

382041

382041

| |
|----------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I.P.C. |
| CLASE C.22 |
| SUBCLASE B |

PATENTE DE INVENCION
DK 180



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION Y OBTENCION DE
PLOMO DE SOLUCIONES COMPLEJAS.

=====

Solicitante: DUISBURGER KUPFERHUTTE, entidad alemana, residente
en Duisburg, Alemania.

=====

La presente invención se refiere a un
procedimiento para la separación y obtención de
plomo de soluciones complejas.

En lo sucesivo, por soluciones complejas se entenderán soluciones acuosas que junto
5.



el plomo contienen otros metales no férreos, especialmente cobre, zinc, níquel, cobalto, plata y oro, en forma de sus sales.

5. Tales soluciones aparecen en la practica de diversos procesos metalurgicos que se han hecho conocidos bajo la designación de "volatilización clorante" (procedimiento-CV)

10. Los procedimiento-CV se realizan en diversas variantes. Común a todos es que parten de minerales ferrosos más o menos impurificados con metales no férreos , y que tienen como finalidad la obtención de estos minerales ferrosos en forma pura y apte para el alto horno.

15. Todos los procedimientos se sirven del cloro para la separación de los metales no férreos en la fase de evaporación. El cloro se puede emplear aquí en forma elemental, como HCl o como cloruro alcalino-térreo.

20. El proceso se realiza en hornos de cuba u hornos rotativos tubulares .

25. De este forme se pueden elaborar prácticamente todos los minerales de hierro que contienen metales no férreos, especialmente pirites tostadas, pero también polvos en suspensión con contenido en mineral de hierro, residuos de lixiviación y materias similares. Los procedimientos-CV representan una alternativa para los procesos, conocidos desde hace muchos decenios, de acondicionamiento de minerales con contenido de metales no férreos, especialmente pirites
30. tostadas, mediante tostación clorantesulfatante;



seguida de lixiviación por filtración.

5. En todos los procedimientos-CV se separan los metales no férreos hasta contenidos residuales mínimos, o sea, se cloran y se arrastran como cloruros en forma de gas con las altas temperaturas dominantes en el espacio de reacción. Los gases perdidos del horno se lavan con agua o con soluciones acuosas, para la obtención de valiosos metales no férreos. Aquí se emplean lavaderos de construcción conocida, p. eje,
10. torres de lavado o lavaderos venturi. Para la obtención de una lejía suficientemente concentrada para la ulterior elaboración, se hace circular repetidamente la solución de lavado. Con esto, los productos finales del proceso de lavado son un gas residual liberado de los metales no férreos y una solución de lavado
15. caliente que contiene casi exclusivamente los metales no férreos en forma de cloruros.

20. Ya que los dos procedimientos en competencia, o sea la tostación clorantesulfatante, seguida de lixiviación por filtración, y la volatilización clorante, arrancan de los mismos materiales de partida, las lejías que se producen después de ámbos procesos contienen también esencialmente los mismos metales no férreos en la proporción de mezcla predeterminada por el material de partida. Pero las lejías se diferencian en un punto decisivo:
- 25.

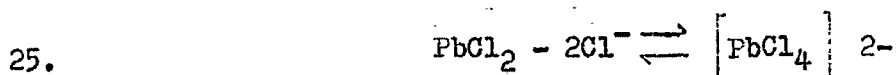
30. Las soluciones que se producen en el procedimiento-CV contienen la totalidad del plomo del material de partida, que en la tostación clorante-sulfatante permanece prácticamente por completo en el



5. mineral de hierro, en el proceso siguiente de lixiviación por filtración. Además, la lejía que se produce en el procedimiento-CV que volatiliza los metales no férricos con la ayuda de cloro elemental, contiene como anión prácticamente solo iones cloruro, ya que los contenidos en azufre de los residuos calcinados se expulsan con los gases perdidos de la zona de combustión, separados de los gases residuales de cloruro.

10. Las lejías que se producen en el procedimiento-CV, que se trabaja con cloruro de calcio, contienen, junto a la totalidad del contenido en plomo del material original, también la parte predominante del contenido, pequeño por lo general (2%), de azufre de partida como ión sulfato. Sin embargo, la concentración de iones cloruro en la lejía es siempre esencialmente mas alta que la de iones sulfato.

