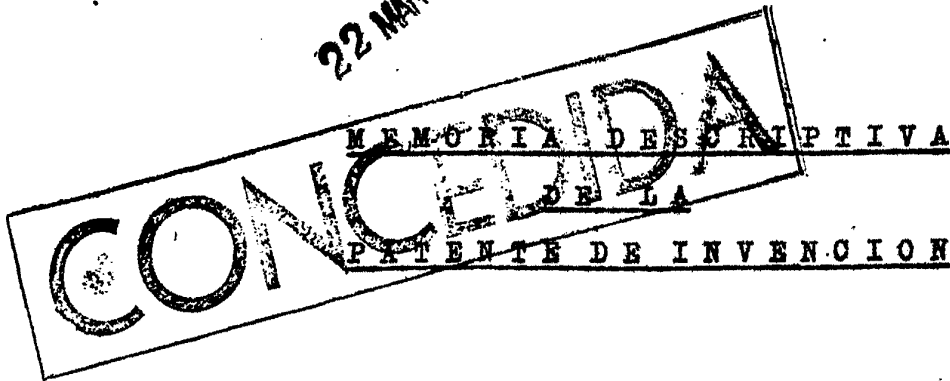


341841

341841

22 MAR 1968



Que se solicita por 20 años para España

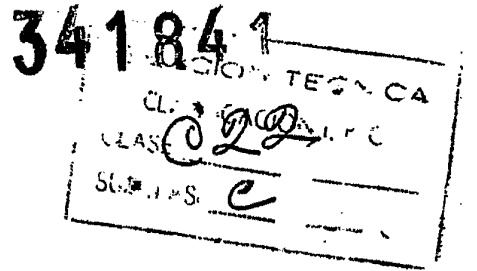
A favor de Empresa Auxiliar de la Industria, S.A.
entidad española domiciliada en
Madrid, Plaza de Salamanca, número 8

Por "PROCEDIMIENTO PARA RECUPERACION DE METALES NO FERREOS
DE LAS PIRITAS DE HIERRO Y MINERALES AFINES"

del que son inventores: Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ

Ldo. José Manuel QUINCOCES MORALES

Madrid, 15 JUN. 1967



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:

"PROCEDIMIENTO PARA RECUPERACION DE METALES NO FERREOS DE LAS PIRITAS DE HIERRO Y MINERALES AFINES"

del que son inventores: Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ

ledo. José Manuel QUINCOCES MORALES

Como es sabido las piritas de hierro y los minerales sulfurados de naturaleza similar, llevan asociadas pequeñas cantidades de otros metales no férreos cuya recuperación presenta doble interés pues, por una parte, su aprovechamiento coadyuva a valorizar estos minerales y, por otra parte, es obligada para purificar el mineral férreo cuando se desea aprovechar el hierro contenido.

5. Durante los tratamiento de tostación con que generalmente se inicia el beneficio de las piritas, el hierro y los metales no férreos experimentan cambios químicos, de forma que en el producto tostado, es decir en las cenizas, se encuentran como óxidos, sulfatos, etc.

10. Son varios los procedimientos que se conocen hoy día para separar estos metales no férreos de la matriz de

341841

15. óxido de hierro de que está compuesta la ceniza. En líneas generales los procedimientos para tratar las cenizas consisten en:

a) Tostación clorurante, mezclando la ceniza con un cloruro alcalino o alcalinotérreo, seguida de lixiviación con disolución de ácido sulfúrico diluido.

b) Volatilización clorurante, mezclando también la ceniza con un cloruro alcalino o alcalinotérreo, seguida de calefacción, condensación y disolución acuosa de los cloruros metálicos volatilizados.

25. c) Lixiviación directa con lejías compuestas por ácido nítrico, ácido clorhídrico y cloruros solubles.

En todos los casos es de observar que los metales no férricos quedan disueltos en un medio que contiene cloruros. Esta circunstancia nos ha llevado a idear un método de separación de estos metales aprovechando el hecho diferencial de que unos pueden formar complejos clorurados estables, en tanto que otros forman compuestos de coordinación de tipo amínico.

