

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 194 586**

② Número de solicitud: 200101409

⑤ Int. Cl.⁷: B01D 11/04, C22B 3/38

C25C 1/12

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **18.06.2001**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2003**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.11.2003

⑦ Solicitante/s: **UNIVERSITAT AUTONOMA
DE BARCELONA
08193 Bellaterra, Barcelona, ES
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO**

⑧ Inventor/es: **Gyves Marciniak, Josefina de;
Muñoz Tapia, María;
Rodríguez de San Miguel, Eduardo;
Ballinas Casarrubias, María de Lourdes y
Valiente Malmagro, Manuel**

⑨ Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

⑤ Título: **Procedimiento de separación de metales contaminantes presentes en soluciones ácidas mediante extracción líquido-líquido con mezclas a base de dialquil alquil fosfonatos, trialquil fosfatos y fosfatos ácidos.**

⑦ Resumen:

Procedimiento de separación de metales contaminantes presentes en soluciones ácidas mediante extracción líquido-líquido con mezclas a base de dialquil alquil fosfonatos, trialquil fosfatos y fosfatos ácidos. Se refiere al proceso de separación de al menos un elemento de entre los elementos concomitantes As, Sb, Bi Ni, Zn, y Fe presentes en soluciones de ácido sulfúrico provenientes por ejemplo de la electrorrefinación del cobre. Este proceso comprende el tratamiento mediante la separación por extracción con disolventes de soluciones acuosas ácidas con soluciones orgánicas de hidrocarburos alifáticos o aromáticos conteniendo extractantes constituidos por mezclas en las que se encuentra disuelto al menos un compuesto organofosforado insoluble en agua del tipo de los dialquil alquil fosfonatos $RP(O)-(OR)_2$, trialquil fosfatos $(RO)_3PO$ y fosfatos ácidos $(RO)_2P(O)OH + (RO)P(O)(OH)_2$. La reextracción se lleva a cabo mediante disoluciones acuosas ácidas de pH 0-7 y de composición salina variable.

ES 2 194 586 A1

DESCRIPCION

Procedimiento de separación de metales contaminantes presentes en soluciones ácidas mediante extracción líquido-líquido con mezclas a base de dialquil alquil fosfonatos, trialquil fosfatos y fosfatos ácidos.

Antecedentes de la invención

La mayor parte de cobre comercial es producto de un proceso de refinación electrolítica de ánodos previamente fundidos. El material crudo (99.5% de cobre) después de ser refundido y prensado en forma de placas constituye el ánodo de una celda electrolítica para la refinación. El cátodo de esta celda puede ser una placa de cobre, o bien, una placa de acero inoxidable o de titanio. El electrolito es una solución de sulfato cúprico con un alto contenido de ácido sulfúrico. Cuando se hace pasar una corriente eléctrica durante el proceso de refinación, el cobre se disuelve del ánodo y se deposita en el cátodo. El material crudo posee un cierto número de impurezas que se disuelven y pasan a la solución o bien se acumulan en la parte inferior de la celda. Entre los elementos que pasan a la solución están: arsénico, antimonio, selenio, telurio y bismuto. A medida que la operación transcurre sus concentraciones se incrementan ocasionando su deposición en el cátodo de cobre. Para controlar la concentración de estas impurezas, y por tanto, la contaminación del producto, generalmente, se sangra una porción del electrolito. Además, debido a que la electrólisis de soluciones con un bajo contenido de cobre y un alto contenido de arsénico presenta el peligro de desprendimiento de arsina, es necesario tomar precauciones especiales.

El disponer de métodos de separación de arsénico y de las demás impurezas presentes es, por tanto, de particular interés. Los métodos de separación basados en extracción líquido-líquido son bien conocidos. El uso de compuestos organofosforados como extractantes de arsénico a partir de soluciones electrolíticas de cobre se encuentra descrito en diversas patentes. El compuesto más utilizado es el tributil fosfato (TBP) (véase, por ejemplo, la patente canadiense 1,070,504).

