

341738



341738

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: D. CARLOS SENA LAZCANO

RESIDENCIA: ALGORTA-VIZCAYA

Gazteluzarra, 14

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE LOS EX
TRACTOS ACUOSO-SALINOS EN EL BENEFICIO -
DEL PLOMO CONTENIDO EN SUBPRODUCTOS Y MA
TERIALES PLUMBIFEROS"

Prioridad: Patente n.º del

INVENTOR: El mismo señor solicitante, de nacionali
dad británica.

gc.-



341738

1 La invención a que se refiere la presente memoria
constituye una novedad industrial con características y ven-
tajas que la hacen merecedora del privilegio de explotación
exclusiva que para ella se solicita, de acuerdo con las ---
5 prescripciones del vigente Estatuto sobre la Propiedad In-
dustrial de fecha 26 de julio de 1.929, texto refundido, pu-
blicado el 30 de abril de 1.930.

La presente invención se refiere a unos procedi---
mientos químico-físicos, mediante los cuales los extractos
10 acuoso-salinos de subproductos y materiales plumbíferos, -
son purificados, de forma, que se logra prácticamente la -
eliminación de As, Sb, Sn, Bi, Cu, Cd, Tl, In, Fe, Zn, Mn,
Co, Ni, impurezas habituales, que son solubilizadas conjun-
tamente con el plomo, y procedentes de los mencionados ma-
15 teriales.

Los subproductos industriales típicos, a los cuales
se aplica preferentemente este procedimiento son: cenizas
de piritas plumbíferas, polvos cottrell procedentes de tos-
tación de piritas antedichas, y sulfato de plomo de las cá-
20 maras de fabricación de Acido Sulfúrico.

Lógicamente todo material que contenga plomo sus-
ceptible de ser transformado previamente al estado de Sul-
fato de Plomo y que en mayor o menor grado vaya acompañado
de varias ó todas las impurezas descritas, es solubiliza--
25 ble en soluciones acuoso-salinas, y por ende objeto de las
purificaciones a que esta invención se refiere.

Los subproductos mencionados, contienen varias ó -
todas las impurezas mencionadas en mayor ó menor contenido,
dependiendo éste de la materia prima utilizada, del tipo de
30 procesamiento a que se ha sometido dicha materia e incluso

341738



1 de las variantes de fabricación en una instalación determi-
nada; por tanto, unos procedimientos que permitan independien-
temente de todas las oscilaciones antedichas, dejar el plo-
mo en solución exento de otros metales pesados, son, sin du-
5 da alguna, un notorio avance en el campo de la técnica de
lixiviación acuoso-salina.

El proceso de beneficiar el plomo de los subproduc-
tos mediante esta técnica, consiste en someter la materia pri-
ma, más o menos lavada inicialmente con agua, a una extrac-
10 ción con soluciones concentradas salinas, seguido de una --
precipitación, utilizando comunmente hidróxidos y ó carbona-
tos alcalinos, prácticamente reducidos al uso de sosa Solvay
y ó sosa cáustica, aunque a veces se utilizan lechadas de -
cal; este precipitado es entonces transformado bien a plomo
15 metal por vía metalúrgica, bien a sulfato de plomo por vía
química, ó bien a litargirio, también por vía química, caso,
en el que el plomo adquiere su mayor comerciabilidad y ren-
tabilidad.

El beneficiar el plomo obteniendo como producto fi-
20 nal plomo lingote, sulfato de plomo ó litargirio viene condi-
cionado dentro de la técnica lixiviatória, por los perfeccio-
namientos y emejoras logradas dentro de ese campo varios de
los cuales están protegidos por patentes; así, el terminar -
en plomo metal significa que la técnica utilizada no propor-
25 ciona un compuesto de plomo definido y de suficiente pureza,
el terminar en sulfato de plomo va unido a la purificación
inherente que se logra cuando los precipitados mixtos de so-
sa Solvay y sosa cáustica (que juntamente con el plomo copre-
cipitan hidróxidos, carbonatos y oxiclóruos de las impure--
30 zas metálicas antedichas), son tratados con ácido sulfúrico

341738



1 en exceso, y finalmente terminar en litargirio supone un
perfeccionamiento de la técnica, tanto más avanzado cuanto
mayor sea la pureza y homogeneidad cristalina del óxido de
plomo obtenido, y presupone la precipitación del plomo di-
5 suelto al estado de oxiclорuro; cuanto más pura sea esta sal
mayor es la del litargirio final.