15. El contenido en plomo de las lejías-CV represente ahora un notorio problema para el proceso-CV mismo, así como para el acondicionamiento de las soluciones que se producen en él. Las dificultades resultan de la solubilidad del cloruro de plomo, muy baja en agua pura, pero que va aumentando en presencia de iones cloruro, según:

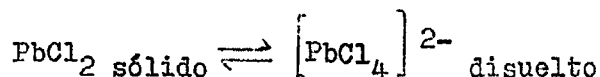


Si como materias de partida, empleadas en el procedimiento-CV, son aquellas que tienen concentraciones de plomo no del todo inconsiderables, la lejía aquí producida contendrá regularmente tales



cantidades de plomo, que una parte existirá como $PbCl_2$ sin disolver, y una parte como $PbCl_4^{2-}$ disuelta.

El equilibrio.



5. depende aquí, además de la concentración de iones cloruro, de la temperatura de la solución, donde las reducciones de temperatura desplazan el equilibrio hacia la izquierda. En todos los lugares en los que le lejía con contenido en plomo, conducida en circulación, experimenta un enfriamiento, se producen por lo tanto aportaciones de cloruro de plomo sólido. Esto conduce a trastornos del servicio y requiere un lavado frecuente con soluciones ácidas conteniendo cloruro. La cantidad de plomo disuelto, que según la concentración de iones cloruro puede suponer 3-5 y más g/l, dificulta por el contrario la ulterior elaboración de la lejía, ya que en los conocidos procesos de cementación y precipitación, para la obtención de cobre, cobalto, zinc etc., se separa, llegado el caso, solo una parte del plomo. Con esto se impurifican con este material prácticamente todos los cementados y precipitados producidos en la actividad de acondicionamiento de la lejía. Su separación es costosa y no conduce en ningún caso a una obtención del plomo en forma apta para la venta.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Una separación del cloruro de plomo, de la lejía de circulación del lavado-CV de gas de escape, mediante la interposición de un recipiente de sedimentación o de un filtro, es poco eficaz. Con esto no se



- solucionarían ni las operaciones de incrustaciones que surgen al enfriarse la lejía ni las dificultades resultantes del plomo disuelto. Prescindiendo de esto, el cloruro de plomo tiene malas propiedades de sedimentación y tiene que transformarse además, antes de su ulterior elaboración, en una combinación exenta de cloro. Una precipitación del plomo, como carbonato de plomo o cromato de plomo, requiere una neutralización total o bien parcial de la fuerte solución ácida, así como,
5. en el segundo caso, el empleo de un medio costoso de precipitación, para un metal relativamente barato. Lo mismo vale para el empleo de sulfuro de hidrógeno, donde como dificultad adicional surge el mal comportamiento de sedimentación del fino sulfuro de plomo.
- 10.
15. Se encontró, sin embargo, sorpresivamente, que pueden eliminarse las mencionadas dificultades si a la solución conducida en circulación se adicionan iones sulfato en exceso estequiométrico, en relación al contenido de plomo de la solución, si estas concentraciones
20. de iones sulfato se mantienen continuamente, o sea, especialmente también durante el lavado del cloruro no férrico, y si en un lugar apropiado se separa de la lejía madre el sulfato de plomo cristalino basto producido, por ejemplo con ayuda de una tina cónica o de
25. un decantador. Se crean condiciones de precipitación y de sedimentación especialmente ventajosas si el excedente de iones sulfato supone por lo menos 10 veces más que la estequiometría. El efecto es sorprendente por cuanto que una adición de iones sulfato en pequeño exceso, prescindiendo de la sola incompleta precipitación de
- 30.



plomo, conduce solo a un producto de precipitación
mal sedimentable. Aun con lejías de lavado recién
aplicadas, las condiciones de sedimentación del sulfato
de plomo son todavía insatisfactorias, pero se mejo-
5. ran rápidamente después de varios ciclos de circula-
ción por cuanto que, evidentemente, precisamente las
partículas-PbSO₄ más finas, no sedimentadas en el grupo
de sedimentación, actúan como gérmenes cristalinos al
retornar la solución al proceso de lavado. Finalmente,
10. los fenómenos de incrustaciones se ausentan por comple-
to a causa de la solubilidad restante del sulfato de
plomo y del bajo coeficiente de temperatura de su solu-
bilidad.

