



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 32778 B1

(51) Cl. internationale :
C22B 3/00

(43) Date de publication :
01.11.2011

(21) N° Dépôt :
33824

(22) Date de Dépôt :
09.05.2011

(30) Données de Priorité :
14.10.2008 US 61/105,252

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/US2009/056966 15.09.2009

(71) Demandeur(s) :
CYTEC TECHNOLOGY CORP., 300 Delaware Avenue Wilmington DE 19801 (US)

(72) Inventeur(s) :
CAMPBELL, John ; OWENS, Susan ; SODERSTROM, Matthew ; BEDNARSKI, Troy ; MARIN, Gustavo

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

(54) Titre : **RÉACTIFS D'EXTRACTION DE MÉTAL AYANT UNE RÉSISTANCE ACCRUE À LA DÉGRADATION**

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition d'extraction à base de solvants et un procédé d'utilisation de la composition. La composition contient jusqu'à 70 % en poids d'au moins un agent d'extraction d'ortho-hydroxyarylcétoxime et/ou d'au moins un agent d'extraction d'ortho-hydroxyarylaldoxime, de sels et de mélanges de ceux-ci ; d'environ 0,1 à environ 20 % en poids d'au moins un agent anti-dégradation contenant un hydroxyle aromatique essentiellement insoluble dans l'eau. La composition contient facultativement un modificateur d'équilibre.

RESUME

La présente invention a pour objet une composition d'extraction à base de solvants et un
540 procédé d'utilisation de la composition. La composition contient jusqu'à 70 % en poids d'au
moins un agent d'extraction d'orthohydroxyarylcétoxime et/ou d'au moins un agent
d'extraction d'orthohydroxyarylaldoxime, de sels et de mélanges de ceux-ci ; d'environ 0,1 à
environ 20 % en poids d'au moins un agent anti-dégradation contenant un hydroxyle
aromatique essentiellement insoluble dans l'eau. La composition contient facultativement un
545 modificateur d'équilibre.

REACTIFS D'EXTRACTION DE METAL AYANT UNE RESISTANCE ACCRUE A LA DEGRADATION

Domaine de l'invention

32778 01 NOV 2011

5

La présente invention porte sur des compositions d'agents anti-dégradation organiques et solubles et d'agents d'extraction d'oxime pour utilisation dans l'extraction par solvant de métaux à partir de matériaux de départ contenant des nitrates. Plus particulièrement et dans le cadre de l'invention, les compositions résistent à la nitration et l'hydrolyse lorsqu'elles sont

10 utilisées en même temps que ces charges contenant des nitrates.

Contexte de l'invention

Les agents d'extraction par solvant sont connus par leur capacité de récupérer des métaux, particulièrement le cuivre, à partir des courants aqueux et comprennent les réactifs d'oxime, particulièrement ceux d'orthohydroxyarylaldoxime et d'orthohydroxyarylcétoxime. Alors que

15 ces réactifs se sont avérés être d'efficacité au niveau de la récupération du cuivre d'une solution, l'un des problèmes ayant apparus au niveau de l'application de ces réactifs est que les réactifs d'aldoxime et de cétoxime qui sont continuellement utilisés dans les circuits d'extraction des métaux peuvent être dégradés et le niveau de la dégradation peut affaiblir l'efficacité du transfert des métaux de la solution de lixiviation à la solution de décapage. Il a été constaté

20 d'une manière particulière que ce problème devient plus marqué lors de l'extraction de valeurs de métaux de certains minerais. En Chili, il y a beaucoup de gisements minéraux qui sont appelés des gisements de cuivre porphyrique. Normalement, ces gisements ne contiennent pas de hautes concentrations de nitrates, mais dans quelques parties du monde ces gisements peuvent contenir une grande quantité de nitrates. Sont particulièrement remarquables les

25 gisements dans la région désertique Atacama au Nord du Chili où la minéralogie de la région donne lieu au nitrate ou le salpêtre du Chili (NaNO_3) qui est un minerai à solubilité élevée ainsi que le nitre (KNO_3). Il a été découvert que ces gisements causent des problèmes dans le procédé d'extraction par solvant particulièrement avec la dégradation des réactifs de l'extraction par solvant.

30 Au court des dernières années, un nombre d'articles et de brevets ont apparu et qui ont présenté des manières pour réduire la dégradation des oximes lorsqu'ils sont en contact avec des charges qui contiennent des nitrates. Beaucoup de ces articles et brevets ont apporté des modifications au niveau opérationnel d'un jus de lixiviation fort (PLS). Celles-ci comprennent la réduction de

la concentration en nitrates, l'augmentation du pH, le contrôle du potentiel d'oxydoréduction de
35 la charge et la réduction du transfert des impuretés du jus de lixiviation à l'électrolyte. Tenant
compte des taux élevés de circulation du PLS dans les procédé d'extraction par solvant, la
combinaison d'une ou plus de ces modifications dans une fiche schématique de circuit
d'extraction est une question d'une très grande importance. L'ajout des extincteurs de l'acide
nitreux comme l'acide sulfamique et l'urée à l'électrolyte en circulation est prouvé être
40 d'efficacité au niveau de la protection des oximes si les ions du nitrate sont transférés de la
solution de lixiviation à la solution électrolytique. Une autre manière de traiter le problème est
d'utiliser un réactif à base d'oxime de 2-hydroxy-5-alkyl-acétophénone (cétone) ayant été
signalée comme ayant une stabilité plus élevée que celle des salicylaldoximes lors du contact
avec les courants aqueux de ce type. Les formulations de cétoxime contiennent une
45 concentration élevée de nonyl phénol résiduel provenant de leur lieu de fabrication et passant à
travers ces formulations et, comme présenté dans cette demande de brevet, ce phénol résiduel
pourrait être l'une des causes du niveau élevé de leur stabilité par rapport à celui des
salicylaldoximes. Les cétoximes sont des réactifs plus faibles que les salicylaldoximes ; donc,
en utilisant ces o-hydroxyarylcétoximes, l'extraction du cuivre pourrait être limitée dans un
50 stade où la teneur est haute ou où les charges de pH sont faibles. La fourniture d'une
formulation forte et stable d'oxime pour ces charges aqueuses et agressives remplacerait le
besoin d'apporter des modifications chères au jus de lixiviation fort lors de l'activation de la
récupération maximale du cuivre à partir des solutions à haute teneur en cuivre / faible pH.