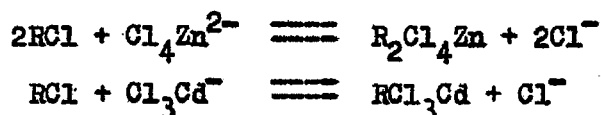
35. Si se deposita el cobre y los metales más nobles, como oro, plata, etc., por cementación con chatarra de hierro según un método suficientemente conocido, en las lejías residuales quedan elementos tales como hierro -en su mayor parte en forma de ion ferroso- cinc, cadmio, cobalto, níquel, etc. de los cuales el cadmio y el cinc forman complejos clorurados aniónicos, cuyos pK de estabilidad valen 1 y 2,11 respectivamente, el cobalto y el hierro ferroso forman complejos clorurados catiónicos, mientras que el níquel y los metales alcalinos y alcalinotérreos no forman ningún tipo de

341841

complejos clorurados. Se ve, pues que resulta factible separar el cinc y el cadmio del resto de los elementos haciendo pasar la lejía por una resina cambiadora de anión. El cobre forma también complejos clorurados aniónicos, menos estables que los de cinc y cadmio, pero que no obstante daría lugar a una retención parcial de este elemento. Por tal circunstancia, es de mayor garantía su cementación previa. El cobalto y el níquel pueden después ser recuperados por extracción con compuestos amínicos de las lejías efluyentes del tratamiento de cambio iónico; sin embargo, como esta recuperación tiene una entidad y características distintas a las de la recuperación del cadmio y cinc el presente invento se concreta en exclusiva a éstos últimos.

El método consta de cinco etapas: 1) Retención de cinc y cadmio sobre una resina cambiadora de anión; 2) Lavado para eliminar la lejía madre embebida en la resina después de la carga; 3) Elución principal del cinc; 4) Elución secundaria de cinc y 5) Elución del cadmio.

La primera etapa, es decir retención de cinc y cadmio sobre la resina está basada en los hechos, ya citados, de que ambos elementos forman los complejos clorurados Cl_4Zn^{2-} y Cl_3Cd^- , que son intercambiables con el anión móvil de la resina según los equilibrios:



La concentración molar de los iones Cl_4Zn^{2-} y Cl_3Cd^- en las lejías de carga aumenta a medida que lo hacen las concentraciones iniciales de los iones Zn^{2+} , Cd^{2+} y Cl^- , habiéndose comprobado que en las soluciones procedentes de los tratamientos

de cenizas de piritas, cualquiera que sea la variante seguida, el equilibrio se encuentra totalmente desplazado hacia la forma de complejo cuando la concentración de Cl^- llega a ser 2 normal.

Los tres tipos de lejías a que se hace referencia anteriormente, lixiviación sulfúrica, condensación de cloruros y lixiviación nítrica-clorurada, tienen corrientemente una concentración en cloruros superior a 2 molar, por lo que para retener ambos elementos basta diluirlas con agua hasta alcanzar la concentración citada. Los iones SO_4^{2-} , que contienen todas estas lejías y cuya separación es obligada y costosa, en los métodos clásicos, así como el NO_3^- y AsO_4^{3-} que eventualmente pudieran contener, tampoco son motivo de interferencia en el proceso pues hemos comprobado que si bien en un principio pueden retenerse algo, son después desplazados por el $\text{Cl}_4\text{Zn}^{2-}$ y Cl_3Cd^- que se fijan.

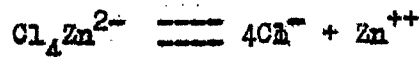
La resina utilizada basta con que sea de carácter aniónico, sin embargo, los mejores resultados se obtienen con las aniónicas fuertemente básicas. Con éstas últimas basta pasar un volumen de 1,2 volúmenes respecto del teórico necesario para saturarla, para garantizar una saturación superior al 95 %. La temperatura, aunque hasta los 80°C favorece muy discretamente la retención, no es un factor valorable en el procedimiento. El tiempo de contacto de la lejía con la resina es pequeño e inferior a 15 minutos.

