



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 217**

51 Int. Cl.:
C22B 17/00 (2006.01)
C01B 25/238 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726637 .7**
96 Fecha de presentación : **06.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2132347**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de sólidos cadmíferos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.10.2011

73 Titular/es: **Centre d'Etudes et de Recherches des
Phosphates Mineraux
Boulevard Moulay Ismael 73 A 87
Casablanca, MA
PRAYON TECHNOLOGIES**

72 Inventor/es: **Kossir, Abdelaâli y
Cappelle, Philippe**

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de sólidos cadmíferos.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de sólidos cadmíferos que incluyen sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato que presenta un contenido en cadmio.
- 10 El Cd afecta a varias industrias que pueden ser mineras, metálicas u otras. Se le puede encontrar especialmente durante los procesos de tratamiento y/o de enriquecimiento de soluciones fosfóricas, sulfúricas, nítricas, etc. A partir de estas soluciones se puede recuperar el Cd por cocristalización con sulfato de calcio bajo su forma de anhidrita y/o de hemihidrato. Por otro lado, el sulfato de calcio hemihidrato obtenido en ciertos procedimientos de fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda puede contener una concentración importante en cadmio que le hace impropio para los tratamientos de enriquecimiento o de descarga.
- 15 Por sólidos cadmíferos, se debe entender toda fase sólida que contiene cadmio, ya esté bajo la forma de bloques, de polvo, de aglomerados, o incluso de suspensión espesa, como por ejemplo una torta de filtración. Un sólido cadmífero según la invención puede contener también naturalmente cadmio.
- 20 Se conocen desde hace algún tiempo procedimientos que tienen como objetivo tratar este tipo de sólidos cadmíferos con el fin de extraer el cadmio. Estos procedimientos consisten en hacer digerir los sólidos cadmíferos con ácido sulfúrico que presenta una concentración ventajosamente del orden de 0,1 M a 2 M y que está a una temperatura comprendida entre 0 °C y 30 °C. El cadmio se pone en solución en el ácido sulfúrico mientras que el sulfato de calcio se recristaliza (se rehidrata) bajo la forma de dihidrato (véase por ejemplo el documento WO91/00244). Este procedimiento presenta una cinética muy lenta y necesita entre otras cosas una duración superior a una decena de horas en un medio fuertemente corrosivo.
- 25 En la patente marroquí MA 23803 se ha propuesto un procedimiento muy semejante. Para acelerar la recristalización del sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato en dihidrato, se propone la adición al ácido sulfúrico de un aditivo, tal como sílice o productos a base de sílice.
- 30 En estos dos procedimientos que se desarrollan en medio ácido, la recuperación final del cadmio en solución es difícil y consumidora de reactivos. La precipitación del cadmio, por ejemplo del sulfuro de cadmio por adición de NaHS, es muy poco eficaz en medio ácido.
- 35 La presente invención tiene por objetivo la puesta a punto de un procedimiento de tratamiento de los sólidos cadmíferos en cuestión que sea rápido, haciendo que la recuperación final del cadmio sea más fácil. De forma ventajosa este procedimiento debe dar lugar a un concentrado cadmífero sólido con un contenido elevado de cadmio y un volumen reducido lo que facilita su depósito o su enriquecimiento.
- 40 Para resolver estos problemas, se prevé, según la invención, un procedimiento tal como se ha indicado al principio, y este procedimiento comprende
- 45 - una extracción de cadmio a partir de los sólidos cadmíferos mencionados mediante su puesta en contacto con una solución acuosa de sulfato de metal alcalino, y
- una separación sólido/líquido entre una fase sólida a base de sulfato de calcio dihidrato con un contenido en cadmio reducido con respecto a dicho contenido en cadmio del sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato y una fase acuosa que contiene el sulfato de metal alcalino y el cadmio en solución.
- 50 Como sulfato de metal alcalino, se considera especialmente el sulfato de sodio, de potasio o de litio, en particular el sulfato de sodio. El sulfato de sodio se puede utilizar bajo la forma de sal que se disuelve en un medio acuoso para la extracción. Este medio se puede formar por la mezcla de ácido sulfúrico y sosa justo antes de la extracción o *in situ* en el reactor de digestión.
- 55 La solución acuosa de sulfato de metal alcalino, en particular de sodio, puede presentar una concentración en sulfato que varía entre 1 % en peso y el límite de solubilidad del sulfato en el agua. La concentración de sulfato de sodio en la solución acuosa que sirve para la extracción está comprendida de forma ventajosa entre 5 y 15 % en peso, con preferencia entre 7 y 12 % en peso, calculados sobre la base de los iones sulfato.
- 60 La extracción tiene lugar en un medio acuoso que presenta una tasa de materias sólidas comprendida entre 0,5 y 50 % en peso, de forma ventajosa entre 15 y 30 % en peso, con preferencia entre 20 y 25 % en peso.