Les formulations du réactif qui pourraient résister à cette forte dégradation lors du contacte avec
55 ces courants ou des conditions similaires seraient un développement au niveau des technologies
existantes.

Résumé de l'invention

L'utilisation des agents anti-dégradation solubles et organiques dans une formulation avec des
salicylaldoximes et/ou des cétoximes modifiés ou non modifiés pour réduire le taux de nitration
60 et d'hydrolyse des oximes durant l'extraction et la réextraction du cuivre à partir de la phase
organique lorsqu'il est en contacte avec des courants qui contiennent des nitrates.

Description détaillée de l'invention

La présente invention porte sur une composition d'extraction par solvant, un procédé
d'extraction par solvant et particulièrement un procédé d'extraction de métaux, et précisément

65 l'extraction du cuivre à partir de solutions aqueuses, et particulièrement de solutions obtenues par la lixiviation des minerais.

Elle est connue extraire des métaux et particulièrement le cuivre à partir de solutions aqueuses qui contiennent des métaux sous forme, par exemple, de sels, en créant un contact entre la solution aqueuse et la solution d'un agent d'extraction par solvant dans un solvant organique immiscible en l'eau et en séparant ensuite la phase du solvant chargée avec les métaux, c'est-à-dire contenant au moins une partie des métaux sous forme d'un complexe. Les métaux peuvent être donc récupérés par la désorption au moyen d'une solution à faible pH (l'électrolyte) suivie, par exemple, par l'extraction électrolytique. Plus communément, les solutions aqueuses, objet d'extraction, qui contiennent des métaux sont le résultat de la lixiviation acide des minerais.

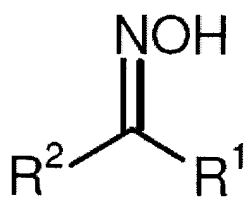
75 Les agents d'extraction par solvant qui ont été valorisés durant les dernières années et particulièrement en matière de récupération du cuivre à partir des solutions aqueuses comprennent des réactifs d'oximes, en particulier des o-hydroxyaryloximes et des o-hydroxyarylcétoximes. Bien que de tels réactifs ont révélé une efficacité en matière de récupération du cuivre à partir des solutions, le problème qui a été rencontré lors de l'application de tels réactifs est que les réactifs d'aldoxime et de cétoxime en utilisation continue peuvent être dégradés et la dégradation pourrait atteindre un niveau qui affaiblira l'efficacité du transfert du métal de la solution de lixiviation à la solution de désorption. En particulier, on a noté que ce problème devient plus marqué quand les valeurs du métal sont extraites à partir de certains minerais. En Chili, il y a de grands gisements de ce qui est appelé les gisements de cuivre porphyrique. Normalement, les gisements ne contiennent pas de hautes concentrations de nitrates, mais dans quelques parties du monde ces gisements peuvent contenir une grande quantité de nitrates. Les gisements dans la région désertique Atacama au Nord du Chili ou la minéralogie de la région donnent lieu à des nitrates ou le salpêtre du Chili (NaNO_3) qui est un minerai à solubilité élevée et causent aussi le nitre (KNO_3). Il a été découvert que ces minerais causent des problèmes dans le procédé d'extraction par solvant particulièrement avec la dégradation des réactifs de l'extraction par solvant. Les formulations du réactif qui pourraient résister à cette forte dégradation lors du contact avec ces courants ou des conditions similaires seraient un développement au niveau des technologies existantes.

Selon un premier aspect de la présente invention, il y est prévu une extraction par solvant comprenant un ou plusieurs orthohydroxyaryldoximes et/ou un ou plusieurs orthohydroxyarylcétoximes, et/ou un ou plusieurs modificateurs d'équilibre et un ou plusieurs

agents anti-dégradation présents (comme pourcentage de formulation en utilisation) à partir d'environ 0,1 à 20%, et préférablement de 0,5 à 10%. Il est préférable que les compositions comprennent également un solvant organique immiscible dans l'eau.

- 100 Selon la présente invention, les compositions peuvent faciliter la réduction de la dégradation des oximes dans les circuits d'extraction par solvant lors du contact avec des charges aqueuses qui contiennent des ions de nitrate.

Les composés des orthohydroxyarylcétoximes utilisés dans la présente invention sont en grande partie insolubles dans l'eau et ont préférablement la formule qui suit :



105

Formule (1)

dans laquelle :

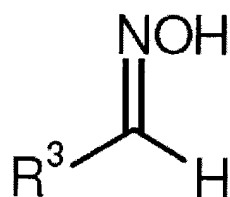
R1 est un groupe d'hydrocarbyle substitué

R2 est un groupe d'orthohydroxyaryl substitué,

110

et les sels de ceux-ci.

Les composés d'orthohydroxyaryldoxime utilisés dans la présente invention sont en grande partie insolubles dans l'eau et ont préférablement la formule qui suit :



Formule (2)

- 115 dans laquelle :

R3 est un groupe d'orthohydroxyaryl substitué,

et les sels de celui-ci.

Alors que l'invention est décrite dans les présentes en référence aux composés des formules (1) et (2), il est entendu qu'elle porte sur lesdits composés dans toutes les formes tautomères
120 possibles, et également sur les complexes formés entre les orthohydroxyaryldoximes ou les orthohydroxyarylcétoimes et les métaux, et particulièrement le cuivre.

Il est préférable que les groupes d'hydrocarbyle substitué et qui peuvent être représentés par R1 comprennent des groupes d'alkyle et d'aryle y compris une combinaison de ceux-ci, comme les groupes d'aralkyle et d'alkaryle sur option substitués.

125 Les exemples des groupes d'alkyle sur option substitué et qui peuvent être représentés par R1 comprennent des groupes d'alkyle dans lesquels les groupes caractéristiques de l'alkyle contiennent entre 1 à 20, en particulier entre 1 à 4, atomes de carbone. L'orthohydroxyarylcétoime préféré est celui dans lequel R1 est l'alkyle, contenant de préférence jusqu'à 20, et en particulier jusqu'à 10, et plus préférablement jusqu'à 3 atomes de
130 carbone aliphatique saturé, et le R1 est plus préférablement est un groupe de méthyle.

Les exemples des groupes d'aryles substitué et qui peuvent être représentés par R1 comprennent des groupes de phényle substitué. Lorsque R1 est un groupe d'aryle, il est préférable qu'il soit un groupe de phényle non substitué.