La segunda etapa, es decir el lavado puede realizarse con agua, con solución 2 normal de ClNa , Cl_2Ca o cualquier cloruro soluble o bien con una solución de cloruros que contenga algo de Cl_2Zn . Esta última es la más aconseja-

341841

ble en orden a armonizar el coste de esta lejía y el cinc
extraído en el lavado. En todo caso el cinc separado en
esta operación no se pierde, pues los líquidos efluyentes
105. de lavado se incorporan a los afluyentes de carga.

En cuanto a la tercera etapa, elución principal
de cinc, puede hacerse con soluciones ácidas, salinas o bá
sicas; sin embargo, el eluyente más eficaz, selectivo y
económico es el agua. En efecto, al eluir con agua los
110. iones $\text{Cl}_4\text{Zn}^{2-}$ retenidos en la resina evolucionan hacia
iones sencillos según la reacción:



con lo que se produce la elución del cinc y queda la resina
en forma clorurada. Con un tiempo de contacto de 15 a 25 mi
115. nutos basta un volumen de agua de elución de unas tres ve-
ces el volumen de resina, para separar más del 90 % del
cinc retenido.

Durante esta operación el cadmio no se separa en
forma apreciable de la resina, pues teniendo en cuenta la
120. mayor estabilidad del Cl_3Cd^- , son suficientes los iones
 Cl^- liberados en la elución de cinc para mantenerlo en for-
ma de complejo y, consecuentemente, fijo en la resina.

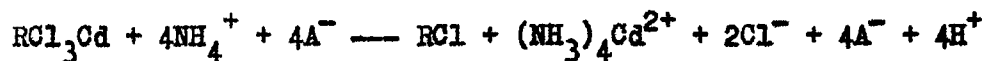
La cuarta etapa tiene por objeto separar el resto
del cinc manteniendo prácticamente fijo el cadmio. Se reali
125. za con una solución 0,2 normal de iones Cl^- , siendo indis-
tinta la sal soluble empleada para preparar esta disolu-
ción.

El volumen de eluyente necesario en esta cuarta
etapa es de 1,5 veces el volumen de resina. El eluido puede

341841

130. utilizarse, al menos en parte, para preparar la lejía de lavado. Al igual que en la etapa anterior el tiempo de contacto necesario es de 15 a 25 minutos.

- Por último, la quinta etapa, elución del cadmio, puede hacerse con soluciones ácidas, básicas o salinas, e incluso simplemente con agua por un mecanismo de disociación del complejo idéntico al indicado para el cinc. Sin embargo, dada la mayor estabilidad del complejo clorurado de cadmio, la elución de este elemento con agua no es especialmente aconsejable, presentándose como eluyentes más eficaces y económicos aquéllos que contienen sales amónicas, amoníaco, aminas o mezclas de éstas, pues se forma el complejo catiónico de cadmio $(\text{NH}_3)_4\text{Cd}^{2+}$ y el intercambio iónico de elución ocurre según:



145. Este mecanismo de elución es francamente ventajoso sobre cualquier otro, puesto que la estabilidad del complejo amoniacal de cadmio ($\text{pK} = 6,56$) es mayor que la del clorurado ($\text{pK} = 2,11$) y además, al ser catiónico no ofrece posibilidad de ser retenido por la resina amónica. El volumen de eluyente depende en parte de la concentración salina, habiendo comprobado que para una concentración de ion NH_4^+ 0,001 N basta un volumen de eluyente igual a 10 volúmenes de resina para eluir el 100 % retenido. El tiempo de contacto preciso para realizar la elución es superior a 35 minutos, y se observa un óptimo comprendido entre 15 y 25 minutos.

Se comprende que cuando no exista cadmio o no interese su recuperación, pueden omitirse las etapas cuarta y

quinta y bastará prolongar la etapa tercera, es decir la
 160. simple elución con agua, empleando hasta 4,5 a 5 volúmenes
 de eluyente, referidos a volúmenes de lecho, para agotar
 el cinc de la resina.