La temperatura de extracción se mantiene entre 5 y 60 °C, de forma ventajosa entre 5 y 30 °C, con preferencia entre 15 y 25 °C.

5 El pH durante la extracción está comprendido de forma ventajosa entre 1 y 6, con preferencia entre 3 y 6, es decir en un valor próximo a la neutralidad. La extracción se efectúa por tanto con una cinética rápida y en un medio muy poco corrosivo, lo que facilita la manipulación y disminuye los costes de inversión y de mantenimiento.

10 De forma ventajosa, la solución acuosa de sulfato de metal alcalino de la extracción puede contener un complejante que favorece el paso a solución del cadmio y el mantenimiento en solución del cadmio, lo que da el sulfato de calcio final con muy bajo contenido en Cd. Como complejantes, se pueden considerar los cloruros y los fluoruros, por ejemplo de calcio, de sodio u otros, el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), o cualquier otro generador de un anión capaz de formar un complejo con el Cd. Se utilizará con preferencia el cloruro de sodio.

15 Se hace constar que, como en los procedimientos de la técnica anterior citada, se produce durante la etapa de extracción una disolución del cadmio que es llevado por el sulfato de calcio a la solución acuosa de sulfato de sodio. Simultáneamente, el sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato se rehidrata bajo la forma cristalina de dihidrato que permanece en suspensión en el medio acuoso.

20 La mezcla sólido-líquido se separa entonces por cualquier técnica de separación apropiada: decantación, filtración, centrifugación, etc. El residuo sólido está formado de sulfato de calcio dihidrato excepcionalmente muy libre de cadmio, que puede presentar un contenido en Cd inferior a 30 ppm, en particular inferior a 10 ppm y de forma ventajosa inferior a 3 ppm. Este yeso se puede almacenar o se puede poner en el mercado, o puede ser parcialmente reciclado en el procedimiento, como se verá a continuación, eventualmente incluso después de un almacenaje.

25 Según una forma ventajosa de realización de la invención, el procedimiento comprende una recuperación del cadmio a partir de dicha fase acuosa que contiene el sulfato de metal alcalino y el cadmio en solución y un eventual reciclaje de una solución acuosa de sulfato de metal alcalino libre de cadmio en la etapa de extracción. Esta recuperación se puede efectuar por cualquier método químico o electroquímico apropiado, conocido por los expertos, o también por intercambio iónico. Con preferencia, se efectúa la precipitación del cadmio con sulfuros o con sosa.

30 Según una forma de realización perfeccionada de la invención, dicha recuperación comprende la adición de un sulfuro de metal alcalino a dicha fase acuosa que contiene el sulfato de metal alcalino y el cadmio en solución, la precipitación de una fase sólida constituida principalmente por sulfuro de cadmio, y la separación de esta fase sólida a partir de una solución acuosa de sulfato de metal alcalino libre de cadmio. Este proceso sencillo de realizar permite recuperar el cadmio bajo la forma de un concentrado de pequeño volumen, estable, a base de sulfuro de cadmio. La fase líquida acuosa a base de sulfato de metal alcalino, con preferencia de sodio, en la que se ha eliminado el cadmio, se puede reciclar entonces de forma ventajosa en la etapa de extracción.

