

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI9908524-0 B1**



* B R P I 9 9 0 8 5 2 4 B 1 *

(22) Data de Depósito: 11/08/1999
(45) **Data da Concessão: 12/01/2010**
(RPI 2036)

(51) **Int.Cl.:**
C22B 3/00 (2009.01)

(54) Título: **REGENERAÇÃO LIVRE DE HIDROGÊNIO DE EXTRATORES DITIOFÓSFORO METÁLICOS.**

(30) Prioridade Unionista: 08/12/1998 US 09/207.214

(73) Titular(es): Compagnie des Mines de Xere, Cytec Technology Corp.

(72) Inventor(es): Dennis Frederick Colton, Jean Paul Duterque, Jean-Jacques Robert Perraud, Yoshiaki Okita

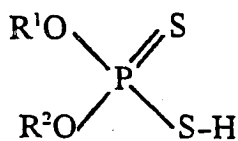
"REGENERAÇÃO LIVRE DE HIDROGÊNIO DE EXTRATORES
DITIOFÓSFORO METÁLICOS"

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção se refere à área da regeneração de
5 solventes extratores ácidos de ditiofósforo a partir de suas
formas oxidadas.

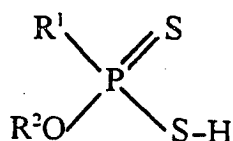
ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os ácidos de ditiofósforo são extratores úteis
para a extração por solvente de cátions metálicos. Os ácidos
10 de ditiofósforo da especificação são representados através
dos seguintes:



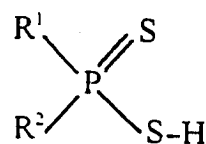
Ácido

Ditiofosfórico



Ácido

Ditiofosfônico



Ácido

Ditiofosfínico (DTPA)

onde R¹ e R² são iguais ou diferentes e são selecionados a
15 partir do grupo consistindo de radicais alquila, cicloalqui-
la, alcoxialquila, alquilcicloalquila, arila, alquilarila,
aralquila e cicloalquilarila substituídos que possuem a par-
tir de cerca de 2 até 24 átomos de carbono.

Infelizmente, os extratores ácido de ditiofósforo
20 são passíveis de oxidação durante o processo de extração por
solvente. Quando oxidado, duas moléculas do extrator ácido
formam uma ligação enxofre-enxofre levando a um dissulfeto o
qual é incapaz de extrair os cátions metálicos. Esses extra-

tores ácido de ditiofósforo não poderiam ser reagentes econômicos, a menos que algum método de regeneração do extrator ativo a partir do dissulfeto fosse disponível.

Ruckelton e outros, na Patente U.S. No. 5.759.512 ('512), revela um processo que se baseia no hidrogênio nascente ativo para quebrar a ligação enxofre-enxofre do dissulfeto e regenerar o extrator ácido. Por exemplo, este processo adiciona o pó de zinco a uma mistura agitada de solução de ácido sulfúrico e a solução do solvente orgânico extrator, gerando o hidrogênio nascente para a regeneração do extrator tal que todo o metal seja finalmente dissolvido. Embora relativamente custosa, esta regeneração melhora a economia da recuperação dos metais com extratores ditiofósforo, uma vez que a solução extrator parcialmente oxidada pode ser regenerada e, portanto, a capacidade original de carregamento de metal pode ser restaurada.

Especificamente, o processo da patente '512 se baseia igualmente no hidrogênio nascente formado a partir da reação de um metal com um ácido forte em uma fase aquosa ou a partir do hidrogênio borbulhado em presença de um catalisador. Infelizmente, esses processos geram grandes quantidades de gás hidrogênio não reagido o que requer equipamentos especiais e precauções para prevenir explosões. Além disso, os processos de hidrogênio nascente, tal como o processo de zinco-ácido sulfúrico, requerem a neutralização e o descarte de um produto de rejeito ácido. Além do mais, o consumo de metal descrito na patente '512 é muito maior do que aparenta ser requerido pela estequiometria de regeneração de extra-

tor, sugerindo fraca eficiência do gás hidrogênio nascente no sentido da regeneração versus a formação de gás hidrogênio.

