

Y/Ref: CB:B963

O/Ref: OG. 13.285.-MI

324403



324403

PATENTE DE INVENCION

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

" METODO PARA LA EXTRACCION DEL PLOMO DE MATERIALES QUE LO
CONTENGAN "

- - - - -

Solicitante: ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA LIM-
TED, entidad australiana, domiciliada en 390,
Lonsdale Street, MELBOURNE, Australia.

- - - - -

Inventores: Mr. Ralph Watt PICKERING y Mr. John Sheldon PID-
GEON.

- - - - -

✓

324403



Esta invención implica el empleo de soluciones acuosas amoniacales de sulfato amónico, de composiciones seleccionadas, para la extracción del plomo y metales asociados de menas, concentrados, calcinados, sedimentos, 5. escorias y materiales similares que contengan plomo (denominados en lo que sigue materiales plomíferos) y la subsiguiente separación y recuperación del plomo y otros metales valiosos de la solución.

Casi todo el plomo metálico ha sido producido 10. anteriormente por técnicas pirometalúrgicas. La fundición del plomo, igual que todos los procesos de fundición, tienen limitaciones en su capacidad para el tratamiento de materiales de bajo contenido debido al coste del combustible y a la dificultad de convertir la ganga y materiales similares en escoria fundida que permita la separación del plomo metálico. Con frecuencia, no resulta económicamente practicable la recuperación de productos valiosos de la escoria. 15.

Puede también recuperarse el plomo de menas mediante una técnica hidrometalúrgica en la cual el sulfuro es oxidado a sulfato, bien como una suspensión en una solución acuosa adecuada o por medio de tostación, disolviendo a continuación el sulfato de plomo en una solución acuosa de aminas de alquileno. El plomo puede ser retirado de la solución como carbonato básico, y ser reducido subsiguientemente a 20. plomo metálico. Este método de producción de plomo presenta un número de desventajas entre las que se incluyen el coste relativamente alto del agente lixivador, de la cal usada para la regeneración de la amina y del dióxido de carbono empleados.

30. El método de la presente invención para la extrac-

324403



- ción del plomo y otros metales valiosos de los materiales plomíferos, incluye típicamente los pasos siguientes: Pretratamiento (si fuera necesario) mediante técnicas conocidas para asegurar la conversión del plomo en el material de
5. comienzo como óxido, hidróxido, sulfato o sulfato básico. (Estos materiales serán posteriormente referidos como compuestos adecuados de plomo); lavado (si fuera necesario) para la eliminación de productos solubles indeseables; lixiviación y disolución de los compuestos de plomo resultantes en una solución amoniacal acuosa de sulfato amónico de composición seleccionada (denominada en lo que sigue solución AAS); separación de los productos que forman el residuo no disuelto de la solución fértil AAS; el lavado del residuo, en dos etapas al menos; la separación (si fuera
 15. necesario) de ciertas impurezas de la solución fértil AAS; la precipitación del plomo o compuestos de plomo por métodos seleccionados; la recuperación del amoníaco y sulfato amónico por recirculación; la purificación de las soluciones recirculadas por métodos conocidos; la recuperación por
 20. evaporación y cristalización del exceso de sulfato amónico producido. El residuo del primer paso de lixiviación puede ser suspendido en una solución que contenga amoníaco y sulfato amónico y sometido, además, a condiciones oxidantes en autoclave, re-lixiviando luego con soluciones AAS para obtener mejores extracciones.
 25. .

La presente invención proporciona pues un método de extracción del plomo de materiales plomíferos, comprendiendo el paso de la lixiviación del material que contenga adecuados compuestos de plomo con una solución amoniacal

30. acuosa de sulfato amónico, conteniendo dicha solución, con

324403



preferencia, de 10 a 350 g por litro de sulfato total y de 90 a 450 g por litro de $\text{NH}_3 + \text{NH}_4$ expresado como NH_3 , y más preferiblemente de 75 a 300 g por litro de sulfato total y de 200 a 300 g por litro de $\text{NH}_3 + \text{NH}_4$ total expresado como NH_3 . Donde los materiales plomíferos contengan materiales metálicos valiosos asociados, ya sea antes o después del pretratamiento, en la solución lixivadora, dichos metales valiosos asociados pueden ser extraídos también por este método.