40 Como ya se ha indicado precedentemente, los sólidos cadmíferos a tratar según la invención se pueden preparar por un procedimiento de eliminación del cadmio de una solución acuosa que contiene cadmio, que incluye una cocrystalización en la misma del cadmio con sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato. La solución acuosa es por ejemplo de naturaleza fosfórica, sulfúrica o fosfosulfúrica, pero puede contener también otros componentes, por ejemplo ácido nítrico, o mezclas de ácidos. En esta solución acuosa rica en cadmio, el procedimiento de eliminación del cadmio prevé la introducción de un compuesto de calcio capaz de formar en esta solución un precipitado de sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato que va a coprecipitar el cadmio.

50 En una solución acuosa cadmífera que ya contiene iones sulfato se puede introducir por ejemplo cal, una sal de calcio, en particular carbonato, o por supuesto sulfato de calcio o fosfato de calcio natural.

55 En una solución acuosa cadmífera desprovista de iones sulfato, se puede introducir sulfato de calcio. Éste se puede preparar antes de la introducción a partir de ácido sulfúrico y de un compuesto de calcio, o incluso *in situ* en el reactor de eliminación de cadmio. Se puede proceder también a un reciclaje de dicha fase sólida a base de sulfato de calcio dihidrato con contenido reducido de cadmio en dicha cocrystalización, como el susodicho compuesto de calcio.

Otras particularidades del procedimiento según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

60 La invención se va a describir ahora en más detalle haciendo referencia a la única figura adjunta que representa un esquema de flujo de un procedimiento según la invención.

En este ejemplo de realización se ha ilustrado el tratamiento de un residuo cadmífero procedente de un procedimiento de preparación de ácido fosfórico obtenido por vía húmeda. La solución acuosa de ácido fosfórico con

contenido en P_2O_5 de 45-60 % en peso se ha producido a partir de un mineral cadmífero y contiene por tanto un contenido elevado en cadmio, del que sería ventajoso que se deshiciera.

5 La solución acuosa de ácido fosfórico a privar del cadmio se introduce en 1 a una cubeta de cocrystalización 2 con un compuesto de calcio que se añade en 3 y que debe permitir la precipitación de sulfato de calcio. En el ejemplo de realización ilustrado, el ácido fosfórico a tratar se ha obtenido mediante el ataque fosfo-sulfúrico del mineral. El compuesto de calcio a introducir en 3 a la cubeta de cocrystalización 2 es un sulfato de calcio, por ejemplo yeso. Se observa entonces, además de la precipitación de sulfato de calcio bajo la forma de anhidrita, de hemihidrato o de una mezcla de los dos, una cocrystalización del cadmio en la red cristalina de sulfato de calcio. La suspensión de cocrystalización, rica en cadmio, se transfiere entonces por el conducto 4 a un dispositivo de filtración 5, en el que se puede filtrar y lavar mediante agua de lavado introducida en 6.

10 El filtrado está formado por un ácido fosfórico profundamente privado de cadmio que puede presentar un contenido en Cd que llega hasta 2 ppm o menos. Este filtrado se elimina en 7.

15 La torta de filtración presenta en el ejemplo ilustrado un contenido en cadmio de 1042 ppm.

Se lleva en 8 a una cubeta de eliminación de cadmio 9, en la que se introduce en 10 una solución de metal alcalino. En el ejemplo ilustrado, se trata de una solución de Na_2SO_4 a una concentración del orden de 10 % en peso, calculado sobre la base de los iones sulfato.

20 La eliminación de cadmio tiene lugar a una temperatura de 19 °C y a un pH del orden de 4,88. La tasa de materias sólidas en el medio es del orden de 21,9 % en peso.

25 Se deja digerir la torta de filtración, después las suspensiones de eliminación de cadmio se transfieren por el conducto 11 a un dispositivo de filtración 12, en el que se pueden filtrar y lavar con agua de lavado introducida en 13.

30 La torta de filtración está formada por un residuo sólido exento de cadmio, que está formado en el presente ejemplo por sulfato de calcio dihidrato. Dado su alto grado de pureza se puede transferir, en 14, este sulfato de calcio dihidrato a un almacenaje no representado, para una explotación industrial posterior. Se puede reciclar también por la vía 15 al menos parcialmente como compuesto de calcio a introducir en 3 a la cubeta de cocrystalización 2.