Denger e outros, em "Synthesis, Properties e Structure of Bis (dialkyldithiophosphinato) manganese(II) Complexes," Inorganica Chimica Acta, 132 (1987), revela a reação de pó de manganês com o dissulf[eto] de bis(diorganotiofosforila) para formar quantidades em escala de laboratório de um ditiofosfinato de manganês(II) para estudos cristalográficos de raio-X.

É um objetivo da invenção proporcionar um processo que regenera os dissulfetos formados a partir da oxidação de ácidos de ditiofósforo sem se amparar em hidrogênio nascente ou um catalisador.

É ainda um objetivo adicional da invenção proporcionar um método para regenerar os dissulfetos formados pela oxidação dos ácidos de ditiofósforo sem a necessidade de ter que descartar um fluxo de rejeito ácido.

É ainda um objetivo adicional da invenção reduzir a quantidade de metal consumido durante a regeneração, resultando portanto em um mais baixo custo no processo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um processo para a regeneração de extrator ditiofósforo orgânico degradado em um processo de extração por solvente que permite uma expectativa mais prolongada de vida útil da mistura extrator. A fase orgânica degradada consiste de uma solução orgânica contendo o ácido de ditiofósforo não degradado, e estruturas ligadas enxofre-enxofre formadas a

partir de duas moléculas de ácido de ditiofósforo, todos presentes em um diluente usado em um circuito de extração por solvente. Este processo regenera os ácidos de ditiofósforo (isto é, os ácidos ditiofosfínicos, ácidos ditiofosfônicos e ácidos ditiofosfóricos) através do contato da fase orgânica com o metal. O dissulfeto reage diretamente com o metal e produz na solução orgânica um complexo metálico do extrator de ditiofósforo regenerado. Esse complexo metálico se forma sem a presença de ou formação de hidrogênio. A solução orgânica contendo o extrator de ditiofósforo regenerado pode ser igualmente diretamente reciclada para dentro de um circuito de extração por solvente ou reciclada após o metal carregado ser extraído.

DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

15 A Figura 1 plota as concentrações de DTPA como uma função do tempo para sete bateladas regeneradas com a mesma batelada inicial de níquel em pó.

A Figura 2 mostra o efeito da temperatura (40°C, 50°C e 65°C) sobre a taxa de regeneração do DTPA.

20 A Figura 3 mostra a taxa de regeneração como uma função logarítmica da temperatura.

A Figura 4 mostra a regeneração contínua do DTPA ao longo de um período de sete dias.

DESCRIÇÃO DA MODALIDADE PREFERIDA

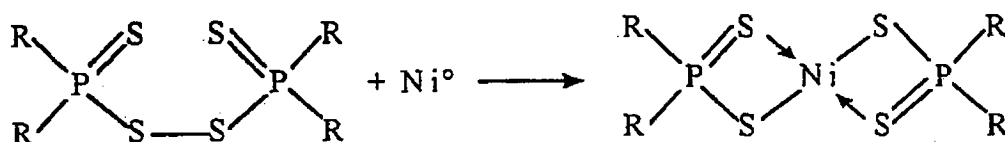
25 Este processo transforma os dissulfetos, os quais são formados na solução orgânica através da oxidação do ácido de ditiofósforo, de volta na forma do metal carregado do ácido de ditiofósforo através do contato da solução com um

metal. Qualquer metal de sacrifício que possa formar um complexo com os ácidos de ditiofósforo reage diretamente para reduzir a ligação enxofre-enxofre do dissulfeto em ausência do hidrogênio nascente ou gasoso. O metal propriamente é portanto oxidado aos íons metálicos e o dissulfeto é transformado de volta na forma do metal carregado do ácido de ditiofósforo, o qual é o produto final da reação.