10. El paso del pretratamiento (cuando sea necesario) es para asegurar que el plomo contenido en los materiales plomíferos se presente en forma de un adecuado compuesto de plomo. Muchos materiales tales como residuos, sedimentos, calcinados y escorias contienen ya el plomo en forma apropiada, y en tales casos no hay necesidad de pretratamiento.

Como quiera que el sulfuro de plomo no es directamente soluble en las soluciones AAS, estos sulfuros requieren un pretratamiento por técnicas conocidas, tales como:

20. (a) El tostado u oxidación atmosférica.
(b) Oxidación en autoclave de una solución que contenga amoníaco y/o sulfato amónico o de una suspensión en ácido sulfúrico.
25. (c) El empleo de soluciones oxidantes tales como el sulfato férrico.

En igual forma, si el plomo se encuentra presente como carbonato, será necesario el tratamiento de tostación o con ácido sulfúrico para obtener compuestos de plomo adecuados.

30.

324403



5. Algunas materias primas y ciertos materiales pueden contener después del pretratamiento suficiente cobre y compuestos de zinc en forma soluble para disminuir la solubilidad de los apropiados compuestos de plomo en las soluciones AAS, y afectar así adversamente al paso de la lixiviación. En tales circunstancias, debe efectuarse el paso del lavado, usando agua o solución acuosa de amoníaco diluída inmediatamente antes del paso de lixiviación.

10. El paso de lixiviación consiste en la dispersión del material terroso finamente dividido de los pasos anteriores en una solución AAS, en recipiente cubierto y con agitación. El plomo y otros metales valiosos son extraídos rápidamente del material que se está tratando y se disuelven en la solución AAS.

15. Los compuestos de hierro, silicio y otros insolubles, pueden ser separados rápidamente por filtración o por algún método similar. Este residuo insoluble puede ser convenientemente lavado en dos etapas al menos; primeramente con solución AAS para asegurar la extracción completa de
20. los compuestos de plomo disueltos, y en segundo lugar con agua para recuperar el amoníaco y sulfato amónico arrastrados. Con preferencia, no se mezclarán los licores acuosos de lavados finales con los filtrados primarios o con los licores de los primeros lavados, ya que puede producirse la precipitación de algún compuesto de plomo, sino que deberán ser
25. devueltos a algún punto conveniente del circuito.

30. En un método de aplicación del proceso de la presente invención a los sulfuros, los procesos de oxidación y disolución pueden ser combinados mediante el calentamiento del sulfuro de plomo, como suspensión, en una solución

324403



apropiada amoniacal acuosa de sulfato amónico, con preferencia entre 150 y 220°C, obteniendo así en una operación una solución rica en plomo con un material sulfuro.

La secuencia de operaciones usadas para recuperar

5. los metales valiosos de la solución AAS fértil, dependerá de la composición del material que se trate, pero en todas las circunstancias, la separación del plomo valioso dependerá de las propiedades de las soluciones AAS que se hace necesario ahora describir con mayor detalle.
10. Hemos encontrado que los compuestos de plomo apropiados son sustancialmente solubles en ciertas soluciones amoniacales de sulfato amónico. En general, los compuestos de plomo apropiados son más solubles cuanto más altas sean las concentraciones combinadas de amoniaco y sulfato amónico, y en cambio la solubilidad se reduce en amplio grado si
15. la concentración de amoniaco o la de sulfato amónico es demasiado baja.

Hemos encontrado, por ejemplo, que puede hacerse una solución de la composición siguiente:

20. Solución 1

$NH_3 + NH_4$ total expresado como amoniaco	274 g por litro
sulfato	228 " " "
plomo	129 " " "

- La concentración del plomo se reduce si, por ejemplo,
25. la concentración de amoniaco es demasiado baja como en la solución 2:

30. Solución 2

$NH_3 + NH_4$ total expresado como amoniaco	83 g por litro
sulfato	179 " " "
plomo	2 " " "

324403



Igualmente, se reduce la concentración de plomo si la concentración de sulfato amónico es demasiado baja como en la solución 3:

Solución 3

5.	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4$ total expresado como amoniaco	246 g por litro
	sulfato	18 " " "
	plomo	2 " " "

También, por supuesto, la solubilidad de los compuestos apropiados de plomo es baja cuando las concentraciones de amoniaco y de sulfato amónico son demasiado bajas las dos, como en la solución 4.