35 El filtrado está formado por una solución de sulfato de sodio que lleva cadmio en solución. En el ejemplo ilustrado, se introduce por el conducto 16 en una cubeta de precipitación 17, en la que se introduce en 18 un sulfuro, por ejemplo NaHS. Precipita una fase sólida a base de sulfuro de cadmio.

40 Por un conducto 19, se transfieren entonces las suspensiones de precipitación con sulfuro a un dispositivo de separación sólido/líquido 20.

La torta de filtración evacuada en 21 está formada por un residuo sólido a base de sulfuro de cadmio, en el que la concentración en Cd puede ser del orden de 32 % en peso. El cadmio está por tanto muy concentrado en un volumen reducido de materia sólida lo que representa una ventaja no despreciable para el depósito del residuo cadmífero.

45 El filtrado es una solución de sulfato de sodio sensiblemente totalmente libre de cadmio. Presenta menos de 1 ppm de Cd. Esta solución puede ser eliminada, o de forma ventajosa puede ser al menos parcialmente reciclada por el conducto 22 a la entrada 10 de la cubeta de eliminación de cadmio 9.

50 Se han aplicado las mismas condiciones de procedimiento a este procedimiento con excepción del hecho de que en lugar de introducir en 10 una solución de sulfato de metal alcalino se introduce en un primer ensayo comparativo ácido sulfúrico 0,5 M y en un segundo ensayo comparativo ácido sulfúrico 2,0 M. Además, para cada sustancia, se procede a extracciones de muestras para análisis después de un tiempo de digestión en la cubeta 9 de 4, 8 y 12 horas.

55 Los resultados obtenidos en estos dos ensayos comparativos y en la instalación según la figura 1 utilizando un procedimiento según la invención, se indican en la siguiente tabla.

Tabla

Condiciones en la cubeta 9	H ₂ SO ₄ 0,5 M			H ₂ SO ₄ 2 M			Na ₂ SO ₄		
pH	1,89			0,61			4,88		
% de SO ₄	4,7			16,4			10,11		
Tasa de sólido (%)	21,5			22,3			21,9		
Temperatura (°C)	18			19			19		
Tiempos (h)	4	8	12	4	8	12	4	8	12
Rendimiento de la eliminación de cadmio del sólido (%)	13	24	34	31	51	67	66	99	>99

Contenido inicial en cadmio del sólido cadmífero transferido en 8 a la cubeta de eliminación de cadmio 9: 1042 ppm.

5 El rendimiento de extracción del cadmio se observa en el examen del sólido evacuado del dispositivo de filtración 12 y del filtrado que pasa por el conducto 16. Como se puede ver el rendimiento de extracción es ideal en el procedimiento según la invención, y se obtiene en un tiempo corto.

10 La presente invención va a ser ilustrada ahora con ayuda de algunos ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

15 Después de la eliminación de cadmio de una solución de ácido fosfórico, se ha obtenido una materia sólida cadmífera constituida principalmente por anhídrita. Este sólido contiene 640 ppm de Cd. El tratamiento de este sólido en una solución de sulfato de sodio con el 8 % en peso de SO₄ y a temperatura ambiente ha permitido obtener un residuo libre de cadmio que contiene menos de 3 ppm de Cd.

Ejemplo 2

20 Un sólido cadmífero que tiene un contenido de 321 ppm de Cd ha sido puesto en contacto con una solución de sulfato de sodio preparada por neutralización de ácido sulfúrico con sosa. La reacción ha tenido lugar en un reactor agitado en presencia de sulfato de sodio a una concentración de 8,21 % en peso de SO₄. Al final de la reacción que se desarrolla a 22 °C el sólido separado no contenía más de 1 ppm de Cd.

Ejemplo 3

25 La eliminación de cadmio de una solución de ácido fosfórico que contiene 28 ppm de Cd mediante la cocrystalización de Cd y de anhídrita ha llevado a la obtención de un sólido que contiene 420 ppm de Cd. El tratamiento de este sólido por una solución acuosa de sulfato de sodio con 10 % de SO₄ ha llevado a la obtención de una solución de sulfato de sodio cuya concentración en Cd es de 120 ppm.