Aún cuando el TBP es el reactivo que más se utiliza en los procesos de recuperación electrolítica del cobre, presenta diversos inconvenientes. En general, son necesarias altas cantidades de los agentes extractantes para tener una recuperación cuantitativa. El porcentaje de arsénico extraído es relativamente bajo, del orden de 4.5% con una solución en keroseno al 50% en peso (Patente Británica No. 1,551,023), y de 30% en TBP puro (Bogacki, M.B., Wisniewski, M. y Szymanowski, J., J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.228, Nos 1-2 (1998), 57-61) lo que conlleva a realizar varias etapas de extracción (4-5) para conseguir la extracción prácticamente completa del arsénico. Al mismo tiempo se coextrae una alta cantidad de ácido sulfúrico, el cual debe de ser eliminado de la fase orgánica en 2-3 etapas de lavado (Monhemius, A.J. y Swash, P.M., JOM, 1999, 51, Issue 12, 32). Por otra parte, son necesarias altas cantidades de ácido sulfúrico (400-500 g/L) para elevar el rendimiento de la extracción del arsénico y minimizar la so-

lubilidad del TBP en fase acuosa (Schwab, W, Kroke H; Arsenic Metallurgy, Fundamentals and Applications, 1987, Warrendale). La extracción con TBP es selectiva al arsénico y puede requerir la adición de modificadores para evitar la formación de terceras fases.

La patente USA 4,115,512 describe el uso de tributil fosfato junto con compuestos de amonio cuaternario para la extracción de metales. Presentan los mismos inconvenientes que el TBP aunque mejoran la extracción de arsénico llegando a obtener un máximo del 30% en presencia de 600 g de H₂SO₄. Las patentes USA 4,102,976 y USA 4,061,564 describen el uso de mezclas de TBP con ésteres de ácidos fosfónicos, fosfóricos y fosfínicos junto con disolventes orgánicos para la separación de arsénico y antimonio de los electrolitos de refinación del cobre. En concreto, en la patente USA 4,102,976 se estudian mezclas de TBP con ácidos fosfónicos del tipo del agente comercial HOSTAREX PO 212 (éster diisobutílico del ácido diisobutil fosfónico), ácidos fosfóricos del tipo de D2EHPA e hidroxiquinoleínas (KELEX 100). Sin embargo, necesitan por lo menos de 7 etapas de extracción para la recuperación del 96% de As y de la adición de modificadores como el isodecanol.

Otro compuesto organofosforado utilizado con el mismo fin es el óxido de trioctilfosfina (TOPO). Así, en la patente US4,503,015 se describe el uso del TOPO disuelto en keroseno con un incremento notable en la extracción de arsénico con respecto al TBP. Con este agente se logran recuperaciones del 68% para una solución al 50% (USA 4,503,015). Sin embargo, las condiciones de extracción no son del todo satisfactorias. Usualmente se utiliza ácido clorhídrico, compuesto indeseable en los medios electrolíticos de refinación del cobre.

Recientemente se ha descrito en la patente JP11099301 el uso del compuesto dibutil butil fosfonato (DBBP) para la extracción de arsénico de soluciones electrolíticas de cobre. Por trabajos efectuados por otros autores (Dresinger D.B.; Leong, B. J.; Y.; Grewal, I., en "Recent Advances in the Solvent Extraction and Ion Exchange of As, Sb and Bi from Copper Refinery Electrolytes", Harris, Krauser 1994) se conoce que los coeficientes de distribución de As con DBBP son superiores que con TBP. Los inconvenientes frente a las mezclas que se proponen en la presente invención son que los porcentajes de recuperación de As son menores y que no se extrae antimonio al mismo tiempo.

También el uso de mezclas de diferentes compuestos organofosforados ha dado lugar a varias publicaciones. Así por ejemplo la mezcla de cuatro óxidos de trialquilfosfina R₃P(O), R₂R'P(O), RR'₂P(O) y R'₃P(O), donde R=octilo y R'=hexilo, es la base del reactivo comercial denominado CYANEX 923, propuesto para la extracción de arsénico de medios de ácido sulfúrico (Rickelton en Solvent Extraction in the Process Industries, Vol.3, D.H. Logsdail, M.J. Slater (Eds.), Elsevier, London, 1993, p.731). Sin embargo, el extractante Cyanex 923 requiere 2 etapas de extracción y un gran volumen de disolvente orgánico (una relación de fases O/A= 4) para extraer un 83%

del arsénico y sólo un 30-40% de antimonio, co-extrayéndose un 12% de ácido sulfúrico (Boletín Técnico CYTEC para Cyanex 923).

