

339990

339990

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

Que se solicita por 20 años para España

A favor de Empresa Auxiliar de la Industria, S.A.
entidad española domiciliada en
Madrid, Plaza de Salamanca, número 8

Por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE CADMIUM A
PARTIR DE SOLUCIONES QUE LO CONTIENEN, EN ESPECIAL DE LAS
OBTENIDAS EN EL TRATAMIENTO POR VIA HUMEDA DE DIFERENTES
MINERALES Y DE PRODUCTOS PIRITICOS"

del que son inventores: Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ

Lcdo. José Manuel QUINCOCES MORALES

Madrid, 29 ABR 1967



339990

MEMORIA DESCRIPTIVA

de la PATENTE DE INVENCION que se solicita por 20 años para España, a favor de EMPRESA AUXILIAR DE LA INDUSTRIA, S.A. entidad española domiciliada en Madrid, Plaza de Salamanca, 8, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE CADMIO A PARTIR DE SOLUCIONES QUE LO CONTIENEN, EN ESPECIAL DE LAS OBTENIDAS EN EL TRATAMIENTO POR VIA HUMEDA DE DIFERENTES MINERALES Y DE PRODUCTOS PIRITICOS"

del que son inventores: Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ

Lcdo. José Manuel QUINCOCES MORALES

- El presente invento tiene por objeto la separación sustancial del cadmio del resto de los iones que existen en una disolución, como ocurre en las disoluciones del tratamiento de blendas o de los productos de su tostación, en las
5. lejías ácidas procedentes de la lixiviación de minerales y, en especial, en las procedentes de cenizas de pirita y de las aguas de lavado natural de las piritas e incluso de las procedentes de los desagües de las minas. Se utilizan para ello resinas cambiadoras de ion, consiguiéndose la separación
 10. del cadmio pretendida a través de las etapas de retención, lavado y elución.

Desde hace muchos años se conocen diferentes procesos utilizados para la separación, más o menos completa, de los cationes no férricos contenidos en las piritas, o en las

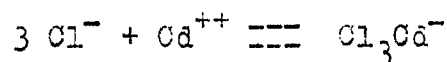
15. cenizas de pirita, pues el beneficio de estos metales puede ser un factor muy importante en la economía global de los sistemas de tratamiento de estos minerales, o, simplemente, coadyuvar a la revalorización de aquéllos que lo contengan.

En el caso de las cenizas de pirita, por ejemplo,
20. los caminos seguidos son tan complicados y para ciertos elementos -como el cadmio- tan laboriosos, que no aconsejan económicamente su recuperación por debajo de cierto contenido.

El procedimiento objeto de esta patente, por su
25. sencillez operativa y por su selectividad, salva las dificultades de los métodos conocidos; puede aplicarse a disoluciones de cadmio muy diluídas, tiene amplia flexibilidad y es independiente de los elementos que acompañan al cadmio en las lejías industriales, por lo que encuentra aplicación en
30. las procedentes de la lixiviación de piritas o de sus cenizas, antes o después de haber eliminado en las mismas, el cobre, plata y oro que contienen por lo común, y con independencia de que contengan o no cinc.

El método se desarrolla en dos etapas, separadas
35. por un lavado que puede tener finalidad selectiva: retención del cadmio sobre una resina cambiadora de ion y elución posterior del elemento.

La primera etapa, retención del cadmio sobre la resina, está basada en el hecho de que este elemento forma,
40. en soluciones de ion cloruro el complejo clorurado de carácter aniónico, Cl_3Cd^- , según:

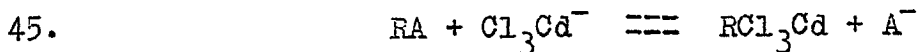


que es intercambiable con el anión móvil (A^-) de la resina

339990



en virtud del equilibrio



La concentración molar del Cl_3Cd^- en el equilibrio aumenta a medida que lo hacen las concentraciones iniciales de los iones Cd^{++} y Cl^- habiéndose comprobado que, por ejemplo, en las lejías de lixiviación de piritas el equilibrio se en-

50. cuentra totalmente desplazado hacia la forma Cl_3Cd^- cuando la concentración de Cl^- llega a ser 0,5 molar (0,5 M).

Las lejías de lixiviación de cenizas de pirita procedentes de tostación clorurante tienen corrientemente una concentración en cloruros superior a 2 M, por lo que

55. para separar el cadmio de los otros elementos basta con diluirlas con agua, hasta hacerlas de concentración entre 0,5 y 2 M, antes de ponerlas en contacto con la resina cambiadora.