Por motivos económicos los iones sulfato,
15. requeridos para el procedimiento de la invención, se in-
troducen en forma de lejías residuales de decapado, le-
jías madre residuales de la cristalización de sulfato
sódico o de sulfato sódico técnico. Se muestra aquí
como especialmente ventajosa la insensibilidad del pro-
20. ceso de la invención contra las concentraciones de áci-
do de la solución de lavado. No se requieren reacciones
precedentes de neutralización u otra reacción química
cualquiera.

Otras ventajas son la separación del plomo
25. como sulfato de plomo en una forma directamente apta
para la venta, así como la sencillez del aparato del
procedimiento. Aparte de una tina cónica o de un decan-
tador intercalado en un lugar arbitrario del ciclo de
circulación, que gracias a la alta velocidad de sedimen-
30. tación del sulfato de plomo producido según la inven-



ción puede ser de pequeñas dimensiones, y de un dispositivo de adición para los iones sulfato en forma sólida o solución, no se necesita ningún otro agregado.

- 5. El líquido que rebosa del grupo de sedimentación se reintegra en su mayor parte al ciclo de circulación de lavado. En correspondencia al enriquecimiento de los restantes metales no férricos, se pueden retirar en el transcurso del proceso pequeñas cantidades de la solución de circulación, considerablemente exenta de plomo, y conducirse a la elaboración sobre los restantes vehículos según procesos conocidos.

El ejemplo que sigue aclara el proceso de la invención, sin quedar limitada a él.

15. EJEMPLO 1

- 20. Al lavar los gases residuales de piritas tostadas, tratadas según el procedimiento-CV, se obtuvo, después de repetidos bombeos de la solución de lavado sobre un levador venturi, una lejía con un contenido en metal no férreo de la siguiente composición:

| | |
|-------------------------------|-----|
| | g/l |
| Cu ²⁺ | 25 |
| Zn ²⁺ | 40 |
| Pb ²⁺ | 6 |
| Fe ²⁺ | 1 |
| Cl ⁻ | 85 |
| SO ₄ ²⁻ | 3 |
| ácido libre 15 (como HCl) | |



La temperatura de la solución en el medio fue de 75°C, el plomo existía por partes iguales en forma disuelta y no disuelta (suspendido).

5. Al adicionar cantidades en aumento de iones de sulfato en forma de sulfato sódico, los valores de las concentraciones de plomo disuelto disminuyeron a los valores representados en el siguiente diagrama.

10. El sulfato de plomo precipitado mostró las siguientes velocidades de sedimentación.

| | Exceso estequiométrico SO_4^{--}/Pb^{++} | velocidad de sedimentación (>99% de la materia sólida sedimentada) en m/h |
|-----|---|--|
| | 3 veces | 3 |
| 15. | 10 veces | ~ 40 |
| | 20 veces | ~ 50 |

El análisis del sulfato de plomo producido con 10 veces el exceso estequiométrico proporcionó:

| | |
|-----|----------|
| | Pb 65,7% |
| 20. | S 10,4% |
| | Cl 2,1% |

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

25.



También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: P 19 37 323.0 de 23 de julio de 1969, escogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION Y OBTENCION DE PLOMO DE SOLUCIONES COMPLEJAS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la separación y obtención de plomo de soluciones complejas, por medio de precipitación como sulfato de plomo, de las soluciones producidas en la volatilización clorante de mineral ferroso, pirites tostadas, polvo en suspensión y residuos de lejía, con contenido en metal no ferreo, mediante lavado de los gases que contienen cloruros metálicos, caracterizado porque a la lejía de lavado, conducida en ciclo de circulación, se adicionan iones SO_4 , por ejemplo, en forma de lejías residuales de decapado o bien lejías madre residuales de la fabricación de sulfato sódico o también sulfato sódico técnico, en exceso estequiométrico, se mantiene este exceso, y se separa el sulfato de plomo cristalino basto, precipitado, sobre un dispositivo intercalado, por ejemplo, una tina cónica o un decantador, y se recicla la solución liberada de plomo al proceso de lavado o bien se conduce a la obtención de los restantes metales no fe-

25.
30.



reos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el exceso de iones sulfato supone por lo menos 10 veces la relación estequiométrica SO_4^{2-}/Pb^{2+} .

5.

3.- Procedimiento para la separación y obtención de plomo de soluciones complejas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid,

22 JUL 1970

DUISBURGER KUPFERHUTTE

L. GOMEZ ACEBO Y MODEI

De la Firma: F. Hernández Ruiz