De forma similar, Travkin et al., (Tsvetnye Metally, (1993) 4, 14-18), reportan el uso de mezclas TBP-DOPPA, TBP-D2EHPA y DOPPA-TAPO (donde DOPPA= ácido di-octil fenil fosfórico, D2EHPA= ácido bis-2etilhexil fosfórico y TAPO= óxido de trialquil fosfina) para los mismos fines.

De las mezclas estudiadas por Travkin et al., las que muestran un mejor rendimiento son las formadas por TBP-D2EHPA, aunque puntualizan que la extracción es dependiente de la concentración de ácido sulfúrico en el medio, incrementándose a mayor concentración de ácido sulfúrico, y que a su vez la extracción de antimonio disminuye al aumentar la concentración de ácido. Sin embargo, resultados obtenidos en nuestro laboratorio (no publicados), revelan que la separación de fases con este tipo de mezclas es lenta y necesita de la adición de agentes modificadores.

Sorprendentemente, los autores de la presente invención han encontrado un procedimiento que permite la extracción de arsénico y otros metales concomitantes presentes en soluciones ácidas, en particular en baños electrolíticos de cobre, con rendimientos superiores al 80% para As, en una sola etapa de extracción y con buena separación de fases, pudiéndose reextraer de forma completa las impurezas de la fase orgánica realizando lavados posteriores con soluciones acuosas.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de al menos un elemento entre el grupo constituido por As, Sb, Bi, Ni, Zn, Fe a partir de soluciones acuosas ácidas que comprende la extracción de dicho/s elemento/s mediante un disolvente orgánico o mezclas de disolventes orgánicos y un extractante.

Dicho extractante es una mezcla de al menos dos compuestos organofosforados insolubles en agua que actúan de manera sinérgica en la extracción de As, Sb, Bi, Ni, Zn y/o Fe. Dicho extractante se selecciona entre el grupo formado por:

- (a) al menos un dialquil alquil fosfonato RP (O) - (OR)₂ y al menos un fosfato ácido (RO)₂ P (O) OH ó (RO) P (O) (OH)₂;
- (b) al menos un dialquil alquil fosfonato RP (O) - (OR)₂ y al menos un trialquil fosfato neutro (RO)₃ PO;
- (c) al menos un trialquil fosfato neutro (RO)₃ PO diferente de TBP y al menos un fosfato ácido (RO)₂ P (O) OH ó (RO) P (O) (OH)₂;
- (d) al menos un dialquil alquil fosfonato RP (O) - (OR)₂, al menos un fosfato ácido (RO)₂ P (O) OH ó (RO) P (O) (OH)₂ y al menos un trialquil fosfato neutro (RO)₃ PO;
- (e) mezclas de trialquilfosfatos neutros (RO)₃PO; y
- (f) al menos un dialquil alquil fosfonato RP (O) - (OR)₂ y al menos un alcohol alifático.

Algunos extractantes especialmente preferidos en un procedimiento de la presente invención son: mezcla de DBBP y D2EHPA (dialquil alquil fosfonato y fosfato ácido); mezcla de DBBP y TBP (dialquil alquil fosfonato y trialquil fosfato neutro); mezcla de TBU y D2EHPA (trialquil fosfato neutro y fosfato ácido); mezcla de TBP, DBBP y D2EHPA (trialquil fosfato neutro, dialquil alquil fosfonato y fosfato ácido) y mezcla de DBBP y 2-etilhexanol (trialquilfosfato neutro y alcohol alifático) entre otros.

Algunos disolventes orgánicos adecuados para utilizar en un procedimiento según la presente invención son el keroseno, los hidrocarburos alifáticos C7-C12 o las mezclas de hidrocarburos alifáticos C7-C12.