De aquí la necesidad de, si se quiere obtener un li-
targirio de alta calidad, de efectuar una purificación del
extracto acuoso-salino, necesidad aumentada porque sin ella
10 la purga de impurezas que se realiza al precipitar el oxi-
cloruro, no evita el lento envenenamiento de la solución sa-
lina extractora y porque no es posible dejar, los subproduc-
tos plumbíferos, procedentes sobre todo de tostación de pi-
ritas, exentos de impurezas metálicas insolubles en las so-
15 luciones extractoras, por intenso que sea el lavado, y ya -
sea éste, ácido o alcalino dentro de unos límites económi-
cos razonables.

Los procedimientos de purificación, objeto de esta
invención son en esencia TRES diferenciándose entre ellos
20 en el grado y forma de eliminación de impurezas conseguido,
aunque es de resaltar que en cualquiera de ellos se obtiene
un oxiclорuro de plomo de pureza suficiente para proporcio-
nar, como producto final un litargirio comercial, a la vez
que se mantiene la solución extractora dentro de unas cons-
25 tantes.

A continuación describimos detalladamente el proce-
dimiento principal, que es el que realiza la purificación -
más intensa, y después, en líneas generales, los dos proce-
dimientos restantes.

30 El extracto acuoso-salino de los polvos cottrell, -

341738



1 previamente lavados con agua, contiene disueltos, conjuntamente con el plomo, otros metales, comunmente Arsénico, Antimonio, Cobre, Zinc, Hierro, en cantidades ponderables, Estaño, Bismuto, Talio, Indio, Manganeso en pequeñas cantidades, y en algunos casos además, Cobalto, Cadmio y Niquel en cantidades ínfimas.

FASE 1ª

10 Un primer tratamiento, consiste en la adición de un ferrocianuro alcalino, preferiblemente sódico, sobre el extracto acuoso-salino a la temperatura de 0 á 100°C., habitualmente de 40 á 80°C., el cual precipita en su totalidad práctica a los metales Indio, Hierro, Cadmio, Cobre, Zinc, y en alto grado al Níquel, Cobalto y Manganeso.

15 Con menor eficacia purificadora, puede utilizarse un ferricianuro alcalino, o una mezcla de ferrocianuro y ferricianuro, aunque cualquiera de estos tratamientos es mucho menos efectivo que el inicialmente descrito.

FASE 2ª

20 Sin necesidad de eliminar el precipitado obtenido sigue una segunda fase, consistente en la adición, al extracto acuoso-salino, de una sal férrica, preferiblemente cloruro férrico, con lo cual, en primer lugar, se elimina el exceso de ferrocianuro alcalino, y en segundo lugar se provee a la solución de suficiente ión férrico, el cual, posteriormente será transformado a hidróxido férrico necesario para reaccionar y absorber todo el Arsénico disuelto, previa oxidación de As_3 á As_5 operación que se realiza en la fase siguiente; este hierro puede también introducirse como hidróxido férrico preformado, aunque en este caso no se aprovecha el hidróxido liberado en la oxidación posterior con peróxi-

25

30

341738



1 do de sodio.

Hay otras sustancias capaces de captar arsénico, tales como hidrato de aluminio, alúmina activada, carbones activados, bentonitas, sílice activada, etc., pero ó bien
5 solamente elimina parcialmente dicha impureza ó se disuelven en alguna cantidad en el medio acuso-salino, ó son más caros.

FASE 3a

La tercera fase consiste en una oxidación del extracto salino tal como quedó en la anterior operación, con lo
10 que el arsénico trivalente pasa a pentavalente, el talio monovalente a trivalente, el estaño divalente a tetravalente y el manganeso divalente, no eliminado en la primera fase - totalmente, a tetravalente; esta oxidación es realizada preferiblemente, por medio de peróxido de sodio, el cual se --
15 añade en forma sólida sobre el extracto salino, aunque, también pueden utilizarse otros oxidantes, como agua oxigenada, persulfatos alcalinos, etc.

Por razones de economía, de dar 2 equivalentes de -
20 sosa cáustica por mol. de peróxido sódico, la cual es necesaria para la precipitación del hierro del cloruro férrico, de dar cloruro sódico como resultado de la precipitación -- del hidróxido férrico, sal comunmente empleada en estos procesos, y de su eficacia, es el mencionado peróxido de sodio,
25 el oxidante preferido en este procedimiento.