La quantité totale des orthohydroxyaryldoximes et des orthohydroxyarylcétoimes en poids
135 de la composition est souvent de 70% et ne dépasse pas communément les 60%, et généralement les 50% pds/pds. Souvent, la quantité totale des orthohydroxyaryldoximes et des orthohydroxyarylcétoimes en comprend au moins 1% en poids, communément au moins 2,5% en poids et souvent au moins 5% en poids de la composition et il est préférable qu'elle comprenne entre 7,5 à 20%, comme environ 10%, en poids de la composition.

140 Les modificateurs d'équilibre utilisés dans la présente invention sont en grande partie insolubles dans l'eau. Les modificateurs d'équilibre préférés peuvent être des alkylphénols, des alcools, des esters, des éthers et des polyéthers, des carbonates, des cétones, des nitriles, des amides, des carbamates, des sulfoxydes, des sels d'amines, des composés quaternaires d'ammonium et des mélanges des ces modificateurs.

145 Les agents anti-dégradation utiles dans la présente invention ne doivent pas avoir un effet néfaste sur le procédé d'extraction par solvant du cuivre. Plus particulièrement, l'agent anti-dégradation ne doit pas interférer dans le transfert du cuivre ; il doit être sélectif concernant les métaux qui peuvent être présents en une concentration importante dans la solution de la

lixiviation ; il ne doit pas avoir un effet néfaste sur la performance de la cinétique ; il ne doit pas
150 avoir un effet néfaste sur la stabilité de l'agent d'extraction, et il ne doit pas avoir un effet
néfaste sur la performance physique de la phase organique. Les agents anti-dégradation utilisés
dans la présente invention sont en grande partie insolubles dans l'eau.

Les exemples des compositions chimiques comprennent tous les phénols qui contiennent un ou
plusieurs groupes OH, des résorcinols, des catéchols, des naphthols et des mélanges de ces
155 compositions. La position ortho et/ou para par rapport au groupe hydroxy doit être exempte de
substitution pour permettre la nitration. Les composées doivent inclure un groupe d'agents de
solubilisation pour assurer la solubilité du diluant (par exemple, les groupes d'hydrocarbyle
substitué qui peuvent préférentiellement comprendre des groupes d'alkyle et d'aryle sur option
substitués contenant des combinaisons de ces derniers, tels que des groupes d'aralkyle et
160 d'alkaryle ayant de 6 à environs 20 carbones).

Les solvants organiques qui peuvent être présents dans la composition comprennent tout solvant
organique mobile, ou un mélange de solvants, qui est immiscible avec l'eau et inerte, dans les
conditions d'extraction, aux autres matières présentes. Il est préférable que le solvant organique
ait une faible teneur en hydrocarbure aromatique.

165 Les solvants organiques préférés sont les solvants d'hydrocarbure qui contiennent des
hydrocarbures aliphatiques, alicycliques et aromatiques et les mélanges de ces substances ainsi
que les hydrocarbures chlorés comme le trichloréthylène, le perchloroéthylène, le
trichloroéthane et le chloroforme.

Les solvants organiques ayant une faible teneur aromatique hautement préférés comprennent les
170 solvants et des mélanges de solvants dans lesquels la quantité d'hydrocarbures aromatiques
présente dans le solvant organique est moins de 30%, généralement moins de 23%, souvent
moins de 5% et fréquemment moins de 1%.

Les exemples des solvants d'hydrocarbure comprennent ESCAID 110, ESCAID 115, ESCAID
120, ESCAID 200 et ESCAID 300 commercialisés par Exxon, Houston Texas (dont ESCAID
175 est la marque déposée), SHELLSOL D70 et D80 300 commercialisés par Shell Oil, Houston
TX (dont SHELLSOL est la marque déposée), et CONOCO 170 commercialisé par Conoco,
Ogden, UT (dont CONOCO est la marque déposée). Les solvants appropriés sont les solvants
d'hydrocarbure qui comprennent des solvants à point d'inflammabilité élevé et les solvants à

180 teneur élevée en aromatique comme le SOLVESSO 150 commercialisé par Exxon (dont SOLVESSO est la marque déposée).

Les solvants qui sont plus préférés sont ceux ayant une faible teneur aromatique. Certains solvants appropriés ayant une faible teneur aromatique ont des teneurs aromatique de <1% pds/pds, par exemple, les solvants d'hydrocarbure comme ESCAID 110 qui est commercialisé par Exxon (dont ESCAID est la marque déposée) et ORFOM SX 10 et ORFOM SX 11 qui sont
185 commercialisés par Phillips Petroleum, Bartlesville, OK (dont ORFOM est la marque déposée). Sont particulièrement préférés, cependant, sur la base de la faible toxicité et la grande disponibilité, les solvants d'hydrocarbure dont la teneur aromatique est relativement faible comme le kérosène, par exemple ESCAID 100 qui est un distillat de pétrole ayant une teneur aromatique totale de 23% commercialisé par Exxon (dont ESCAID est la marque déposée), ou
190 ORFOM SX7, commercialisé par Phillips Petroleum (dont ORFOM est la marque déposée).

Dans de nombreux modes de réalisation, la composition contient au moins 30%, souvent au moins 45% en poids, préférablement de 50 à 95% pds/pds d'un solvant d'hydrocarbure immiscible dans l'eau.

Avantageusement, il peut être préférable de fabriquer et de fournir la composition sous forme
195 d'un concentré. Le concentré peut être donc dilué en ajoutant des solvants organiques comme décrit ci-dessus dans les présentes pour produire des compositions dans les gammes décrites ci-dessus. Lorsque les concentrés contiennent un solvant, il est préférable que le même solvant soit utilisé pour diluer le concentré à la gamme de concentration 'd'usage'. Dans de nombreux modes de réalisation, la composition du concentré contient jusqu'à 30%, souvent 20% en poids,
200 préférablement jusqu'à 10% pds/pds d'un solvant d'hydrocarbure immiscible dans l'eau. Souvent, la composition du concentré contient plus de 5% pds/pds du solvant d'hydrocarbure immiscible dans l'eau. Dans certains concentrés à haute puissance, il peut être nécessaire d'utiliser une teneur en hydrocarbure aromatique plus élevée que la normale. Dans des cas où on utilise un solvant qui contient un haut taux d'hydrocarbures aromatiques dans le concentré,
205 on peut utiliser un solvant à une faible teneur en hydrocarbures aromatiques pour diluer le concentré à la gamme de concentration 'd'usage'.