El procedimiento de la presente invención puede comprender etapas posteriores de reextracción de la fase orgánica, preferentemente con disoluciones acuosas de composición salina variable ajustada en el rango de 0 a 0,5 M, más preferentemente en el rango de 0 a 0,1 M. La fuerza iónica de dichas disoluciones puede ajustarse por ejemplo con sulfato sódico. Dichas reextracciones de la fase orgánica permiten la recuperación y por lo tanto la eliminación de los metales encontrados en dicha fase.

El procedimiento según la invención permite separar al menos un elemento entre el grupo constituido por As, Sb, Bi, Ni, Zn y Fe a partir de soluciones ácidas, por ejemplo soluciones que comprenden ácido sulfúrico. En una realización preferida de la invención, dicha solución acuosa ácida procede del refinamiento del cobre.

La relación de fases acuosa/orgánica (A/O) empleada en el procedimiento de la presente invención puede ir desde 10:1 hasta 1:10, preferentemente desde 1:1 hasta 1:3. Ventajosamente, el procedimiento de la invención permite extraer un elevado porcentaje de al menos uno de los elementos de grupo As, Sb, Bi, Ni, Zn y Fe, especialmente As y Sb, utilizando volúmenes de disolvente orgánico pequeños.

Así, en una sola etapa de extracción, el procedimiento de la presente invención permite extraer como mínimo un 60% de arsénico y/o como mínimo un 70% de antimonio, preferentemente como mínimo un 75% de arsénico y/o como mínimo un 90% de antimonio.

Por ejemplo, en una sola etapa de extracción y con una relación de fases A/O de 1:3 es posible separar el arsénico y antimonio a partir de una disolución ácida con rendimientos superiores al 80% y 90%, respectivamente.

Ventajosamente, el procedimiento de la presente invención permite la extracción prácticamente completa del arsénico y/o antimonio utilizando un número reducido de etapas de extracción. En particular, tras tres etapas de extracción se consigue la recuperación como mínimo de un 85% de arsénico y/o antimonio, preferentemente como mínimo un 90% de arsénico y/o antimonio, en una A/O=1.

Por lo tanto, mediante el procedimiento según la invención se consigue la extracción de arsénico y antimonio con elevados rendimientos, superiores a los de los procedimientos existentes en el estado de la técnica, utilizando pocas etapas de ex-

tracción y volúmenes de fase orgánica pequeños.

Ventajosamente, las cantidades de ácido sulfúrico y de cobre susceptibles de ser extraídos hacia la fase orgánica mediante el procedimiento de la invención son muy bajas. En particular, se extrae menos de un 10% de ácido sulfúrico, preferentemente menos de un 6%.

Ventajosamente, el procedimiento según la presente invención permite la extracción simultánea de dos o más elementos del grupo constituido por As, Sb, Bi, Ni, Zn y Fe.

Otra ventaja del procedimiento de la presente invención es que la reextracción y recuperación de los elementos extraídos es viable utilizando medios acuosos salinos.

Ventajas adicionales del procedimiento de la presente invención son que la separación de fases se lleva a cabo sin ayuda de modificadores y que el proceso de extracción presenta una cinética rápida.

Ejemplos

A continuación se muestran algunos ejemplos a modo ilustrativo no limitativo de la invención.

Ejemplo 1

Se efectuó la extracción de un electrolito de composición (g/L): Cu 35, Ni 5, As 3, Sb 0.1, Fe 0.1, H₂SO₄ 200 con una mezcla de tris (2-butoxietil) fosfato (TBU) y bis(2-etilhexil) fosfato (TBU-D2EHFA) en proporción 50:40 como extractante. El tiempo de agitación fue de una hora, la relación de fases A/O 1:1 y el número de etapas de extracción de tres.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Disolvente orgánico: keroseno

Ejemplo 2

Se llevó a cabo la extracción del electrolito del ejemplo anterior utilizando keroseno como disolvente orgánico y diferentes concentraciones de extractante a una temperatura de 20°C. El extractante empleado fue una mezcla formada por dibutil butil fosfonato 2 M y bis(2-etil hexil) fosfato en concentración variable.

En la Figura 1 se muestra la variación de la extracción de arsénico y antimonio en función de la concentración de bis(2-etil hexil)fosfato.