FASE 4a

En la cuarta fase se realiza una adición de hidróxi
do alcalino, preferiblemente hidróxido sódico, sobre el extracto salino de la fase anterior, adición que se puede ha-
30 cer con sosa cáustica sólida ó con lejías de sosa; la misión

341738



1 de este hidróxido sódico es completar la precipitación del
cloruro férrico al estado de hidróxido férrico, precipita-
ción que en parte ha sido hecha por el hidróxido sódico li-
berado en la fase de oxidación.

5 Al final de esta fase el pH es del orden de 4 á 5,
medio en el cual los metales Sb, Sn, Bi, y Tl₃ han precipi-
tado al hidrolizarse, el arseniato férrico formado es inso-
luble, y las trazas de arsénico trivalente (no oxidado) son
absorbidas por el hidróxido férrico al estado de arsenito -
10 básico de hierro.

Como índice del estado de pureza del extracto salí-
no que contiene el plomo, diremos que el ensayo de Gutzeit
para arsénico, basado en la reducción del arsénico a arsena-
mina, es negativo.

15 Esta radical eliminación de Arsénico es fundamental,
ya que existe una dependencia entre el contenido arsenical
de un extracto acuoso-salino y el porcentaje de Cl presente
en el litargirio obtenido a partir de ella; lográndose con
el procedimiento descrito que el %Cl., en el Litargirio sea
20 de 0,006%, contenido bajísimo teniendo en cuenta que en la
práctica las soluciones extractoras son disoluciones concen-
tradas de cloruro sódico.

Este efecto negativo del arsénico sobre la pureza -
del Litargirio final, obtenido a partir del oxiclорuro de -
25 plomo precipitado con sosa cáustica, viene aumentado en más
o menos grado por el conjunto de todas las impurezas restan-
tes, principalmente por las más perjudiciales de ellas Tl,
Sb y Sn.

FASE 5a

30 Finalmente en una quinta fase opcional, consistente

341738



1 en la adición al extracto salino de la fase anterior de un
absorbente, preferiblemente carbón activo, las trazas de fé-
rrico presentes en la solución son absorbidas, a la vez que
se consigue un efecto secundario de decoloración.

5 Aunque, como más económicas, pueden utilizarse bento-
nitas para esta fase, no es aconsejable, pues aportan alcali-
nótérricos a la solución.

10 Las cantidades a utilizar de los diversos reactivos,
mencionados como preferibles en cada fase del procedimiento
varían ampliamente, dependiendo de la materia prima utilizada
y del lavado acuoso inicial.

15 Para un extracto acuoso-salino formado, que contiene
conjuntamente con el plomo los metales citados anteriormente
como impurezas, la adición de reactivos se hace según se des-
cribe a continuación:

1ª Fase. Adición del Ferrocianuro Sódico.

20 Prácticamente la cantidad a añadir se calcula sobre
Hierro, Cobre y Zinc presentes, ya que el resto de los meta-
les precipitables con este reactivo y presentes en solución
(Indio, Cadmio, Níquel, Cobalto, Manganeso) es pequeño, y que
da cubierto con el exceso de ferrocianuro que se utiliza.

Este exceso es como máximo igual a la cantidad teóri-
ca requerida para Hierro, Cobre y Zinc, aunque normalmente -
baste un 20 a un 30% de más.

25 El reactivo puede añadirse preferiblemente en forma
sólida ó bien disuelto en solución salina.

2ª Fase. Adición del Cloruro Férrico.

30 Se adiciona preferiblemente en forma sólida ó bien
disuelto en solución salina y en cantidad doble como máximo
de la requerida para que el Arsénico presente pueda precipi-

341738



1 tar, después de ser oxidado, como arseniato férrico, aunque
habitualmente se utiliza un exceso de un 50%.

3ª Fase. Adición del Peróxido de Sodio.

5 Su misión es oxidar al Arsénico, Talio, Estaño y Man-
ganeso, aunque hay que tener en cuenta, a la hora de efec-
tuar la oxidación, dos factores: que una oxidación completa
requiere un exceso de oxidante, y que el cloruro férrico co-
mercial tiene sal ferrosa.

10 Como el Talio, Estaño y Manganeso, suponen una míni-
ma parte frente al Arsénico, prácticamente el peróxido de so-
dio utilizado es de 2 á 4 veces el teórico requerido para pa-
sar a pentavalente dicho arsénico.