Selon un deuxième aspect de la présente invention, il y est prévu un procédé pour l'extraction d'un métal à partir d'une solution dans laquelle une solution acide qui contient un métal dissous est connectée à une composition d'extraction par solvant, par laquelle au moins une fraction du
210 métal est extraite dans la solution organique, caractérisée par le fait que la composition de

l'extraction par solvant contient un solvant organique immiscible dans l'eau, un ou plus d'orthohydroxyaryldoximes modifiés ou non-modifiés, un ou plus d'orthohydroxyarylcétoximes modifiés ou non-modifiés et un agent anti-dégradation présent (comme pourcentage de la formulation d'usage) à partir d'environ 0,1 à 20% mais
215 préférablement de 0,5 à 10%.

Les métaux qui peuvent être extraits dans le procédé selon le deuxième aspect de la présente invention comprennent le cuivre, le fer, le cobalt, le nickel, le manganèse et le zinc, plus préférablement le cuivre.

Les orthohydroxyaryldoximes, les orthohydroxyarylcétoximes, les modificateurs d'équilibre,
220 l'agent anti-dégradation et le solvant organique immiscible dans l'eau sont comme décrits avant dans les présentes.

La solution aqueuse acide de laquelle les métaux sont extraits par le procédé du deuxième aspect de la présente invention a souvent un pH dans la gamme de 1 à 7, préférablement de 0 à 5, le plus préférable étant qu'il soit de 0,25 à 3,5. La solution peut être dérivée à partir de la
225 lixiviation des minerais ou peut être obtenue à partir d'autres sources, par exemple les courants de déchets qui contiennent des métaux.

La concentration du métal, en particulier le cuivre, dans la solution aqueuse acide changera largement selon la source de la solution par exemple. Lorsque la solution est dérivée à partir de la lixiviation de minerais, la concentration du métal est souvent de jusqu'à 75g/l et le plus
230 souvent jusqu'à 1 à 40g/l.

Les compositions d'extraction par solvant préférées sont ceux qui contiennent l'un de ce qui suit :

1) Un mélange de 5-(alkyle en C8 à C14)-2-hydroxybenzaldoxime et l'oxime 5-(alkyle en C8 à C14)-2-hydroxyacétophène dans un rapport de poids entre environ 90:10 à environ 50:50
235 d'aldoxime à la cétoxime, et/ou un modificateurs ou plus sélectionnés à partir du 2,2,4-

Triméthyl-1,3-pentanediol mono-isobutyrate, 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol mono-benzoate, 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol di-isobutyrate, 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol di-benzoate, butyle adipate, pentyle adipate, hexyle adipate, isobutyle héptyle cétone, nonanone, diundécyle cétone, 5,8-diéthylodécane-6,7-dione, tridecanol, et le nonyle phénol,

240 et un agent d'anti-dégradation sélectionné à partir de ceux décrits ci-dessus, présents (comme pourcentage de la formulation d'usage) à partir d'environ 0,1 à 20% mais préférablement de 0,5 à 10%.

2) Un mélange de 5-(alkyle en C8 à C14)-2-hydroxybenzaldoxime ou l'oxime 5-(alkyle en C8 à C14)-2-hydroxyacétophénone, un modificateur ou plus sélectionnés à partir du 2,2,4-

245 triméthyl-1,3-pentane diol mono-isobutyrate, 2,2,4-triméthyl-1,3-pentane diol mono-benzoate, 2,2,4-triméthyl-1,3-pentane diol di-isobutyrate, 2,2,4-triméthyl-1,3-pentane diol di-benzoate, butyle adipate, pentyle adipate, hexyle adipate, isobutyle heptyle cétone, nonanone, diundécyl cétone, 5,8-diéthyl dodécane-6,7-dione, tridecanol, et nonyle phénol, et un agent anti-dégradation sélectionné à partir de ceux décrits ci-dessus, présents (comme pourcentage de la
250 formulation d'usage) à partir d'environ 0,1 à 20% mais préférablement de 0,5 à 10%.

Le procédé du deuxième aspect de la présente invention peut être mis en œuvre en mettant en contact la composition de l'agent d'extraction par solvant et la solution aqueuse acide. Si l'on désire, des températures ambiantes ou élevées comme jusqu'à 70°C peuvent être utilisées. Souvent, une température entre 5 à 60°C, et préférablement entre 15 à 40°C, est utilisée. La
255 solution aqueuse et l'agent d'extraction par solvant sont généralement mélangés pour maximiser les zones inter-faciales entre les deux solutions. Le rapport de volume des agents d'extraction par solvant pour les solutions aqueuses est communément entre 20:1 et 1:20, et préférablement entre 5:1 et 1:5. Dans plusieurs modes de réalisation, pour réduire la taille de l'unité et maximiser l'utilisation des agents d'extraction par solvant, les taux de volume des solvants
260 organiques pour les solutions aqueuses qui s'approchent de 1:1 sont maintenus en remettant l'un des courants en circulation.

Après le contact avec la solution aqueuse acide, le métal peut être récupéré à partir du solvant d'extraction par un contact avec une solution de désorption aqueuse et acide.

La solution de désorption aqueuse dans le procédé selon le deuxième aspect de la présente invention est généralement acide, ayant communément un pH de 2 ou moins, et préférablement
265 un pH de 1 ou moins, par exemple, un pH entre -1 et 0,5. La solution de désorption contient communément un acide minéral, particulièrement un acide sulfurique, un acide nitrique ou un acide hydrochlorique. Dans de nombreux modes de réalisation, des concentrations de l'acide, en particulier pour l'acide sulfurique, entre 1300 et 200 g/l sont utilisées. Lorsque le minéral extrait
270 est le cuivre, la solution de désorption préférée contient un électrolyte décapé ou épuisé

provenant d'une cellule d'extraction électrolytique du cuivre, contenant de manière typique jusqu'à 80g/l de cuivre, souvent plus de 20g/l et préférablement entre 30 à 70g/l de cuivre, et jusqu'à 220g/l d'acide sulfurique, souvent plus que 120g/l d'acide sulfurique, et préférablement entre 150 à 180 g/l d'acide sulfurique.