A continuación se incluye un ejemplo, aclaratorio
 pero no limitativo, de este proceso:

165. Se dispone de una lejía, de la cual el cobre ha
 sido previamente cementado con hierro, cuya composición es:

| | | |
|------|----------------------------|-----------|
| | Cobre | 0,08 gr/l |
| | Cinc | 25 " |
| | Hierro (Fe^{2+}) | 23 " |
| 170. | Hierro (Fe^{3+}) | 1 " |
| | Cobalto | 0,3 " |
| | Sodio | 90 " |
| | Sulfatos | 135 " |
| | Cloruros | 100 " |
| 175. | Cadmio | 94 mg/l |

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

Las lejías efluyentes tienen la siguiente composi

180. ción:

| | | |
|------|----------------------------|-----------|
| | Cobre | 0,05 gr/l |
| | Cinc | 0,02 " |
| | Hierro (Fe^{2+}) | 15 " |
| | Hierro (Fe^{3+}) | 0,7 " |
| 185. | Cobalto | 0,2 " |
| | Sodio | 60 " |

Sulfatos 90 gr/l
 Cloruros 49 "
 Cadmio 0,5 mg/l

190. A continuación se lava la resina con solución de ClNa que contiene también unos 4 gr de Cl_2Zn por litro y, seguidamente, se realiza la elución del cinc con agua. El efluente de cinc tiene la siguiente composición:

Cinc 11 gr/l
 Cloruros 12 "
 Cadmio 0,8 mg/l

195.

Se deja escurrir la resina y se realiza la segunda etapa de elución de cinc con ClNa 0,2 N obteniéndose un eluido cuya composición es:

200. Cinc 1 gr/l
 Cloruros 8 "
 Cadmio 1 mg/l

- Por último se eluye el cadmio con disolución de NO_3NH_4 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.
- 205.

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

210.

215.

REIVINDICACIONES

1*) Procedimiento para la recuperación de metales no férreos de las piritas de hierro y minerales afines, caracterizado porque una vez disueltos los metales por uno de los procedimientos conocidos se añade a la disolución, si ésta no lo contiene previamente, ion cloruro hasta una concentración 2 normal, para que el cinc y el cadmio formen los complejos $\text{Cl}_4\text{Zn}^{2-}$ y Cl_3Cd^- en cuya forma se pone en contacto con una resina cambiadora de anión que los retiene, de la que después se eluye el cinc, primero con agua y después con disolución de un cloruro soluble y, finalmente, el cadmio con disolución de tipo amoniacal, quedando la resina dispuesta para un nuevo ciclo.

2*) Procedimiento según la reivindicación 1*, caracterizado porque el agente eluyente del cinc en la elución principal de este elemento, está constituido por soluciones ácidas, básicas o salinas y, preferentemente, agua.

3*) Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la elución secundaria de cinc se realiza con disoluciones diluidas de ion cloruro.

4*) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente eluyente del cadmio está constituido por agua, y también, en alternativa, por soluciones ácidas, básicas o salinas, preferentemente de sales amónicas, amoníaco, aminas y mezclas de las mismas.

5*) Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina cargada con los iones complejos de cinc y cadmio se lava con solución de cloruro sódico.

245. 6*) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la solución de lavado de cloruro sódico se le añaden cantidades variables de cloruro de cinc.

250. 7*) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina, una vez saturada en la primera etapa, se lava con agua.

8*) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cuando no existe cadmio, o no interesa su recuperación, la elución de cinc se realiza en una única etapa y sólo con agua.

255. 9*) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las disoluciones, que contienen los metales no férricos procedentes de las piritas, se acondicionan para que su concentración de ion cloruro sea 2 normal, de forma tal que si es superior se diluyen con agua y si es inferior se concentran o se añade un cloruro soluble.

260. 10*) Un procedimiento para la recuperación de metales no férricos de las piritas de hierro y minerales afines, tal como se reivindica y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de diez hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 15 JUN 1967

LACRUZ
P.P.