4ª Fase. Adición de Hidróxido Sódico.

15 Su adición se efectúa habitualmente en forma de le-
jía de riqueza 45 á 50% NaOH, y en cantidad igual a la teó-
rica requerida para completar la precipitación del cloruro
férrico introducido en la 2ª fase, el cual ha precipitado -
parcialmente por el hidróxido sódico producido por el peró-
xido de sodio.

20 Al final de esta fase, en la cual como hemos dicho
el pH oscila de 4 á 5, todas las impurezas, anteriormente -
descritas, han precipitado; juntamente con ellas coprecipita
una pequeña parte del plomo, parte que es del orden del 2 al
10% del plomo inicialmente presente en el extracto acuoso-
25 salino.

5ª Fase. Absorción con carbón activo.

Se añade en proporción de hasta un máximo de 1 Kg.
por metro cúbico de solución, siendo la cantidad habitualmen-
te utilizada de 0,1 á 0,3 Kgs. por m³.

30 El tiempo de contacto necesario para la absorción -

341738



1 del hierro y decoloración de la solución es como máximo de
2 horas, y la temperatura de 0 á 100°C., siendo ésta normal
mente de 40 á 80°C.

5 El orden de adición de los reactivos sobre el extracto
acuoso-salino de materiales plumbíferos puede ser altera-
do, de forma que la adición de hidróxido sódico preceda a -
la de peróxido de sodio, habiéndose elegido el orden expues-
to por razones químicas y prácticas: así el exceso de ferro-
cianuro es precipitado por parte del cloruro férrico, y el
10 hidróxido sódico sigue a la acción del peróxido, para lograr
la precipitación y dejar el medio salino a pH = 4 á 5.

Un segundo procedimiento consiste en realizar una
1ª fase igual a la utilizada en el principal, seguida de -
una adición de hidróxido sódico sobre el extracto acuoso-sa-
15 lino a una temperatura de 0 á 100°C., en cantidad equivalen-
te para precipitar, en forma de $\text{ClPb}(\text{OH})$, hasta un 30% co-
mo máximo del plomo disuelto, con lo cual, quedando el pH
del medio salino entre 4,5 y 6 coprecipitan en su mayor par-
te todas las impurezas metálicas a que nos hemos referido a
20 lo largo de esta memoria; esta purificación deja en solución
Arsénico detectable por el método de GUZTEIT, cuya cantidad
puede ser muy atenuada si la precipitación parcial del plo-
mo se efectúa en presencia de hidróxido férrico, pudiendo -
añadirse éste preformado en el seno de una solución salina,
25 ó bien introduciendo cloruro férrico a la solución extracto-
ra y precipitándolo "in situ".

La fase final de esta modalidad es igual a la fase
5ª del proceso principal.

El tercer procedimiento, es semejante al anterior,
30 con la única diferencia, de que, en lugar de efectuar una -

341738



1 parcial precipitación del plomo disuelto, se efectúa una --
adición de hidróxido de plomo preferiblemente recién preci-
pitado y húmedo, en cantidad suficiente para subir el pH del
medio salino a un valor comprendido entre 4,5 y 6; como en el
5 segundo procedimiento, la presencia del hidróxido férrico ha-
ce que la eliminación de Arsénico sea más efectiva.

A título informativo diremos que el oxiclорuro de plo-
mo coprecipitado con todas las impurezas en cualquiera de los
procedimientos descritos, es recuperado al estado de sulfato
10 de plomo.

Hecha la descripción precedente hemos de añadir, --
que los detalles de realización de la idea expuesta pueden
variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención,
que es la que se desprende de los párrafos que anteceden y
15 la que se reivindica en la siguiente

N O T A

En resumen, la Patente de Invención, que se solicita,
recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1.- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS
20 ACUOSO-SALINOS EN EL BENEFICIO DEL PLOMO CONTENIDO EN SUBPRO-
DUCTOS Y MATERIALES PLUMBIFEROS, caracterizado por someter --
dichos extractos a la temperatura de 0 á 100 grados centígra-
dos, a un primer tratamiento realizado con un ferrocianuro
alcalino, preferiblemente ferrocianuro sódico, añadido en --
25 forma sólida ó disuelto en solución salina concentrada, y en
cantidad que es como máximo el doble de la estequiométrica--
mente requerida para Hierro, Cobre y Zinc presentes.

