalto y la segunda parte de cobre, con agente de precipitación para precipitar hierro, aluminio, cobalto y la segunda parte de cobre presente en la fase líquida, para obtener una pasta líquida que comprende precipitado,
- 20
- e) sometimiento de la pasta líquida que comprende el precipitado a un segundo paso de separación sólido-líquido, para separar el precipitado para obtener precipitado sólido y una solución que comprende el cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre, y opcionalmente reciclaje del precipitado separado hasta el paso a) de lixiviación,
- 25
- f) extracción en un segundo paso de extracción del cobalto remanente y la segunda parte remanente de cobre de la solución que los comprende, en la que la solución es puesta en contacto con un agente de extracción que comprende hidroxioxima y ácido fosfínico para obtener una solución acuosa y una solución orgánica, en cuya solución orgánica el cobre es extraído dentro de hidroxioxima y el cobalto es extraído dentro de ácido fosfínico,
- 30
- g) arrastre de cobalto desde la solución orgánica dentro de la solución de electrolito de cobalto, y
- h) arrastre de cobre desde la solución orgánica dentro de la solución de electrolito de cobre.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la lixiviación es ejecutada en condiciones oxidantes, obtenidas usando ácido sulfúrico y gas que contiene oxígeno,
- 35
3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la lixiviación es ejecutada en condiciones reductoras obtenidas usando un agente reductor, tal como SO₂.
- 40
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la lixiviación comprende una pluralidad de reactores, típicamente 2 a 7 reactores, y los compuestos de hierro y aluminio separados son reciclados al último reactor.
- 45
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la extracción de la primera parte de cobre de la fase líquida en el primer paso de extracción es ejecutada por reactivo de hidroxioxima.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el segundo paso de extracción es ejecutado a una temperatura de 20 a 60°C.
- 50
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el segundo paso de extracción es ejecutado en un pH de por lo menos 2.0, típicamente en un pH de por lo menos 6.5.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la hidroxioxima es seleccionada de un grupo que consiste en aldoximas, cetoximas y mezclas de ellas.
- 55
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la aldoxima es seleccionada del grupo que consiste en 5-nonilsalicilaldoxima y 5-dodecilsalicilaldoxima.
- 60
10. El método de acuerdo con la reivindicación 8 en el que la cetoxima es seleccionada del grupo que consiste en 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima, 1-(5-nonil-2-hidroxifenil)(fenil)etan-1-ona oxima y (5-dodecil-2-hidroxifenil)(fenil)metanona oxima.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido fosfínico es seleccionado de compuestos que tienen la fórmula general de R_2PO_2H , en la que R es un grupo orgánico.
- 5 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de extracción comprende ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico e hidroxioxima seleccionada del grupo que consiste en aldoximas o cetoaximas, o mezclas de ellas.
- 10 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la hidroxioxima es seleccionada del grupo que consiste en 5-nonilsalicilaldoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima, 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima, 1-(5-nonil-2-hidroxifenil)(fenil)etan-1-one oxima y (5-dodecil-2-hidroxifenil)(fenil)-metanona oxima.
14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que cobalto es arrastrado de la solución orgánica dentro de una solución de electrolito de cobalto en un pH en el intervalo de 1.5 - 3.5.
- 15 15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que cobre es arrastrado de la solución orgánica dentro de una solución de electrolito de cobre en un pH menor a 1.

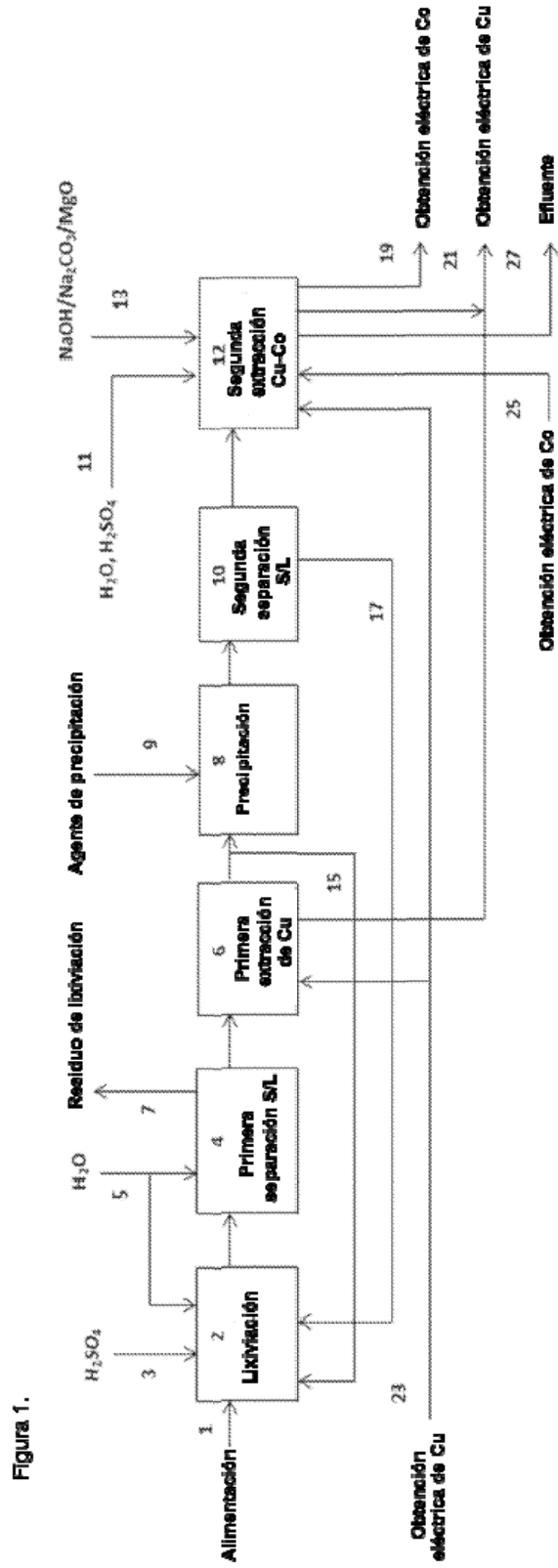


Figura 1.