A presença de solução aquosa ou água atua de modo vantajoso como um agente de aceleração para a reação. A quantidade de água requerida para acelerar a reação é muito pequena. Até mesmo a água entranhada na fase orgânica após uma separação normal da fase orgânica/aquosa em um circuito de extração por solvente é suficiente. De modo alternativo, um agente de separação tal como água ou solução aquosa pode ser adicionada ao sistema de regeneração para facilitar a separação entre a fase orgânica e o metal não reagido. Após cessar a agitação do sistema, o metal não reagido se sedimenta na fase água ou aquosa para permitir uma fácil separação da fase orgânica.

Na regeneração dos ácidos ditiofosfínicos, um metal pulverizado reage para formar um intermediário do complexo metal-Bis(ditiofosfinato). De modo vantajoso, o metal consiste de um pó de cobalto, ferro, manganês, níquel ou de zinco ou de qualquer metal que forme um complexo com os ácidos de ditiofósforo. A reação de regeneração se processa sob uma atmosfera de ar, porém uma vez que o ar é um agente oxidante, uma atmosfera inerte melhora vantajosamente a regeneração. Atmosferas aceitáveis incluem os gases do Grupo VIII,

CO₂, N₂ e quaisquer outros gases não reativos com o processo. O apresentado a seguir ilustra o processo de regeneração para um extrator ditiofosfínico usando níquel metálico:

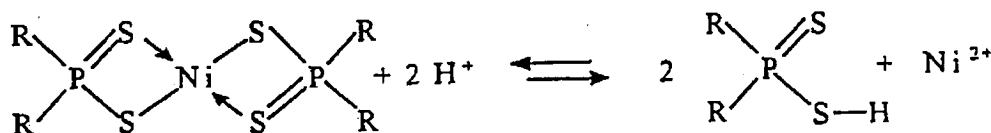


O produto complexo de níquel(II)-

5 Bis(ditiofosfinato) formado é similar ao produto formado durante a etapa de extração por solvente do íon metálico - ácidos fortes extraem o metal para converter o complexo de volta na sua forma ácida livre de extrator. Assim, reinjetar este complexo diretamente de volta para dentro de um circui-

10 to de extração de níquel permite a regeneração sem a necessidade quanto a vasos ou reagentes adicionais para extrair o metal e neutralizar os fluxos de efluentes. Em um circuito de extração por solvente para o níquel por exemplo, este complexo de níquel(II)-Bis(ditiofosfinato) libera o seu cá-

15 tion níquel carregado com um ácido forte, proporcionando o extrator DTPA livre para posterior carregamento, como segue:



A reação de regeneração ocorre em torno da temperatura ambiente (20°C) até 95°C. Aumentar a temperatura para até pelo menos cerca de 40°C acelera a reação. Para evitar a

20 volatilização do diluente presente na fase orgânica, a rea-

ção ocorre de modo vantajoso em uma temperatura de menos do que cerca de 80°C. Embora seja mais vantajoso ter a reação ocorrendo em presença de um diluente, não é considerado essencial que um diluente esteja presente.

5 Uma vez que este processo é um processo dependente de área superficial, é vantajoso, porém não necessário, usar o metal em sua forma de pó para aumentar a eficiência da reação. De modo vantajoso, o pó possui uma área superficial de pelo menos cerca de 0,001 m²/g. De modo muito vantajoso, o
10 pó possui pelo menos uma área superficial de pelo menos cerca 0,005 m²/g. Além do mais, o uso de excesso de metal promove de modo vantajoso a reação a se processar em uma taxa aceitável. Entretanto, o excesso de metal pode ser reutilizado para tratar bateladas adicionais de solução orgânica
15 degradada, diminuindo dramaticamente o consumo total do metal.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1: Uma solução (15% vol.) de Cyanex 301, (ácido(bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico), um produto re-
20 gistrado da Cytec Industries Inc.) em diluente Isopar M (um solvente alifático da Imperial Oil), degradado até 58% de sua capacidade original de carregamento de metal, proporcionou a amostra de teste. Um vaso aquecido de 1.000 ml contendo defletores e um impulsor de agitação de 550 rpm de corrente descendente proporcionou o reator. A introdução de 250
25 ml da amostra de teste no reator estabeleceu a mistura de regeneração. A reação se processou com agitação sob uma atmosfera de CO₂ e a um ponto de ajuste de temperatura de