2.- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS
30 ACUOSO-SALINOS EN EL BENEFICIO DEL PLOMO CONTENIDO EN SUBPRODUC-
TOS Y MATERIALES PLUMBIFEROS, según la reivindicación 1, ca-



1 racterizado porque es seguido de un segundo tratamiento con
una sal férrica, preferiblemente cloruro férrico, sólido ó
disuelto en solución salina concentrada, en cantidad que es
5 como máximo doble de la requerida teóricamente para que el
arsénico disuelto pueda posteriormente precipitar como arse-
niato férrico, cloruro férrico que elimina como azul de Pru-
sia el exceso de ferrocianuro procedente del tratamiento rei-
vindicado anteriormente.

3.- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS
10 ACUOSO-SALINOS EN EL BENEFICIO DEL PLOMO CONTENIDO EN SUBPRO-
DUCTOS Y MATERIALES PLUMBIFEROS, según las reivindicaciones
1 y 2, caracterizado por seguir un tercer tratamiento realiza-
do con un oxidante, preferiblemente peróxido de sodio, el --
cual es añadido en forma sólida y en cantidad que es como má-
15 ximo cuádruple de la teóricamente requerida para oxidar el
arsénico disuelto de trivalente a pentavalente, dicho trata-
miento completado con la adición de un hidróxido alcalino,
preferiblemente hidróxido sódico sólido ó disuelto, y cuya
cantidad es la teóricamente necesaria para completar la pre-
20 cipitación del cloruro férrico al estado de hidróxido férrico,
realizada ya en parte por el hidróxido sódico liberado
por el peróxido de sodio, quedando el pH del medio salino,
al final de este tratamiento, comprendido entre 4 y 5.

4.- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS
25 ACUOSO-SALINOS EN EL BENEFICIO DEL PLOMO CONTENIDO EN SUBPRO-
DUCTOS Y MATERIALES PLUMBIFEROS, según la reivindicación 1,
caracterizado porque es seguido de un tratamiento con un hi-
dróxido alcalino, preferiblemente sódico, en cantidad este-
quiométrica para producir la precipitación de hasta un máxi-
30 mo del 30% del plomo disuelto al estado de oxiclорuro de plo



1 mo y dejando el pH del medio salino en un valor comprendido
entre 4 y 6.

5 5.- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS
ACUOSO-SALINOS EN EL BENEFICIO DEL PLOMO CONTENIDO EN SUB-
PRODUCTOS Y MATERIALES PLUMBIFEROS, según la reivindicación
1, caracterizado porque es seguido de un tratamiento con hi-
dróxido de plomo, preferiblemente recién precipitado y húme-
do, en cantidad suficiente para subir el pH inicial del me-
dio salino a un valor comprendido entre 4 y 6.

10 6.- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS
ACUOSO-SALINOS EN EL BENEFICIO DEL PLOMO CONTENIDO EN SUBPRO-
DUCTOS Y MATERIALES PLUMBIFEROS, según las reivindicaciones
4 y 5, caracterizado por realizar los tratamientos en ellas
descritos en presencia de hidróxido férrico, el cual puede
15 ser añadido preformado fuera del extracto salino, ó formado
en el seno de dicho extracto, mediante adición de cloruro
férrico e hidróxido sódico sucesivamente, y cuya cantidad
es como máximo doble de la teóricamente requerida para que
el arsénico en solución pueda transformarse en arsenito bá-
sico de hierro.

20 7.- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS
ACUOSO-SALINOS EN EL BENEFICIO DEL PLOMO CONTENIDO EN SUBPRO-
DUCTOS Y MATERIALES PLUMBIFEROS, según las reivindicaciones
3, 4, 5, y 6 caracterizado, porque el extracto acuoso sali-
no, a la temperatura de 0 á 100 grados centígrados, es sometido
25 a un tratamiento final opcional, con carbón activo, añadi-
do en cantidad máxima de 0,5 kgs. por metro cúbico de solu-
ción, tratamiento cuya duración es como máximo de 2 horas.

30 8.- Se reivindica por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

541738



341770

1 "PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS ACUOSO-SALINOS EN EL BENEFICIO DEL PLOMO CONTENIDO EN SUBPRODUCTOS Y MATERIALES PLUMBIFEROS".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 13 de junio de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30