La separación de los restantes cationes está asegurada porque el sodio no forma complejos clorurados, y el cobre, hierros ferroso y férrico, cobalto, etc. aunque si los forman son menos estables y requieren por ello concentraciones de ion cloruro más elevadas. Sólo el cinc forma complejos de cierta estabilidad ya en concentración 0,5 M de cloruros. En este caso, el cadmio y el cinc, en un medio de concentración 2 M de cloruros, se retienen conjuntamente en la resina, y después se separan mediante elución selectiva.

60.

65.

El anión sulfato que contienen todas estas lejías, y cuya separación es obligada y costosa en los métodos clásicos, tampoco es motivo de interferencia en el proceso, ya que hemos comprobado que, si bien inicialmente puede retenerse algo, después es eluido por el Cl_3Cd^- , y por el Cl_4Sn^- cuando

70.



do la lejía contiene también este elemento y se retienen ambos.

75. El tiempo de contacto necesario para verificar el intercambio iónico es pequeño, en todo caso inferior a veinte minutos, y el factor temperatura no tiene una influencia prácticamente apreciable. en el procedimiento.

80. La resina, que debe ser de tipo aniónico fuertemente básica, después de cargada ha de lavarse con agua, para eliminar la lejía madre que tiene embebida. Tampoco hay inconveniente en realizar este lavado con lejías que contengan cloruro sódico, o incluso cloruro sódico con algo de cloruro de cinc, si las lejías de carga contienen este elemento y se le pretende recuperar, según el procedimiento ya conocido.

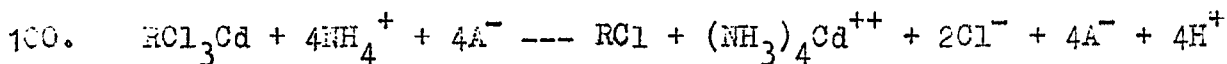
85.

Este procedimiento de separación del cadmio puede ser aplicado a las lejías de lixiviación de cualquier tipo de cenizas o minerales que contengan cadmio, a las aguas de lavado de piritas sin tostar o a las procedentes de los desagües de las minas; bastará solamente añadirles la concentración óptima en cloruros, antes indicada, siendo por ello indiferente el origen de la lejía.

90.

En cuanto a la segunda etapa, elución del cadmio retenido, puede hacerse con soluciones ácidas, básicas o salinas, e incluso simplemente con agua. Sin embargo, los eluyentes más eficaces y económicos son aquéllos que contienen sales amónicas, amoníaco, aminas o mezclas de éstos pues se forma el complejo catiónico de cadmio $(\text{NH}_3)_4\text{Cd}^{++}$ y el intercambio iónico de elución ocurre según:

95.



- Este mecanismo de elución es francamente ventajoso sobre cualquier otro, pues el pK del $Cd(NH_3)_4^{++}$ vale 6,56, mientras que el del $CdCl_3^-$ vale 2,11, es decir, es más estable el primero, y al ser catiónico no ofrece ninguna posibilidad de ser retenido sobre la resina. La eficacia del eluyente aumenta con la concentración del amoníaco o de la sal amónica en el mismo. Sin embargo, tal aumento no es proporcional, pues hemos podido comprobar que con concentraciones 0,001 N de sal amónica hasta un volumen de eluyente igual a 10 volúmenes de resina para eluir el 100 % del cadmio retenido, pues al fenómeno de formación del complejo catiónico se superpone el de disociación del aniónico retenido.

105. Cuando en la carga de la resina se ha retenido también cinc, antes de la elución del cadmio se procede a la elución del cinc por el procedimiento, ya conocido, de descomponer con agua el complejo clorurado de cinc retenido en la resina. La cantidad de cadmio que, de este modo, puede eluirse con el cinc es muy pequeña, ya que los iones cloruro aportados por el cloruro de cinc que se eluye inhiben la descomposición, y por tanto la desorción, del $CdCl_3^-$.

110. El tiempo de contacto preciso para realizar la elución es inferior a 35 minutos, y se observa un óptimo comprendido entre 15 y 25 minutos.