275 Le taux de volume de la solution organique pour la solution de désorption aqueuse dans le procédé du deuxième aspect de la présente invention est communément sélectionnée pour être autant que nécessaire pour atteindre le transfert, par litre de la solution de désorption, de jusqu'à 50g/l de métal, en particulier le cuivre dans la solution de désorption à partir d'une solution organique. Dans plusieurs procédés industriels d'extraction électrolytique de cuivre, le transfert
280 est souvent entre 10g/l et 35g/l, et préférablement entre 15 et 20g/l de cuivre par litre de la solution de désorption est transféré à partir de la solution organique. Les taux de volume de la solution organique pour la solution aqueuse est d'entre 1:2 et 15:1 et préférablement entre 1:1 et 10:1, en particulier entre moins de 6:1 sont communément utilisées.

Le procédé de séparation et celui de désorption peuvent être effectués par une technique
285 d'extraction par lot classique ou (par technique de contact de colonnes ou de mixeur-décanteur). La dernière technique est généralement préférée puisqu'elle remet en circulation, de manière continue, la phase organique de désorption, permettant ainsi au seul volume du réactif organique d'être utilisé répétitivement pour la récupération du métal.

Un mode de réalisation préféré dans le deuxième aspect de la présente invention comprend un
290 procédé pour l'extraction d'un métal à partir d'une solution aqueuse et acide dans laquelle :

Dans la première étape, la composition du solvant d'extraction contient un solvant organique immiscible dans l'eau, un orthohydroxyaryldoxime ou plus et/ou un orthohydroxyarylcétoxime ou plus, et un modificateur d'équilibre ou plus et un agent d'anti-dégradation est d'abord mis en contact avec la solution aqueuse et acide qui contient le métal ;

295 Dans la deuxième étape, il est précédé à la séparation de la composition d'extraction par solvant qui contient le complexe du solvant d'extraction du métal à partir de la solution aqueuse et acide ;

Dans la troisième étape, il est procédé à la mise en contact de la composition d'extraction par solvant qui contient le complexe du solvant d'extraction du métal avec une solution de
300 désorption aqueuse et acide pour effectuer la désorption du métal à partir de la phase immiscible dans l'eau ;

Dans la quatrième étape, il est procédé à la séparation de la composition de l'extraction par solvant dont la quantité de métal est réduite de la solution de désorption aqueuse chargée.

L'invention sera illustrée mais pas limitée par les exemples suivants.

305 Exemples

Un dépistage pour évaluer si les additifs anti-dégradation sont efficaces dans la récupération des espèces de nitration dans les systèmes à deux phases. Un phénol actif de surface (p-tertamyphénol, TAP) est intégré dans une phase organique et cette phase organique est mise en contact avec un jus de lixiviation fort qui contient différents cations et anions (y compris les nitrates), le niveau du phénol nitré mesuré après la mise en contact donne « un potentiel de nitration » à une composition donnée de PLS. En plus de la mesure de la possibilité de nitration pour un jus de lixiviation fort, ce dépistage (essai par TAP) peut être utilisé comme une mesure pour indiquer la possibilité de nitration dans les charges de jus de lixiviation fort des sites miniers.

315 L'ajout d'un agent anti-dégradation immiscible dans l'eau à la phase organique en plus de TAP suivi par la mise en contact de la phase organique avec un jus de lixiviation fort contenant des nitrates, donne une indication de l'habilité de l'agent à récupérer les espèces de nitration dans une concurrence avec le TAP fortement réactif. Les agents anti-dégradation ayant la capacité de récupérer les espèces de nitration dans ces conditions doivent protéger les salicylaldoximes/cétoximes moins réactifs contre la nitration dans ces conditions.

Dépistage de TAP

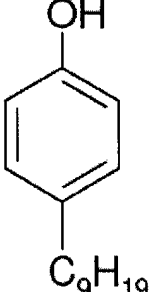
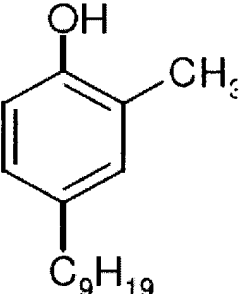
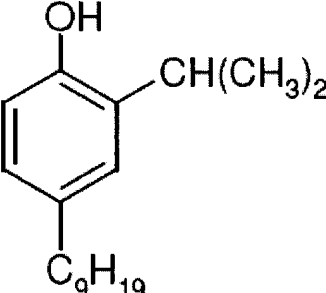
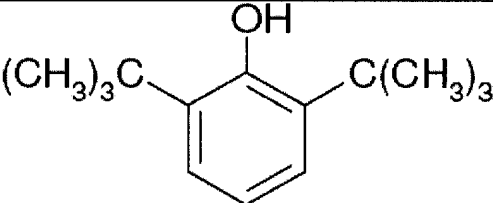
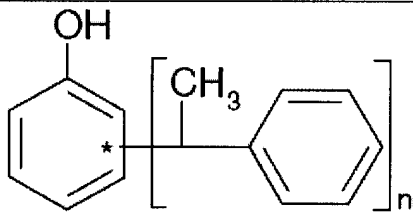
Une solution de TAP (0,0002M) avec/sans agent anti-dégradation (0,004M) dans l'heptane (5 ml) est agitée en contact avec un jus de lixiviation fort contenant des nitrates (50 ml) pendant 3 heures à 35°C. La phase organique est séparée et le niveau de TAP nitré est déterminé par GC.

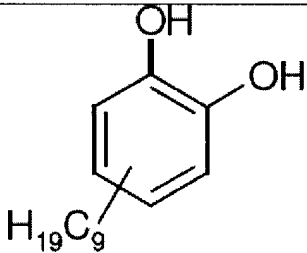
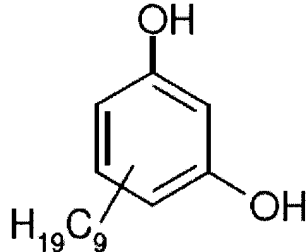
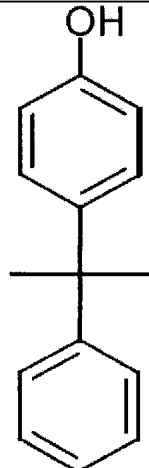
325 Tous les essais sont effectués en double.