Solución 4

15.	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4$ total expresado como amoniaco	124 g por litro
	sulfato	68 " " "
	plomo	3 " " "

Las composiciones de las soluciones 1 - 4 fueron obtenidas a 20°C y a la presión atmosférica, pero pueden prepararse soluciones similares a distintas temperaturas.

Los diagramas que representan las composiciones de las soluciones y de las fases sólidas que puedan existir son demasiado complicados para su fácil reproducción en forma comprensible. Es preferible, por tanto, definir las composiciones de las soluciones que resultan apropiadas para la aplicación del proceso de la invención siendo todas soluciones amoniacaes de sulfato amónico que muestran esta capacidad para disolver el plomo en cantidades convenientes. Todas aquellas soluciones que puedan contener plomo en la extensión de más, digamos, 2 g por litro de concentración, son de algún interés.

30. Generalmente, no obstante, las soluciones que

324403



5. puedan contener más de 80, con preferencia más de 90 y particularmente del orden de los 100 gramos por litro, son de un interés todavía mayor, y las más favorables aplicaciones del proceso sacan ventaja de estas últimas soluciones. Pueden lograrse incluso solubilidades más altas con mayores temperaturas. Pero estas más altas temperaturas darán lugar a presiones más elevadas debido a la presencia de amoníaco. Serán necesarios recipientes de presión.

10. Así la solución amoniacal acuosa de sulfato amónico seleccionada para los fines de esta invención, y definida como solución AAS, se encuentra dentro del rango de concentración:

Sulfato total 10-350 g/l

$(\text{NH}_3 + \text{NH}_4)$ total expresado como NH_3 90-450 g/l.

15. Debe observarse que la concentración del sulfato total en esta solución puede ser derivada del sulfato de plomo y del sulfato de amonio.

20. Resulta evidente por las composiciones de las soluciones 1-4 que comenzando con una solución de composición próxima a la de la solución 1, la concentración de plomo de la solución puede ser reducida por varios procedimientos, a saber:

(a) mediante la dilución con agua para que se reduzcan tanto la concentración de sulfato como la de amoníaco total.

25. (b) por la adición de amoníaco o de sulfato amónico en grandes cantidades.

(c) por la eliminación de amoníaco libre mediante el calentamiento, reducción de presión, neutralización con ácido o la adición de materiales tales como el sulfato de cinc.

30. Cuando se retira amoníaco por destilación de una

324403



- solución fértil AAS, la concentración de plomo se reduce rápidamente debido a la precipitación del sulfato de plomo o de un sulfato básico de plomo. Mediante un amplio calentamiento de este precipitado en presencia de un exceso
5. de sulfato amónico, cualquier sulfato básico puede ser convertido en sulfato normal. De esta forma se tiene alguna elección en el producto, según el compuesto de plomo más deseable y de los requerimientos del sulfato en el circuito de la planta. Si se produce un sulfato básico, puede recuperarse cualquier sulfato amónico neto por evaporación y cristalización, y es disponible para la venta. La solución de sulfato amónico y gas rico en amoniaco producidos durante la precipitación del sulfato de plomo, pueden ser recirculados al paso de lixiviación.
 - 10.
 15. Las soluciones fértiles AAS pueden ser tratadas también con cinc metálico para producir esponja de plomo y una solución que, después de tratada por métodos conocidos, puede ser recirculada para su uso en el paso de lixiviación.