30 La precipitación de Cd en solución por adición de NaHS ha permitido obtener, después de filtración, una fase sólida constituida principalmente por sulfuro de cadmio y en la que la concentración en Cd es de 32 %. La solución de sulfato de sodio libre de cadmio contiene menos de 1 ppm de Cd.

Ejemplo 4

40 La eliminación de cadmio de una solución de ácido fosfórico que contiene 71 ppm de Cd mediante la cocrystalización del Cd con la anhídrita ha llevado a la obtención de un sólido que contiene 1063 ppm de Cd. El tratamiento de este sólido por una solución de sulfato de sodio con 10 % de SO₄ ha llevado a la obtención de una solución de sulfato de sodio muy rica en Cd y de sulfato de calcio bajo la forma de yeso con una concentración de 8 ppm de Cd.

45 La recogida de otra muestra de anhídrita con 1063 ppm de Cd con sulfato de sodio adicionado de NaCl de manera que se mantenga en solución una concentración de cloruro igual a 1 M lleva en las mismas condiciones anteriores a un residuo libre de cadmio que tiene menos de 1 ppm de Cd.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de tratamiento de sólidos cadmíferos que incluyen sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato que presenta un contenido en cadmio,
5 caracterizado porque comprende
- una extracción de cadmio a partir de dichos sólidos cadmíferos mediante su puesta en contacto con una solución acuosa de sulfato de metal alcalino, y
- una separación sólido/líquido entre una fase sólida a base de sulfato de calcio dihidrato con un contenido en cadmio reducido con respecto a dicho contenido en cadmio del sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato y una fase
10 acuosa que contiene sulfato de metal alcalino y cadmio en solución.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución acuosa de sulfato de metal alcalino presenta una concentración de sulfato comprendida entre 1 % en peso y el límite de solubilidad en agua del sulfato de metal alcalino.
3. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la extracción tiene lugar en un medio que presenta una tasa de materias sólidas comprendida entre 0,5 y 50 % en peso.
4. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la extracción se mantiene a una temperatura comprendida entre 5 y 60 °C, con preferencia entre 5 y 30 °C.
5. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la extracción tiene lugar a un pH comprendido entre 1 y 6, con preferencia entre 3 y 6.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dichos sólidos cadmíferos resultan de un procedimiento de eliminación del cadmio de una solución acuosa que contiene cadmio, que incluye una cocrystalización en la misma, del cadmio con sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho procedimiento de eliminación de cadmio se aplica a una solución acuosa fosfórica, sulfúrica, fosfosulfúrica o nítrica o a una solución constituida por una mezcla de dos o varios ácidos, en particular a una solución de ácido fosfórico que contiene cadmio.
8. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicha separación sólido/líquido se efectúa por decantación, filtración o centrifugación.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicha fase sólida a base de sulfato de calcio dihidrato con contenido en cadmio reducido es almacenada y/o reciclada.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicha solución acuosa de sulfato de metal alcalino utilizada para la etapa de extracción contiene al menos un complejante que favorece el paso del cadmio a la solución y el mantenimiento del cadmio en solución.
11. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende una recuperación del cadmio a partir de dicha fase acuosa que contiene sulfato de metal alcalino y cadmio en solución y eventualmente un reciclaje de una solución acuosa de sulfato de metal alcalino libre de cadmio en la etapa de extracción.
12. El procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicha recuperación se puede llevar a cabo por vía química o electroquímica o por intercambio iónico.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la recuperación por vía química comprende la adición de sulfuro de metal alcalino a dicha fase acuosa que contiene sulfato de metal alcalino y cadmio en solución, la precipitación de una fase sólida que contiene principalmente sulfuro de cadmio, y la separación de esta fase sólida a partir de una solución acuosa de sulfato de metal alcalino libre de cadmio.
14. El procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque dicha cocrystalización comprende la introducción en la solución acuosa que contiene el cadmio a eliminar, de un compuesto de calcio capaz de formar en esta solución un precipitado de sulfato de calcio anhidrita y/o hemihidrato.
15. El procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque comprende un reciclaje de dicha fase sólida a base de sulfato de calcio dihidrato con contenido reducido de cadmio en dicha cocrystalización, como el susodicho compuesto de calcio.