65°C. Após atingir o ponto de ajuste de temperatura, a adição de 25 g de pó de níquel-123, um produto registrado da INCO Ltd (área superficial específica de 0,34 a 0,44 m²/g) iniciou a reação. As amostras orgânicas foram tomadas a partir do reator a intervalos regulares. A extração com HCl 6N do níquel carregado nas amostras orgânicas regeneradas proporcionou amostras orgânicas livres de níquel(II). A análise das amostras orgânicas por titulação ácida quanto ao DTPA livre mostrou que a capacidade extrator aumentou como uma função do tempo de a partir de menos de 60% até mais do que 85% após 6 horas.

TABELA 1

Tempo (h)	[DTPA]	
	(mol/l)	Capacidade (%)
0	0,190	58
3	0,262	79
6	0,289	86

Nota: A solução fresca de 15% de Cyanex 301 possui uma concentração de DTPA livre de 0,33 mol/l.

EXEMPLO 2: Este teste operou com as condições e equipamento do Exemplo 1, exceto que a solução orgânica possuía uma capacidade de 55% de carregamento e o reator continha um adicional de 25 ml de água. Os ensaios da Tabela 2 mostram que a capacidade do extrator aumentou como uma função do tempo a partir de menos do que 60% até mais do que 95% após 4 horas.

TABELA 2

	[DTPA]

Tempo (h)	(mol/l)	Capacidade (%)
0	0,194	59
2	0,242	73
4	0,315	95
6	0,323	98

EXEMPLO 3: RECICLO DO NÍQUEL EM PÓ

Uma solução de 15% (vol.) de Cyanex 301 em Isopar M, degradada até 75% da capacidade de carregamento proporcionou a amostra de teste. O orgânico continha 1,5 g/l e níquel (II). Um vaso de reator em resina de fibra de vidro (FRP) com 50 l com defletores, agitado com um impulsor de corrente descendente a 300 rpm, foi utilizado. Um encamisamento de água aqueceu a amostra de teste. A introdução de 40 l da degradada amostra orgânica de teste e 5 l de água dentro do reator agitado sob uma atmosfera de CO₂ estabeleceu a mistura de regeneração. Após atingir o ponto de ajustamento de temperatura de 65°C, a adição de 4 kg de pó de níquel-123 iniciou a reação. As amostras orgânicas foram tomadas do reator a intervalos regulares. A extração com HCl 6N do níquel carregado nas amostras orgânicas regeneradas proporcionou amostras orgânicas livres de níquel(II). A paralisação da agitação após 10 h permitiu à solução aquosa e aos sólidos a se sedimentarem ao fundo do reator. Após uma hora de sedimentação, a solução orgânica foi removida do reator sem a perturbação dos sólidos sedimentados na fase aquosa.

O derramamento de uma segunda batelada de 40 l de orgânico degradado (a 65°C) dentro do reator restabeleceu a reação de regeneração sem a adição de níquel em pó adicional. A repetição desse procedimento por sete bateladas sucessivas (com o mesmo níquel em pó) regenerou cada batelada do extrator degradado. A extração com HCl 6N do Ni carregado nas amostras orgânicas regeneradas proporcionou amostras orgânicas livres de níquel (II) e os dados da Figura 1.

Os ensaios da Figura 1 demonstram que a capacidade extrator aumentou como uma função do tempo a partir de menos do que 75% até mais do que 88% após 5 horas em todas as bateladas sucessivas que utilizaram o níquel em pó reciclado.