La separación del plomo o compuestos de plomo de
 20. las soluciones AAS, por cualquiera de los procedimientos anteriormente mencionados, puede ir convenientemente precedida por la precipitación de alguna plata disuelta mediante plomo metálico si el contenido de plata del material original aconseja la conveniencia de dicho paso.
 25. La purificación de la solución recirculada para evitar la acumulación de metales valiosos distintos al plomo, puede ser efectuada cuando la composición del material trata haga este paso conveniente o necesario. Tal purificación puede ser efectuada usando sulfuro de hidrógeno
 30. para precipitar los sulfuros metálicos, o mediante un tra-

324403



tamiento inicial con cinc metálico para eliminar impurezas tales como el cobre y el cadmio, seguido por la eliminación del cinc en forma de sulfuro mediante el uso de sulfuro de hidrógeno, usando como sulfuro dióxido de azufre, o como

5. sulfato amónico de cinc mediante la evaporación y cristalización, o mediante otros métodos familiares para los expertos en la materia.

La purificación de la solución recirculada puede servir como alternativa o como coadyuvante al paso de lavado que sigue al pretratamiento.

10.

El sulfato de plomo o sulfato básico de plomo producido mediante los pasos anteriormente descritos, puede ser convertido en plomo metálico por diversos procesos familiares para los expertos en la materia, a saber: reducción con

15. carbón o materiales carbonáceos, reacción con sulfuro de plomo o mezclando con los materiales alimentados los procedimientos normales de fundición.

Los ejemplos siguientes ilustran el empleo de las soluciones AAS para la lixiviación de compuestos apropiados de plomo procedentes de materiales plomíferos y la forma en que pueden recuperarse de las soluciones los compuestos de plomo o el plomo metálico.

20.

Ejemplo 1.- Lixiviación de los residuos de una planta de cinc.

El residuo de una planta de cinc en el que se encuentra presente el plomo, es casi enteramente sulfato de plomo que fué lixiviado a la temperatura ambiente durante una hora aproximadamente con un exceso de solución AAS (sulfato amónico 260 g/l, amoníaco 140 g/l). La composición del residuo antes y después de la lixiviación, se da en la Tabla I.

25.

324403



TABLA I

LIXIVIACION DEL RESIDUO DE UNA PLANTA DE CINC

	<u>Residuo Original</u>	<u>Residuo Lixiviado</u>
Pb	26.15	0.70
5. Zn	8.8	7.8
Fe	7.9	7.9
SO ₄ /S	8.9	1.3
S/S	3.15	1.9

El plomo extraído en solución fué el 97% del contenido originalmente en el residuo.

Ejemplo 2.- Lixiviado de un concentrado de plomo tostado.

Fué tostado un concentrado de plomo (columna A de la tabla II) en el aire a 600°C durante 4 horas para dar un calcinado (columna B) que fué lixiviado a la temperatura ambiente durante una hora con solución AAS (columna C) para rendir, después de la filtración y lavado, un filtrado (columna D) y una solución (Columnas E y F). Las extracciones de metal calculadas por los datos precedentes se dan en la columna G.

324403



18 Mayo

TABLA II

LIXIVIADO DE UN CONCENTRADO DE PLOMO TOSTADO

	Concentra- do de plomo A	Concentra- do de plo- mo tosta- do B	Sol. AAS C	Filtrado D	Solu- ción E	Solu- ción F	Porcentaje extracción G
Todas las cifras de estas columnas se dan en gramos por 100 gramos del concentrado original.							
Pb	55.3	55.3	-	4.8	50.5	g/l 94.7	% 91
Ag	29 ^x	-	-	27 ^x	-		6
Zn	16.6	16.6	-	4.2	12.4	23.2	75
Cu	0.87	0.87	-	0.39	0.48	0.91	50
Fe	4.3	4.3	-	4.3	-	-	
SO ₄	1.2	30.1	130	1.35	159	299	
Sulfuro	19.9	0.4	-	0.4	-	-	
(NH ₃ +NH ₄) total co- mo NH ₃	-	-	131	-	131	246	
H ₂ O	-	-	309	-	309	584	
Peso total	100	110	573	19.5	673		
Volumen to- tal	-	-	-	0.534			

^xonzas/tonelada.

La torta de filtrado (columna D) fué después sus-
pendida en una solución que contenía amoniaco y sulfato amó-
nico, y más tarde oxidada hasta un contenido menor de 0.02
gramos de azufre como sulfuro por 100 gramos de concentrado
5. original (columna A). Las condiciones de la oxidación fueron:

Densidad de la pulpa 70 g/l; presión de oxígeno
4,921 Kg/cm²; cont. de NH₃ 50 g/l; tiempo 4 horas; temp. 200°C.