Composition de PLS :

	Cuivre	7g/l
	Fer	5g/l
	Nitrate	45g/l
330	Chlorure	10g/l
	pH	1,2

Tableau 1

Essai	Double	Agent anti-dégradation	Zone TAP nitré %	Moyenne TAP nitré %
Contrôle	1 2	Néant Néant	79,05 77,2	78,1
A	1 2		51,89 50,34	51,1
B	1 2		55,3 51,69	53,5
C	1 2		69,2 68,6	68,9
D	1 2		60,2 61,7	60,9
E	1 2	 <p>n = 1,2 ou 3</p>	42,8 42,0	42,4

F	1 2		0 0	0
G	1 2		0 0	0
H	1 2		4,4 5,9	5,1

335 Conclusion

Dans tous les cas, la présence de l'agent anti-dégradation non immiscible dans l'eau dans la phase organique a présenté une capacité à récupérer les espèces de nitration tout en étant en présence d'un tert-amyl phénol hautement réactif.

Protection des oximes en contact avec la charge à contenu élevé en nitrate

340 Pour conformer la nature protectrice de ces agents anti-dégradation sur les oximes commerciaux, les expériences suivantes ont été réalisées. Pour montrer l'activité de ces composés et de ces composés, un agent anti-dégradation présentant une activité moyenne du dépistage TAP est choisi pour illustrer l'effet. Réactif utilisé: isomères mélangés de (1-phényléthyl) phénol, (Tableau 1, essai E).

345 Exemple 1

Une solution aqueuse de jus de lixiviation fort (400 ml) ayant un pH de 2,0 est préparé contenant 6 g/l de Cu, 3 g/l de fer ferrique, 10 g/l de chlorure et 60 g/l de nitrate. Une solution de kérosène (Orfom SX11) (400 ml) contenant un mélange de 23,6 g de 5-nonylsalicyladloxime et 19 g de Kofaflex TXIB est également préparée. Le jus de lixiviation acide ci-dessus et la solution de kérosène sont placés dans un ballon de réaction équipé d'un agitateur et un condensateur. La température est maintenue à $40\pm 20^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un bain de chauffage externe. Les solutions sont mélangées à 600 tpm avec la continuité des phases étant aqueuses continues. Des échantillons de la matière organique sont extraits à divers intervalles de temps et comme l'oxime nitrés ne permettra pas au cuivre d'être objet de désorption de l'organique une valeur minimale de désorption pour la phase organique est calculée (phase organique extraite avec 2 contacts d'un acide sulfurique 15% à un rapport de 1:5 O/A). Si le degré de nitration devient élevé, un précipité se forme dans la phase organique.

Comme la dégradation hydrolytique des oximes apparaît également pendant la nitration, une charge maximale de la phase organique est également calculée.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Exemple 2

Le procédé de l'exemple 1 est répété, sauf que 24,8 g/l de l'oxime de 2-hydroxy-5-nonylacétophène sont présents dans la phase de kérosène au lieu de la formulation de salicyladloxime.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Exemple 3

Le procédé de l'exemple 1 est répété, sauf que 7,38 g/l de (1-Phényléthyle) phénol (isomère mélangeur) sont présents dans la phase de kérosène en plus d'un mélange de 23,6 g de 5-nonylsalicyladloxime et 19 g de Kodaflex TXIB.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Exemple 4

Le procédé de l'exemple 1 est répété, sauf que 14,76 g/l de (1-Phényléthyle) phénol (isomère mélangeur) sont présents dans la phase de kérosène en plus d'un mélange de 23,6 g de 5-nonylsalicyladloxime et 19 g de Kodaflex TXIB.

375 Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2

Temps à 40°C	Valeur minimale de désorption (Cu ppm)			
	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
	Formulation de salicylaldoxime	Oxime d'hydroxyacétophénone (cétoxime)	Formulation de salicylaldoxime + agent anti-dégradation (~ 1,8%)	Formulation de salicylaldoxime + agent anti-dégradation (~ 3,7%)
0	0	0	0	0
170	Précipité*	0,48	0,27	0,34
336		120	0,32	0,35
502		522	0,43	0,44
619		663	0,32	0,28
* nitruration à un tel niveau que le complexe de cuivre nitré s'est précipité				
Charge max, à 0 h	6,78	6,71	6,78	6,73
Charge max, à 619 h	2,70	5,53	6,47	6,49

Conclusion

380 L'ajout de l'agent anti-dégradation au salicylaldoxime a augmenté de manière significative la stabilité de l'oxime aussi bien à la nitruration qu'à l'hydrolyse par rapport à la formulation de salicylaldoxime non stabilisé et la cétoxime disponible sur le marché.

Essais d'application

385 Outre la stabilisation des oximes en contact avec les charges contenant le nitrate, tout additif ne doit pas produire des effets néfastes sur les performances métallurgiques du réactif commercial. Les tests suivants, effectués en utilisant des réactifs d'extraction Acorga : Méthodes d'essai standard, par rapport aux performances métallurgiques des formulations dans les exemples 1-4, avant et après le test de dégradation.

- (i) Cinétique d'extraction
- (ii) Sélectivité Cu:Fe
- 390 (iii) Désengagement de phase

Essai	Formulation de salicylaldoxime	Oxime d'hydroxyacétophénone (cétoxime)	Formulation de salicylaldoxime + agent anti-dégradation (~	Formulation de salicylaldoxime + agent anti-dégradation (~

			10%)	20%)
Cinétique d'extraction (% ATE)				
A 0 h	89,6	92,1	99,6	98,8
A 619 h	Précipité	58,9	91,1	96,2
Sélectivité Cu:Fe				
A 0h	4990:1	2237:1	3831:1	3414:1
A 619 h	Précipité	1023:1	1653:1	1865:1
Désengagement de phase (secondes) (cont. organique)				
A 0h	27	116	27	34
A 619 h	Précipité	3039	139	229

Conclusion

On peu constater que les propriétés métallurgiques des formulations commerciales ne contenant pas d'agent anti-dégradation sont affectées de manière significative par rapport à celles des formulations contenant l'agent anti-dégradation.