115. A continuación se incluye un ejemplo aclarativo, pero no limitativo, de este proceso:

120. Se dispone de una lejía procedente de la lixiviación de cenizas de piritas cloruradas, cuya composición es la siguiente:



339990

	Cobre	25 gr/l
130.	Cinc	25 "
	Hierro (férrico)	1 "
	Sodio	90 "
	Cobalto	0,3 "
	Sulfatos	135 "
135.	Cloruros	100 "
	Cadmio	96 mg/l
	Oro	0,1 "
	Plata	15 "

140. Esta solución puede cementarse con hierro para separar el cobre,, oro, plata, etc. antes de tratarse por cambio iónico, o bien someterla sin previa cementación, a la recuperación del cadmio con resina cambiadora. Se consideran por ello dos casos:

145. a) Cementación del cobre, oro, plata, etc.- La lejía inicial se cementa con hierro siguiendo métodos conocidos, obteniéndose una lejía, casi sin cobre, cuya composición es:

	Cobre	0,08 gr/l
	Cinc	25 "
150.	Hierro ferroso	23 "
	Hierro férrico	1 "
	Cobalto	0,3 "
	Sodio	90 "
	Sulfatos	135 "
155.	Cloruros	100 "
	Cadmio	96 mg/l



Esta solución se diluye en la proporción de 2:1 con agua y a continuación se pasa por la resina, manteniendo un tiempo de contacto de unos 15 minutos.

160. Las lejías efluyentes tienen la siguiente composición:

	Cobre	0,05 gr/l
	Cinc	0,02 "
	Hierro ferroso	15 "
165.	Hierro férrico	0,7 "
	Cobalto	0,2 "
	Sodio	60 "
	Sulfatos	90 "
	Cloruros	49 "
170.	Cadmio	0,5 mg/l

Seguidamente se lava la resina con solución de cloruro sódico que contiene también unos 4 gr de cloruro de cinc por litro, se eluye el cinc con agua según método conocido, y por último se eluye el cadmio con solución de nitrato amónico

175. 0,001 N, quedando la resina en condiciones de poderse utilizar de nuevo en la etapa de carga. El eluido de cadmio contiene unos 25 mg de cadmio por litro y, eventualmente, puede contener también algo de cinc, si en el tratamiento con agua no se agotó este elemento de la resina.

180. b) Separación del cadmio, sin cementación de cobre.- En este caso, la lejía de lixiviación, cuya composición ya se deja reseñada anteriormente, se somete al tratamiento de intercambio iónico, previa dilución con agua en la proporción de 2:1, y sin haber separado el cobre por cementación.

185.

339990



La composición de los líquidos efluentes es:

	Cobre	17 gr/l
	Cinc	0,02 "
	Hierro férrico	0,07 "
190.	Cobalto	0,2 "
	Sodio	60 "
	Sulfatos	20 "
	Cloruros	49 "
	Plata	0,7 mg/l
195.	Cadmio	0,5 "

La separación del cinc y la elución del cadmio es idéntica al caso anterior.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento y la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

200. constar que las especificaciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España, las siguientes

205.

REIVINDICACIONES

1ª) Procedimiento para la recuperación de cadmio a partir de soluciones que lo contienen, en especial de las obtenidas en el tratamiento por vía húmeda de diferentes minerales o de los productos de su tostación y

210. también de minerales piríticos, en especial cenizas de piritita, de las aguas de lavado natural de piritas y las procedentes de los desagües de las minas de dicho mineral, caracterizado porque se añade a la solución de cadmio,



215. 'si éstas no lo contienen previamente, ion cloruro hasta concentraciones entre 0,5 y 2 moles por litro, para que el cadmio forme un complejo de carácter aniónico, Cl_3Cd^- , en cuya forma se pone en contacto con una resina cambiadora de anión fuertemente básica, que lo retiene, y de la
220. que después se eluye con disolución de tipo amoniacal, que dando la resina dispuesta para un nuevo ciclo.

2a) Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el agente eluyente del cadmio está constituído por soluciones ácidas, básicas o salinas, preferentemente de sales amónicas, amoníaco, aminas y mezclas de las mismas.

3a) Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina cargada se lava con solución de ClNa .

230. 4a) Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la solución de la vado de ClNa se le añade cantidades variables de Cl_2Zn , si la lejía de partida contiene cinc y se quiere recuperar el contenido de cinc.

235. 5a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina, una vez retenido el cadmio en la primera etapa, se lava con agua.

6a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque su aplicación a las lejías de

240. lixiviación de cenizas de piritas puede hacerse indistintamente antes o después de haber cementado el cobre.

7a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las lejías de lixiviación de

339990

cenizas de pirita procedentes de tostación clorurante se
245. acondicionan para que contengan la concentración adecuada
de ion cloruro, de forma tal que si es superior se dilu-
yen con agua, y si es inferior se concentran o se añade
cloruro sódico.

8ª) Un procedimiento para la recuperación del
250. cadmio a partir de soluciones que lo contienen, en especial
de las obtenidas en el tratamiento por vía húmeda de dife-
rentes minerales y de productos piríticos, tal y como que-
da sustancialmente descrito en la presente Memoria, que
consta de diez hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 29 ABR 1967



LACRUZ
P.P.