324403

18 MP



Se mezcló luego el material resultante con amoniaco acuoso adicional o sulfato amónico para obtener una solución AAS que contenía:

sulfato amónico 328 g/l y amoniaco 240 g/l; y se condujo la

- 5. lixiviación durante una hora a temperatura ambiente. Se obtuvieron las siguientes extracciones generales basadas en el concentrado original de plomo:

plomo 98%, plata 98%, cinc 88%, cobre 78%.

Ejemplo 3.- Lixiviado de un concentrado de plomo después de

- 20. la oxidación como suspensión en una solución conteniendo amoniaco y sulfato amónico.

Un concentrado de plomo (columna A, Tabla III) fué oxidado como suspensión en una solución que contenía amoniaco y sulfato amónico en autoclave bajo las siguientes condiciones:

- 15.

Densidad de la pulpa 450 g/l

Temperatura 200°C

Presión de oxígeno 4,921 Kg/cm²

Presión total 26,013 Kg/cm²

- 20. (NH₄)₂SO₄ 430 g/l
- NH₃ 50 g/l
- Tiempo 4 horas.

- 25. Después del tratamiento, fué sacado el contenido del autoclave y secado para un manejo más conveniente, para dar el concentrado oxidado más los sólidos de la solución (columna B). Este material, (columna B) fué mezclado con una solución (columna C) tal, que la solución, juntamente con el sulfato amónico contenido en el material (columna B) dió una solución adecuada para la lixiviación. La lixiviación fué
- 30. efectuada a temperaturas ambientes durante una hora para ren-

324403



dir, después de la filtración y el lavado, una torta de filtrado (columna D), una solución (columnas E y F) y las extracciones indicadas en la Columna G.

TABLA III

LIXIVIACION DE CONCENTRADO DE PLOMO DESPUES DE OXIDACION EN PAPILLA ACUOSA

	Concentra- do de plo- mo	Concentra- do oxidado más sólidos de la soluc.	Solucion AAS	Torta de filtro	Solucion	Solucion	Extrac- ción
	A	B	C	D	E	F	G
Todos los valores están anotados en g/100 g de concentrado original.							
Pb	55.3	55.3	-	5.25	50.1	96.8	91
Ag	29 ^x	no detec.	-	28 ^x	-	-	3
Zn	16.6	16.6	-	0.71	15.9	30.1	96
Cu	0.87	0.87	-	0.33	0.55	1.06	63
Fe	4.3	4.3	-	43	-	-	
SO ₄	1.2	110	44.8	3.16	151.9	294	
(NH ₃ + NH ₄) como NH ₃	-	23.6	99.4	-	123.9	238	
H ₂ O	-	-	299	-	299	582	
Peso total	100	216	455	18.1	653		
Vol. total	-	-	-	-	0.516 litros		
Sulfuro	19.9	0.5	-	0.5	-	-	

^x onzas/tonelada.

La torta de filtrado (columna D) fué sometida a más tratamiento bajo las mismas condiciones que las empleadas para tratar la torta de filtrado del ejemplo 2, para hacer descender el contenido de sulfuro al mismo bajo nivel. Después de este tratamiento de oxidación se dió el tratamiento lixi-

324403



viador a la torta de filtrado igual que en el ejemplo 2, obteniendo las extracciones generales siguientes basadas en el concentrado original de plomo: Plomo 98%, plata 93%, cinc 99%, cobre 99%.

5. Ejemplo 4.- Recuperación de un sulfato básico de plomo sustancialmente puro, solución de sulfato amónico y amoniaco de una solución AAS fértil.

Las muestras de solución fértil AAS fueron calentadas en un recipiente sencillo y sin agitación para expulsar el amoniaco. La composición de los sólidos, líquidos y vapores fué determinada para varias temperaturas de operación y se dá en la Tabla IV.

10.