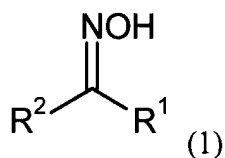
395

REVENDECATIONS POUR L'ENTREE EN PHASE NATIONALE

1. Une composition d'extraction de solvant comportant :

400 a) un agent d'extraction d'oxime choisi parmi :

i) un composé d'ortho-hydroxyarylcéto-xime selon la Formule (1) :

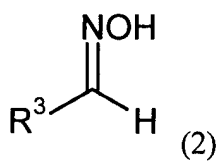


dans laquelle

405 R^1 est un groupe d'hydrocarbyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ sur option substitué ; et

R^2 est un groupe d'ortho-hydroxyaryl sur option substitué ;

ii) un composé d'ortho-hydroxyarylaldo-xime selon la Formule (2) :



410

dans laquelle

R^3 est groupe d'ortho-hydroxyaryl sur option substitué ; et

415 iii) un mélange de (i) et (ii) ;

b) un agent anti-dégradation choisi parmi :

i) un composé de phénol substitué par un membre du groupe choisi parmi :

2 groupes de t-butyl ;

de 1 à 2 groupes de t-butyl et un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

420 de 1 à 3 groupe d'alkyle ;

un groupe de cumyle ;

ii) un catéchol substitué avec le nonyle ;

iii) un resorcinol substitué avec le nonyle ; et

425 iv) des mélanges de (i) à (iii) ; et

c) au moins un solvant organique immiscible dans l'eau.

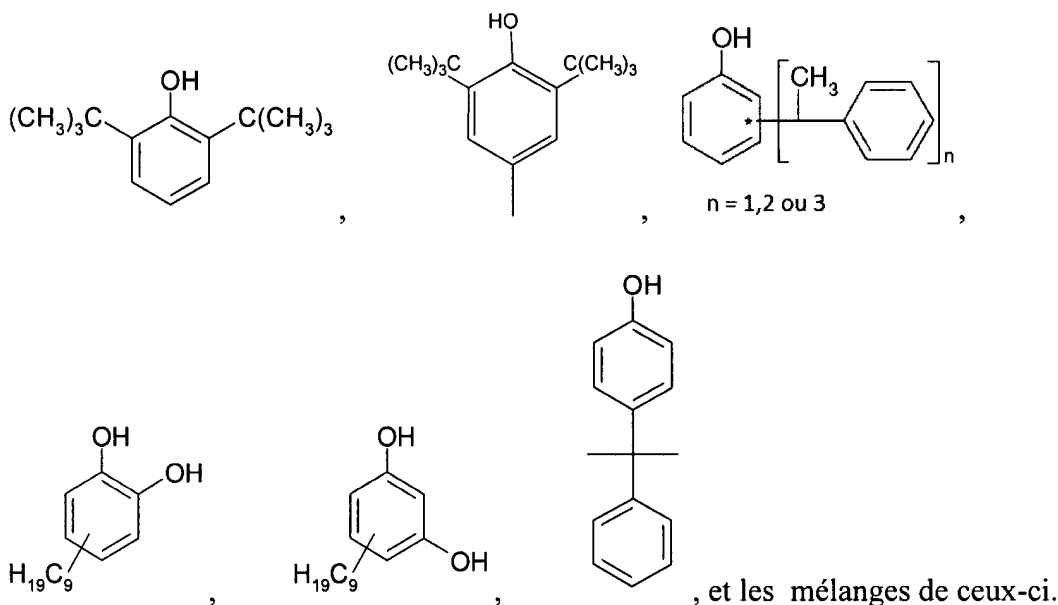
2. Une composition d'extraction par solvant selon la revendication 1 comportant en su un modificateur d'équilibre choisi parmi : les alkylphénols ; les alcools ; les esters ; les éthers ; les polyéthers ; les carbonates ; les cétones ; les nitriles ; les amides ; les carbamates ; les
430 sulphonydes ; les sels d'amines et les composés d'ammonium quaternaire ; et les mélanges de ceux-ci.

3. Une composition d'extraction par solvant selon la revendication 2, dans laquelle le modificateur d'équilibre est choisi parmi : 2,2,4-triméthyl-1,3-pentane-1,3-diol mono-isobutyrate ; 2,2,4-triméthyl-1,3-pentane-1,3-diol mono-benzoate ; 2,2,4-triméthyl-1,3-pentane-1,3-diol di-isobutyrate
435 ; 2,2,4-triméthyl-1,3-pentane-1,3-diol di-benzoate ; butyl adipate ; pentyl adipate ; hexyl adipate ; isobutyl heptyl cétone ; nonanone ; diundecyl cétone ; 5,8-diéthyl-dodecane-6,7-dione ; tridécanol ; et nonyl phénol.

4. Une composition d'extraction par solvant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'orthohydroxyarylcétoxime est un composé de la classe des oximes
440 5-(alkyle en C₈ à C₁₄)-2-hydroxyacétophénone.

5. Une composition d'extraction par solvant selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'orthohydroxyaryldoxime est un composé de la classe des 5-(alkyle en C₈ à C₁₄)-2-hydroxybenzaldoximes.

6. Une composition d'extraction par solvant selon l'une quelconque des revendications
445 précédentes dans laquelle l'agent anti-dégradation est choisi parmi :



7. Une composition d'extraction par solvant selon la revendication 6, dans laquelle l'agent
450 anti-dégradation est un membre du groupe choisi parmi : mono-, di-, ou tri- (1-phényléthyle)
phénol ; les mélanges de ceux-ci ; et leurs isomères.

8. Une composition d'extraction par solvant selon l'une quelconque des revendications
précédentes dans laquelle l'oxime orthohydroxyaryl est présent en une quantité de 1 % à 70 %
du poids total.

455 9. Une composition d'extraction par solvant selon la revendication 8, dans laquelle l'oxime
orthohydroxyaryl est présent en une quantité de 5 % à 50 % du poids total.

10. Une composition d'extraction par solvant selon la revendication 8 ou la revendication 9,
dans laquelle l'oxime orthohydroxyaryl est présent dans une quantité de 7,5 % à 20 % du poids
total.

460 11. Une composition d'extraction par solvant selon l'une quelconque des revendications
précédentes dans laquelle le rapport de poids de
l'orthohydroxyaryldoxime:orthohydroxyarylcétoxime est de 90:10 à 50:50.