EXEMPLO 4: EFEITO DA TEMPERATURA

Uma segunda série de bateladas seguiu o procedimento descrito no Exemplo 3 em vários pontos ajustados de temperatura. As Bateladas Nos. 8, 9 e 14 a 65°C; as Bateladas Nos. 10 e 11 a 50°C; e as Bateladas Nos. 12, 13 a 40°C. Os ensaios das Figuras 2 e 3 mostram que a capacidade extrator de carregamento de metal aumentou em diferentes taxas como uma função da temperatura. A energia de ativação [$-R\Delta(\ln k)/\Delta(1/T)$] igualou a 69 KJ/mol.

Exemplo 5: Regeneração Contínua

Neste ensaio, a amostra de teste dos Exemplos 3 e 4 foi regenerada em um processo contínuo. O equipamento consistiu em uma câmara de reação de 22 l, agitada, encamisada a água, e um tanque de sedimentação de 12 l; ambos mantidos sob uma atmosfera de CO₂. Um impulsor de corrente descendente, a 250 rpm, proporcionou agitação na câmara de rea-

ção. O reator foi inicialmente preenchido com o orgânico carregado. Após atingir a temperatura ajustada de 65°C, a introdução de 2,5 kg de pó de níquel-123 iniciou a reação de regeneração. Após 6 h de reação do tipo batelada, um suprimento contínuo de orgânico foi iniciado. O vaso de reação encamisado com água a 65°C foi alimentado com o orgânico degradado a uma taxa de 4,2 l/h. A adição de 250 g de pó de níquel-123 sobre uma base diária supriu o vaso do reator com um suprimento fresco de níquel. A extração e a análise das amostras a cada quatro horas quanto ao DTPA livre como anteriormente demonstrou a regeneração contínua. Os ensaios plotados na Figura 4 mostram que a capacidade de carga do extrator de metal do produto aumentou até uma média de 88% a partir de uma capacidade inicial de carregamento de 73%. O produto médio continha 0,29 mol/l de DTPA com um total de 4,75 mol de DTPA produzido a cada dia. A reação consumiu 3,75 kg do níquel durante o total dos vários dias de teste para regenerar 625 litros de solução de alimentação.

EXEMPLO 6: PÓ DE ZINCO

Uma solução de 15% (vol.) de Cyanex 301 em Isopar M, degradada até 49% de sua capacidade original de carregamento de metal, proporcionou a amostra de teste. O equipamento e o procedimento foi similar àquele do Exemplo 1 exceto que ele se baseou em 25 g de um fino pó de zinco (4 μ m) para regenerar o DTPA. A remoção de amostras orgânicas a cada 1,5 h proporcionou os ensaios para os testes de acordo com o procedimento do Exemplo 1. Os ensaios na Tabela 3 mos-

traram que a capacidade extrator aumentou como uma função do tempo a partir de menos do que 50% até 75% após 6 horas.

TABELA 3

Tempo (h)	[DTPA]	
	(mol/l)	Capacidade (%)
0	0,163	49
1,5	0,207	63
3	0,215	65
4,56	0,230	70
6	0,249	75

EXEMPLO 7: PÓ DE FERRO

Uma solução de 15% (vol.) de Cyanex 301 em Isopar
 5 M, degradada até 57% de sua capacidade original de carregamento de metal, proporcionou a amostra de teste. O equipamento e o procedimento foi similar àquele do Exemplo 1 excepto que ele se baseou em 50 g de um fino pó de ferro (-250 μm Domfer MP-61) para regenerar o DTPA. A remoção de amostras
 10 orgânicas a cada uma hora proporcionou os ensaios para os testes de acordo com o procedimento do Exemplo 1. Os ensaios na Tabela 4 mostraram que a capacidade extrator aumentou como uma função do tempo a partir de menos do que 60% até quase 90% após 2 horas.