TABLA IV

RECUPERACION DE SULFATO MONO-BASICO DE PLOMO DE SOLUCIONES AAS FERTILES

	Productos			Alimentados			
Temp. Vapor en °C	20	50	55	60	70	80	90
<u>Composición soluc.</u>							
SO ₄ , g/l	298	294	304	310	318	317	295
(NH ₃ +NH ₄) como NH ₃ , gpl	180	170	160	150	140	130	115
Pb, gpl	80.8	34.0	21.4	13.1	5.1	2.0	0.5
Zn, gpl	28.5	25.1	26.2	26.6	27.3	28.0	30.4
Cu, gpl	12.6	12.8	13.1	13.6	13.9	14.3	15.4
g de vapor/litro alimentado	-	30	52	72	95	117	114
NH ₃ en vapor %	-	73.3	73.7	73.7	73.7	68.8	62.8
Gramos de sólidos lavados por litro alimentado	-	65	81	90	100	118	163
<u>Composición de los sólidos secos lavados</u>							
SO ₄ , %	-	18.1	18.1	18.1	18.1	27.6	42.3
NH ₃ , %	-	0.1	0.1	0.2	0.05	1.6	5.5
Pb, %	-	77.2	77.4	78.4	78.0	68.6	49.6
Zn, %	-	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.7
Cu	-	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04	0.13

Ejemplo 5.- Conversión de sulfato básico de plomo en sulfato normal.

Veinte gramos de sulfato mono-básico de plomo preparado por el ebullición de una solución AAS fértil fueron hervidos con 200 ml de una solución de 450 g/l de sulfato amónico durante 40, minutos. El cambio progresivo en la composición del sólido viene indicado en los datos de la Tabla V.

324403

18



TABLA V

CONVERSION DEL SULFATO BASICO DE PLOMO EN SULFATO NORMAL

Tiempo de ebullicion minutos	Punto de ebullición °C	Composición de los sólidos lavados		
		Pb%	SO ₄ %	NH-%
0	98	78.7	18.3	-
5	102	64.6	35.1	3.05
15	104	64.0	32.5	1.80
40	104	68.8	31.1	0.40

El pequeño contenido de amoniaco en los sólidos es debido probablemente a la presencia de una pequeña cantidad de sal doble de amoniaco y plomo.

Ejemplo 6.- Recuperación de plomo metálico de soluciones fér-

5. tiles AAS por cementación con polvo de cinc.

Se efectuaron dos tests en los cuales se añadió polvo grueso de cinc a la solución AAS en la que la concentración de plomo era de 99.4 g/l y se le dejó reposar. Los resultados dados en la Tabla VI indican una separación casi completa del plomo de la solución por medio de la adición estequiométrica de polvo de cinc.

TABLA VI

RETIRADA DEL PLOMO DE LA SOLUCION AAS CON POLVO DE CINCO

	<u>Adición de cinc</u>	<u>Análisis de la solución final</u>	
		Pb mg/l	Zn g/l
15.	Estequiométrica	10	31.2
	Doble de la estequiométrica	20	32.1

Ejemplo 7.- Recuperación del plomo metálico de las soluciones fértilés AAS mediante electrólisis.

20. Usando electrodos de acero inoxidable se electrolyzaron 100 ml de una solución AAS de composición:

324403



100 g/l Pb

200 g/l (NH₃+NH₄) total como NH₃

300 g/l SO₄

obteniéndose los resultados siguientes:

Corriente amperios	Potencial voltios	Densidad de corriente en amps/pié cuadra.	Plomo metálico depositado en el cátodo gramos	PbO ₂ depositado en el ánodo gramos
0.2	1.8	30	0.122	0.160
0.35	1.9	50	0.58	0.592

Usando los mismos electrodos, pero en una solución AAS conteniendo:

20 g/l Pb

200 g/l (NH₃+NH₄) total como NH₃

280 g/l SO₄

se obtuvieron los resultados siguientes:

Corriente amperios	Potencial voltios	Densidad de corriente en amps/pié cuadrad.	Plomo metálico depositado en el cátodo gramos	PbO ₂ depositado en el ánodo gramos
0.35	2.2	50	0.349	0.0956

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "METODO PARA LA EXTRACCION DEL PLOMO DE MATERIALES QUE LO CONTENGAN", con Prioridad de la demanda de Patente en Australia nº 57.275/65, de fecha 6 de Abril de 1965, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 1ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, el cual incluye el paso de lixiviación de un material que contenga al menos un compuesto de plomo

324403



seleccionado en el grupo que incluye óxido de plomo, hidróxido de plomo, sulfato de plomo y sulfato básico de plomo con una solución acuosa amoniacaal de sulfato amónico para producir una solución fértil que contiene plomo.