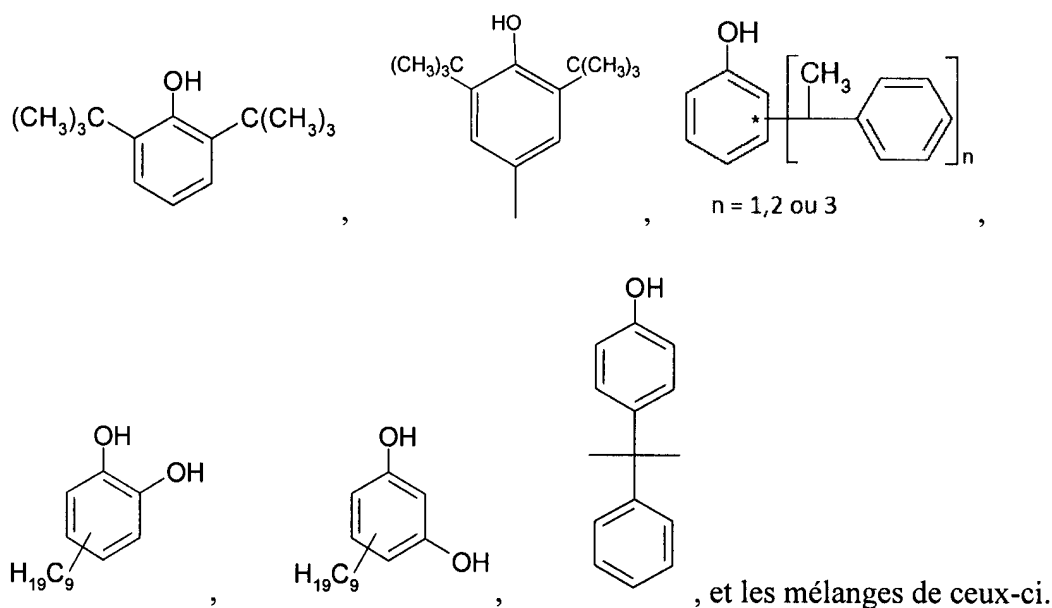
12. Une composition d'extraction par solvant selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'agent anti-dégradation est présent en une quantité de 0,1 % à 20 %
465 du poids total.
13. Une composition d'extraction par solvant selon la revendication 12, dans laquelle l'agent anti-dégradation est présent en une quantité de 0,5 % à 10 % du poids total.
14. Une composition d'extraction par solvant selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le solvant organique a un teneur en hydrocarbure aromatique de
470 moins de 30 % pds/pds.
15. Une composition d'extraction par solvant selon la revendication 14, dans laquelle le solvant organique a un contenu d'hydrocarbure aromatique de moins de 23 % pds/pds.
16. Une composition d'extraction par solvant selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le solvant organique est présent en une quantité de 30 % à 95 %
475 pds/pds.
17. Une composition d'extraction par solvant selon la revendication 16, dans laquelle le solvant organique est présent en une quantité de 50 % à 95 % pds/pds.
18. Un procédé pour l'extraction d'un métal à partir d'une solution aqueuse acide comportant :
- 480 a) la mise en contact d'une solution acide contenant un métal avec une composition d'extraction par solvant selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, formant ainsi un complexe d'extraction de métal-solvant dans une phase immiscible à l'eau ;
- b) la séparation du complexe d'extraction métal-solvant dans la phase immiscible à l'eau de la solution aqueuse acide ;
- 485 c) la mise en contact du complexe d'extraction métal-solvant dans une phase immiscible à l'eau avec une solution de désorption aqueuse acide, résultant ainsi en la désorption du métal de la phase immiscible dans l'eau ; et
- d) séparer la phase immiscible dans l'eau de la solution de désorption aqueuse acide contenant le métal extrait.

- 490 19. Un procédé selon la revendication 18, dans lequel le métal est choisi parmi : le cuivre ; le fer ; le cobalt ; le nickel ; le manganèse ; le zinc ; et les mélanges de ceux.
20. Un procédé selon la revendication 18 ou la revendication 19, dans lequel le métal est le cuivre.
21. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel le rapport de
495 volume de l'agent d'extraction par solvant à la solution aqueuse acide est de 20:1 à 1:20.
22. Un procédé selon la revendication 21, dans lequel le rapport de volume est de 5:1 à 1:5.
23. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 22 comportant en sus le recyclage de l'agent d'extraction par solvant ou la solution aqueuse acide.
24. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, dans lequel la solution
500 de désorption aqueuse acide est un minerai acide choisi parmi : l'acide sulfurique ; l'acide nitrique ; l'acide hydrochlorique ; et les mélanges de ceux-ci.
25. Un procédé pour la réduction de la dégradation d'une composition d'extraction de métal comportant un orthohydroxyaryloxime, le procédé comportant :
- a) ajouter à la composition d'extraction de métal, et/ou un circuit d'extraction par
505 solvant contenant ladite composition d'extraction de métal, un agent anti-dégradation choisi à partir de :
- i) un composé de phénol substitué avec un membre du groupe choisi parmi:
- 2 groupes t-butyle ;
- de 1 à 2 groupe de t-butyle et un groupe alkyle en C₁-C₄ ;
- 510 de 1 à 3 groupes alkyle ; et
- un groupe cumyle ;
- ii) un catéchol substitué avec un nonyle ;
- iii) un resorcinol substitué avec un nonyle ; et
- 515 iv) les mélanges de (i) – (iii),

stabilisant ainsi l'orthohydroxyaryloxime et réduisant la dégradation de la composition d'extraction de métal.

26. Un procédé selon la revendication 25, dans lequel l'orthohydroxyaryloxime est choisi parmi : les oximes 5-(alkyle en C₈ à C₁₄)-2-hydroxyacétophénone ; 5-(alkyle en C₈ à C₁₄)-2-hydroxybenzaldoximes ; et les mélanges de ceux-ci.

27. Un procédé selon la revendication 25 ou la revendication 26, dans lequel l'agent anti-dégradation est choisi à partir de :



28. Un procédé selon la revendication 27, dans lequel l'agent anti-dégradation est un membre du groupe choisi parmi : mono-, di-, ou tri- (1-phényléthyl) phénol ; les mélanges de ceux-ci ; et les isomères de ceux-ci.

29. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, dans lequel l'agent anti-dégradation est présent en une quantité de 0,1 % à 20 % du poids total de la composition d'extraction de métal.

30. Un procédé selon la revendication 29, dans lequel l'agent anti-dégradation est présent en une quantité de 0,5 % à 10 % du poids total de la composition d'extraction de métal.

31. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 30, dans lequel la composition d'extraction de métal comporte en sus un modificateur d'équilibre.

32. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 31, dans lequel la dégradation de la composition d'extraction de métal est due à la nitration et/ou l'oxydation.