TABELA 4

Tempo (h)	[DTPA]	
	(mol/l)	Capacidade (%)
0	0,187	57
1	0,253	77

2	0,290	88
4,5	0,288	87
6	0,249	75

Para um circuito de extração por solvente de níquel, a solução orgânica degradada de 15% em vol. de DTPA em um solvente alifático muito vantajosamente reage em presença de água com 100 g de pó de níquel-123 por litro de solução orgânica - é muito vantajoso compatibilizar o pó de metal com um produto final de um circuito de extração por solvente. Essa reação muito vantajosamente ocorre a uma temperatura de 65°C, com uma relação de orgânico para aquoso de 10 até 20 e sob uma atmosfera protetora de CO₂. Esta reação forma um complexo de níquel em 4 a 6 horas dependendo do nível de degradação do reagente orgânico. A reciclagem de qualquer níquel em pó remanescente no reator limita a adição de níquel fresco ao prévio consumo da regeneração.

Este processo opera eficientemente em um modo de batelada ou contínuo. No processo de batelada, após a reação, a maior parte do níquel em pó remanescente sedimenta rapidamente em uma solução aquosa para permitir a filtração das partículas metálicas de micro-tamanhos entranhadas antes da reintrodução da solução extrator orgânica regenerada dentro do circuito de extração por solvente. No processo contínuo, o ajustamento das taxas de fluxo e o tempo de reação do orgânico com o pó metálico pode atingir concentrações estáveis no extrator nos circuitos de extração por solvente.

Este processo possui várias vantagens sobre os métodos anteriores para regenerar os ácidos de ditiofósforo. Primeiro, este processo evita a geração de grandes quantidades de hidrogênio. Segundo, este processo não requer a adição ou descarte de reagentes ácidos. Terceiro, este processo
5 permite a compatibilização de um produto de um circuito de extração por solvente com o metal de sacrifício utilizado. Quarto, este processo regenera mais eficientemente os ácidos de ditiofósforo do que os processos de hidrogênio nascente. Finalmente, o processo pode usar um estágio de extração do
10 circuito de extração por solvente para formar o ácido de ditiofósforo a partir do orgânico carregado com o cátion.

De acordo com as condições do estabelecido, esta especificação ilustra e descreve modalidades específicas da
15 invenção. Aqueles experientes na técnica irão entender que as reivindicações cobrem as alterações na forma da invenção e que algumas características da invenção podem operar de modo vantajoso sem um correspondente uso das outras características.

REIVINDICAÇÕES.

1. Processo para regenerar ácidos de ditiofósforo oxilados, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

5 a) proporcionar uma solução orgânica, a referida solução orgânica contendo um dissulfeto formado através da oxidação da ligação enxofre-enxofre de um extrator selecionado a partir do grupo consistindo de ácido ditiofosfórico, ácido ditiofosfônico e ácido ditiofosfínico,

10 b) contatar a referida solução orgânica com um metal,

c) reagir o referido metal com o referido dissulfeto na referida solução orgânica para formar um complexo metálico e regenerar o referido extrator, o referido complexo metálico se forma com a referida solução orgânica livre de hidrogênio nascente e de hidrogênio gasoso,

15 d) e ainda inclui as etapas adicionais de extrair o referido complexo metálico com um ácido para produzir um extrator ácido de ditiofósforo livre e retornando o referido extrator ácido de ditiofósforo livre para um circuito de extração por solvente.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui a etapa adicional de retornar o referido complexo metálico para um circuito de extração por solvente.

25 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido complexo metálico

se forma com um metal selecionado a partir do grupo consistindo de cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui a etapa adicional de agitação da referida solução orgânica durante a referida reação do referido extrator.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui a etapa adicional de usar um agente de separação selecionado a partir do grupo consistindo de uma solução aquosa e água para separar o extrator regenerado na referida solução orgânica do metal não reagido na etapa c.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido metal reagido com a referida solução orgânica é recuperado com o referido extrator em um circuito de extração por solvente.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido reagente forma o referido complexo metálico com um metal de sacrifício para regenerar o extrator ácido ditiofosfínico, o referido metal de sacrifício sendo selecionado a partir do grupo consistindo de cobalto e níquel; e incluindo a etapa adicional de introduzir o referido complexo metálico dentro de um circuito de extração por solvente para recuperar o referido metal de sacrifício.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido metal possui uma área superficial específica de pelo menos $0,001 \text{ m}^2/\text{g}$.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido complexo metálico se forma a uma temperatura entre cerca de 20°C e 95°C.