La relación de fases es de 1 así como el no. de

etapas de extracción.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo la extracción de un electrolito de composición (g/L): Cu 30, As 2.7, Sb 0.6, Fe 0.08, Ni 3, H₂SO₄ 200 utilizando como extractante una mezcla de tributil fosfato y dibutil butil fosfonato (TBP-DBBP) en una relación 40:50; con una etapa de extracción y una relación de fases de 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Disolvente: keroseno

Ejemplo 4

Se llevo a cabo la extracción de arsénico a partir del electrolito del ejemplo 1 utilizando una mezcla formada por 2-etil hexanol y DBBP (1,5 M-1 M) como extractante en tres etapas de extracción y A/O=1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Disolvente: keroseno

Ejemplo 5

Se llevó a cabo la extracción del electrolito sintético descrito en el ejemplo 3 utilizando una mezcla de dibutil butil fosfonato y bis(2-etil hexil) fosfato (DBBP-D2EHFA), en concentración molar de 1,5-0,8 respectivamente, a 35°C. El tiempo de agitación fue de 5 minutos y la relación de fases de 1:1. El no. de etapas de extracción fue de 3.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1

TABLA 1

Resultados en extracción (%) para diferentes elementos utilizando mezclas de agentes organofosforados y alcoholes

Elemento/ Mezcla	DBBP- 2EHA	TBU- D2EHFA	TBP- DBBP	DBBP- D2EHFA
Cu	0	0	0	0 ^o 1
Ni	0	0	0	0
As	61	62.6	57	90
Fe	0	63	0	0
Sb	-	0	75	90

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de al menos un elemento entre el grupo constituido por As, Sb, Bi, Ni, Zn, Fe a partir de soluciones acuosas ácidas que comprende la extracción de dicho/s elemento/s mediante un disolvente orgánico o mezclas de disolventes orgánicos y un extractante seleccionado entre el grupo formado por (a) al menos un dialquil alquil fosfonato y al menos un fosfato ácido; (b) al menos un dialquil alquil fosfonato y al menos un trialquil fosfato neutro; (c) al menos un trialquil fosfato diferente de TBP y al menos un fosfato ácido; (d) al menos un dialquil alquil fosfonato, al menos un fosfato ácido y al menos un trialquil fosfato neutro; (e) mezclas de trialquilfosfatos neutros; y (f) al menos un dialquil alquil fosfonato y al menos un alcohol alifático.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha solución acuosa ácida comprende ácido sulfúrico.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, donde dicha disolución acuosa ácida procede del refinamiento del cobre.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un lavado de la fase orgánica.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde dicho lavado se realiza con una disolución acuosa de composición salina variable ajustada en el rango de 0 a 0,5 M, preferentemente de 0 a 0,1 M.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde la fuerza iónica de dicha disolución acuosa se ajusta con sulfato sódico.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho disolvente orgánico se selecciona entre el grupo formado por queroseno, hidrocarburos alifáticos C7-C12 o mezclas de hidrocarburos alifáticos C7-C12.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación de fases acuosa orgánica A/O es de 10:1 a 1:10, preferentemente de 1:1 a 1:3.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** en que tras una etapa de extracción se extrae como mínimo un 60% de arsénico, preferentemente como mínimo un 75% de arsénico.

10. Procedimiento según cualquiera de las rei-

vindicaciones anteriores, **caracterizado** en que tras una etapa de extracción se extrae como mínimo un 70% de antimonio, preferentemente como mínimo un 90% de antimonio.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** en que tras 3 etapas de extracción se consigue la recuperación como mínimo de un 85% de arsénico, preferentemente como mínimo de un 90% de arsénico.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** en que tras 3 etapas de extracción se consigue la recuperación como mínimo de un 85% de antimonio, preferentemente como mínimo de un 90% de antimonio.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, **caracterizado** en que se extrae menos de un 10% de ácido sulfúrico, preferentemente menos de un 5% de ácido sulfúrico.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho extractante es una mezcla de DBBP y D2EHPA.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde dicho extractante es una mezcla de DBBP y TBP.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde dicho extractante es una mezcla de TBU y D2EHPA.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde dicho extractante es una mezcla de TBP, DBBP y D2EHPA.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde dicho extractante es una mezcla de DBBP y 2-etilhexanol.