5. 2ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual los materiales portadores del plomo contienen asociados metales valiosos solubles en la solución lixivadora, pudiendo ser también extraídos dichos metales valiosos.

10. 3ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que la solución amoniacaal de sulfato contiene de 10 de 350 gramos por litro de sulfato total y de 90 a 450 gramos por litro de NH_3+NH_4 total expresado como NH_3 .

15. 4ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 3ª, en el que la solución de sulfato amónico contiene de 75 a 300 gramos por litro de sulfato total y de 200 a 300 gramos por litro de NH_3+NH_4 total expresado como NH_3 .

20. 5ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el cual la solución amoniacaal de sulfato amónico puede contener al menos dos gramos de plomo disuelto por litro.

25. 6ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que la solución amoniacaal de sulfato amónico puede contener al menos 30 gramos por litro de plomo disuelto.

30. 7ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación

324403



3ª, en el cual la solución amoniaca de sulfato amónico puede contener al menos 90 gramos por litro de plomo disuelto.

8ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 3ª, en el 5. cual la solución amoniaca de sulfato amónico puede contener en el orden de 100 gramos por litro de plomo disuelto.

9ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el paso de lixiviación es 10. realizado a una temperatura superior a los 15°C.

10ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el paso de lixiviación es efectuado en una temperatura comprendida dentro del rango 15. de 15°C a 30°C.

11ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el material que contiene el plomo es pre-tratado para convertir el plomo contenido en al 20. menos un compuesto seleccionado en el grupo que comprende el óxido de plomo, hidróxido de plomo, sulfato de plomo y sulfato básico de plomo, antes del paso de lixiviación.

12ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 11ª, en el 25. cual el material que contiene el plomo contiene sulfuro de plomo y es pre-tratado por tostación u oxidación atmosférica.

13ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 30. 11ª, en el cual el material que contiene el plomo contiene

324403



sulfuro de plomo y es pre-tratado por oxidación a alta temperatura en autoclave en una suspensión en ácido sulfúrico.

14ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 11ª, 5. en el cual el material portador de plomo contiene sulfuro de plomo y es pre-tratado por oxidación a temperatura elevada en autoclave en suspensión en una solución que contiene amoníaco y/o sulfato amónico.

15ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 11ª, 10. en el cual el material portador de plomo contiene sulfuro de plomo y es pre-tratado por oxidación en una solución de un oxidante tal como el sulfato férrico.

16ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con las reivindicaciones 9ª y 11ª, en el cual, el material portador de plomo contiene sulfuro de plomo y los pasos de pre-tratamiento y lixiviación son combinados mediante el calentamiento del material portador del plomo como una suspensión en solución acuosa amoniacal de sulfato amónico a una temperatura de 150 a 220°C. 20.

17ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 11ª, en el cual, el material portador de plomo contiene carbonato de plomo y es pre-tratado por tostación.

18ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 11ª, en el cual el material portador de plomo contiene carbonato de plomo y es pre-tratado con ácido sulfúrico. 25.

19ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 11ª, en el 30.

324403



cual el material pre-tratado contiene metales valiosos distintos al plomo los cuales son solubles en solución acuosa amoniacal de sulfato amónico y son retirados mediante lavado con anterioridad al paso de lixiviación.

5. 20ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 19ª, en el que dichos metales valiosos solubles son compuestos de cobre y/o de cinc y en el que se emplea un paso de lavado con agua antes del paso de lixiviación.
10. 21ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 19ª, en el que dichos metales valiosos solubles son compuestos de cobre y/o de cinc y en el que se emplea un paso de lavado con amoniaco acuoso diluído antes del paso de lixiviación.
15. 22ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el residuo no disuelto es separado de la solución fértil después de la lixiviación.
20. 23ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual el residuo del primer paso de lixiviación es suspendido en una solución que contenga amoniaco y/o sulfato amónico y es sometido después a condiciones oxidantes en autoclave, re-lixivado luego con solución amoniacal acuosa de sulfato amónico para obtener posteriores extracciones de metales valiosos.
25. 24ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 19ª, en el que dicho residuo es sometido al menos a dos pa-
- 30.