FIG.1

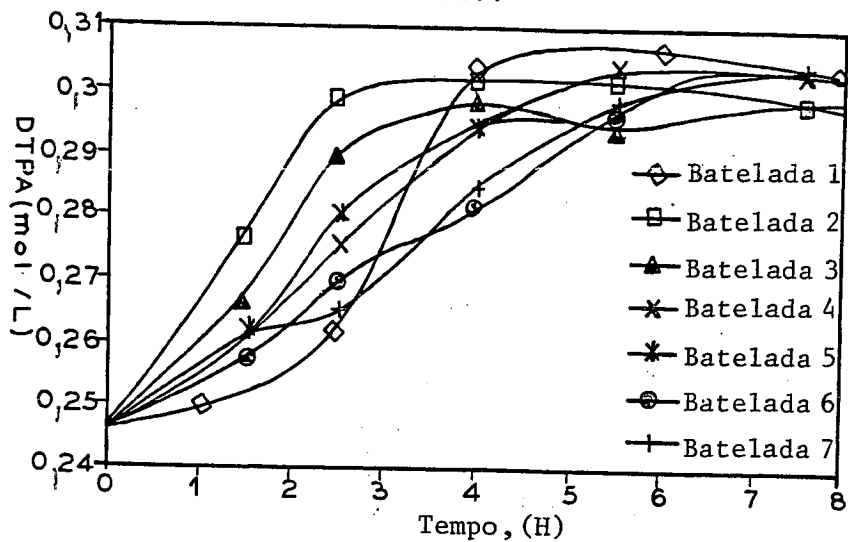


FIG.2

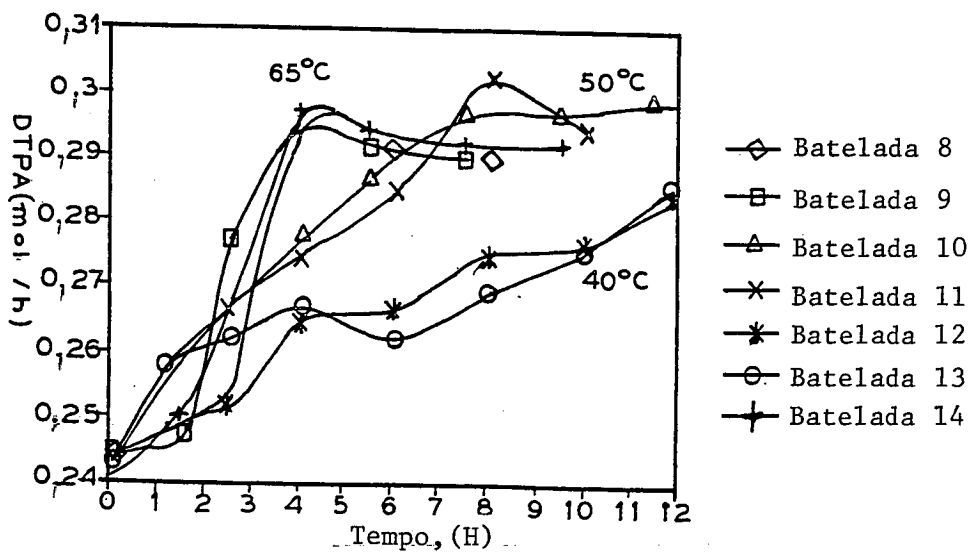


FIG. 3

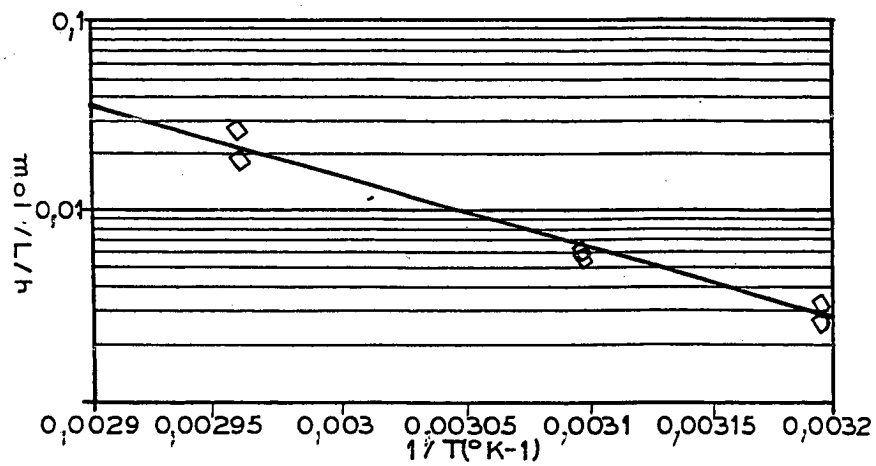
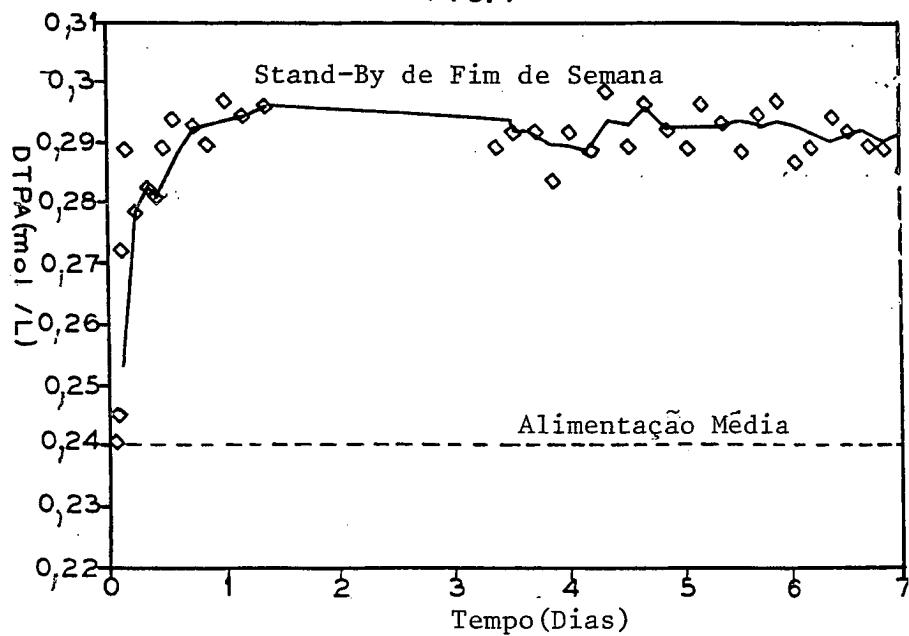


FIG. 4



RESUMO

"REGENERAÇÃO LIVRE DE HIDROGÊNIO DE EXTRATORES DITIOFÓSFORO METÁLICOS"

Este é um método de regenerar ácidos de ditiofósforo a partir de dissulfetos contendo ligações enxofre-enxofre, formadas através da oxidação de ácidos de ditiofósforo, tais como ligações enxofre-enxofre de ácidos ditiofosfórico, ditiofosfônico e ditiofosfínico, em uma fase orgânica de extração por solvente onde o ácido de ditiofósforo é dissolvido em um diluente. Este processo reage o metal diretamente com a solução orgânica contendo o dissulfeto para produzir uma forma complexa metálica carregada do extrator ditiofósforo regenerado na solução orgânica. Esse complexo metálico se forma através da reação direta do metal com os dissulfetos sem requerer a presença ou a formação do hidrogênio nascente ou gasoso. A solução orgânica contendo o extrator ditiofósforo regenerado pode ser igualmente diretamente reciclada para dentro de um circuito de extração por solvente ou reciclada após o metal carregado ser extraído.