19. Utilización de un extractante seleccionado entre el grupo formado por (a) al menos un dialquil alquil fosfonato y al menos un fosfato ácido; (b) al menos un dialquil alquil fosfonato y al menos un trialquil fosfato neutro; (c) al menos un trialquil fosfato diferente de TBP y al menos un fosfato ácido; (d) al menos un dialquil alquil fosfonato, al menos un fosfato ácido y al menos un trialquil fosfato neutro; (e) mezclas de trialquilfosfatos neutros; y (f) al menos un dialquil alquil fosfonato y al menos un alcohol alifático para la extracción de arsénico de soluciones ácidas.

20. Utilización según la reivindicación 19, donde dicha solución ácida proviene de la electrorefinación del cobre.

55

60

65

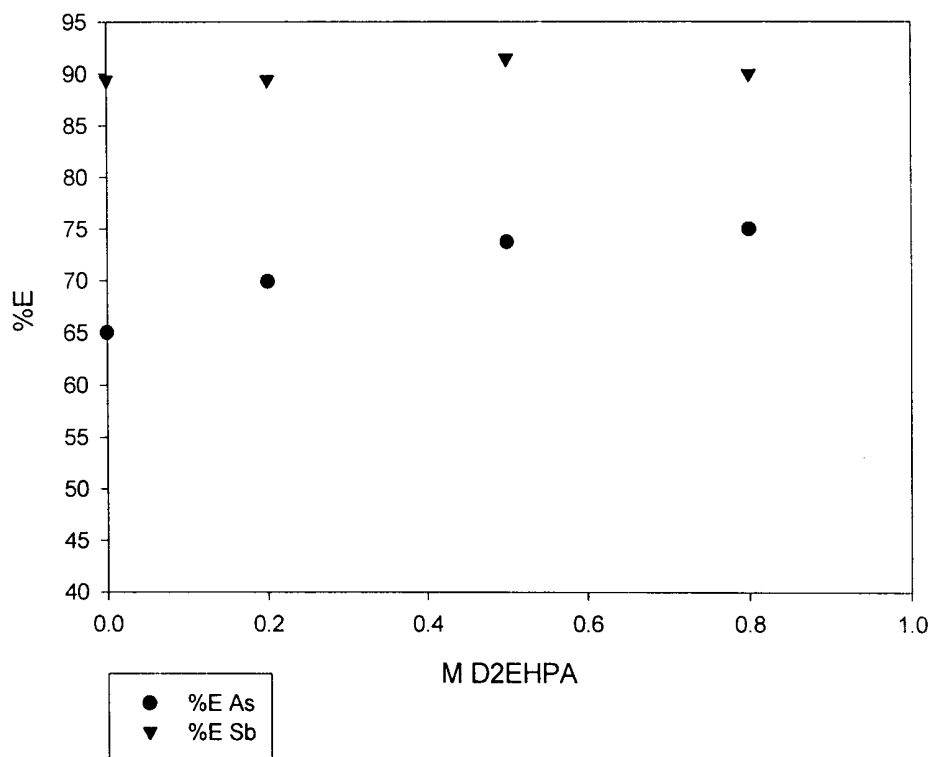


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 194 586

⑫ N.º solicitud: 200101409

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: **18.06.2001**

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.7: B01D 11/04, C22B 3/38, C25C 1/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SAHU, K.K. Synergistic extraction of iron (III) at higher concentrations in D2EHPA-TBP mixed solvent systems, Metallurgical and materials transactions B: Process metallurgy and materials processing science, (1997), 28 B (2), 181-189, (resumen). En CA [en línea], Columbus, OH, [recuperado el 16.10.2003]. Recuperado de STN International, Fiz-Karlsruhe, (Alemania), n.º acceso: 1997:277178.	1-20
A	US 4172879 A (MILLER) 30.10.1979, resumen; ejemplos.	1-20
A	US 4334999 A (CORNWELL) 15.06.1982, resumen; ejemplos 2,3.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

21.10.2003

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1