324403

18M

sos de lavado.

- 25ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 24ª, en el que dicho residuo es primeramente lavado con solución
5. amoniacal acuosa de sulfato amónico para extraer los compuestos de plomo disueltos y en segundo lugar con agua para recuperar el amoniaco y sulfato amónico arrastrados.
- 26ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con cualquiera de las
10. reivindicaciones precedentes, en el cual es recuperado el plomo de la solución fértil precipitándolo como metal.
- 27ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 26ª, en el que la solución fértil es tratada con cinc metálico para
15. producir plomo metálico.
- 28ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 26ª, en el que la solución fértil es tratada con hierro metálico para
20. producir plomo metálico.
- 29ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 26ª, en el que la solución fértil es electrolizada para que rinda plomo
- metálico.
- 30ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 26ª, en que
25. la solución fértil es tratada con hidrógeno para precipitar el plomo metálico.
- 31ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 26ª, en el
30. que la solución fértil es tratada con monóxido de carbono pa-

324403



ra precipitar el plomo metálico.

32ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones de la 1ª a la 25ª, en el cual el plomo es recuperado de la solución fértil por precipitación como un compuesto o compuestos de plomo.

33ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 32ª, en el que la precipitación es efectuada por dilución de la solución fértil con agua.

34ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 32ª, en el que la precipitación es efectuada con la adición de amoniaco.

35ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 32ª, en el que la precipitación es efectuada por la adición de sulfato amónico.

36ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 32ª, en el que la precipitación es efectuada por la retirada del amoniaco de la solución fértil.

37ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 36ª, en el que el amoniaco es retirado mediante calentamiento y/o reducción de la presión.

38ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 36ª, en el que el amoniaco es neutralizado con ácido sulfúrico.

39ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones

324403



ciones 32^a a 38^a, en el cual el precipitado contiene sulfato básico de plomo que es convertido en sulfato normal calentando el precipitado en presencia de un exceso de sulfato amónico.

5. 40^a.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la solución fértil contiene impurezas que son eliminadas antes de la precipitación de los metales valiosos deseados.
10. 41^a.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual el amoniaco y el sulfato amónico son recuperados por recirculación.
42^a.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 41^a, en el que las soluciones recirculadas son purificadas por métodos conocidos.
15. 43^a.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 42^a, en el que la purificación es efectuada usando sulfuro de hidrógeno para precipitar sulfuros metálicos.
20. 44^a.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 42^a, en el que la purificación es efectuada con un tratamiento inicial con cinc metálico para eliminar las impurezas tales como el cobre y el cadmio, seguido por la eliminación del cinc.
25. 45^a.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 44^a, en el que dicho tratamiento inicial es seguido de la eliminación del cinc como sulfuro usando sulfuro de hidrógeno.
- 30.

324403

18



46ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según la reivindicación 44ª, en el que dicho tratamiento inicial es seguido por la eliminación del cinc como sulfito usando dióxido de azufre.

47ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, de acuerdo con la reivindicación 44ª, en el que dicho tratamiento inicial es seguido de la eliminación del cinc como sulfato amónico de cinc mediante evaporación y cristalización.

48ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el excedente de sulfato amónico producido es recuperado por evaporación y cristalización.

49ª.- Método para la extracción del plomo de materiales que lo contengan, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual los materiales portadores de plomo conteniendo plata y la plata disuelta son precipitados en la solución fértil mediante la precipitación del plomo metálico antes de la precipitación del plomo o compuestos de plomo.

50ª.- METODO PARA LA EXTRACCION DEL PLOMO DE MATERIALES QUE LO CONTENGAN.

Según queda sustancialmente descrito en la presen-

.../...

324403, 18 MAR



te memoria, que consta de veintisiete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 de Marzo de 1966

ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA
LIMITED

P. P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

Firmado: M.^a Dolores Jorquera