

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>C 22</u>
SUBCLASE	<u>B</u>

PATENTE DE INVENCION

**388658**

26 FEB 1971

*Memoria Descriptiva**sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DE MINERALES COMPLEJOS  
O DE BAJA LEY EN PLOMO.

-----

Int. Cl. <u>C22B 13/04</u>
----------------------------

*Solicitante:* COMPAÑIA DE EXPLOTACIONES MINERO-INDUSTRIALES Y MARI  
TIMAS, S.A., (C.E.M.I.M.), entidad española, residen-  
te en Marqués de Teverga, 7 - OVIEDO -

- 
- La metalurgia extractiva del plomo, uti-  
liza principalmente, como materias primas, concentradas  
cuya ley es relativamente alta. Sin embargo, en la práctica,  
se presentan minerales o residuos, que o bien por sus ca-  
racterísticas no son susceptibles de concentración, o bien
- 5.



están impurificados por otros elementos en proporciones que los hacen inadecuados para los procesos convencionales.

5. Como ejemplos más típicos pueden citarse entre otros: los minerales complejos oxidados; los minerales sulfureados en los que es difícil lograr una buena flotación diferencial y en donde el concentrado global puede contener cantidades importantes de Zn, Cu, As y otros elementos; los residuos de procesos industriales, como polvos Cottrell, cuya constitución y características físicas les hace inadecuados, especialmente para un  
10. tratamiento por vía pirometalúrgica.

15. Las dificultades que presenta el tratamiento de este tipo de materias primas quedan eliminadas en el procedimiento que seguidamente se describe y es objeto de la patente.

20. El procedimiento consiste, en esencia, en la obtención por vía hidrometalúrgica, de un hidroxiclorigenro de plomo, el cual, por reducción posterior, empleando cal, carbonato cálcico u otro producto básico, como escorificante, da lugar al metal y una escoria.

25. La obtención hidrometalúrgica del hidroxiclorigenro de plomo, exige la transformación previa del plomo de la materia prima, en sulfato o clorigenro de plomo. Esto puede lograrse fácilmente en minerales sulfureados, por medio de una tostación sulfatante; en minerales oxidados, puede realizarse igualmente por una tostación de este tipo, para lo cual es necesario su mezcla con un material portador de azufre (por ejemplo pirite). En otros  
30. casos, la sulfatación o clorigenración puede conseguirse



mediante un simple tratamiento con ácido sulfúrico o clorhídrico, en medio acuoso, tratamiento que puede hacerse durante la propia lixiviación con salmuera.

5.           Tras la sulfetación o cloruración previa, la obtención del hidroxiclорuro comporte las siguientes etapas: lavado acuoso del producto para eliminar sulfatos o cloruros solubles; lixiviación con salmuera del producto lavado; purificación de la solución de elementos nocivos y precipitación del plomo con lechada de cal u otro producto básico.
- 10.

15.           La lixiviación se realiza con soluciones de iones cloruro a temperaturas que pueden oscilar entre la ambiente y los 100°C. En el caso de utilizar  $ClNa$ , su concentración puede oscilar entre 150 a 330 g/l. La cinética de disolución es rápida, siendo en general suficiente, una hora como tiempo de tratamiento. La elevación, tanto de la temperatura, como de la concentración en cloruros, aumenta la capacidad de disolución de la solución empleada.
- 20.

25.           La purificación de la solución de lixiviación, se realiza para evitar que pasen al hidroxiclорuro, aquellas impurezas que puedan perturbar la marcha de su reducción posterior. En esta etapa, es necesario, especialmente, la eliminación del ion  $SO_4^-$ , que pase a solución por disolución del sulfeto de plomo; esto se logra manteniendo un nivel conveniente de ion  $Ca^{++}$  en la solución que se trata en la etapa de precipitación del hidroxiclорuro. La concentración en calcio, dentro de ciertos límites, viene fijada por consideraciones económicas, pudiendo oscilar entre 1 y 10 g/l.
- 30.



- La obtención del hidroxiclорuro de plomo, a partir de las soluciones de lixiviación, se realiza por precipitación con lechada de cal. La cantidad de plomo que permanece en solución, al final de la precipitación, es función del pH/ P., prácticamente, puede considerarse que la precipitación del plomo es total, para valores finales del pH comprendidos entre 8'0 y 9'0. Debido al mecanismo que presenta la precipitación del hidroxiclорuro de plomo, cuando se emplea como precipitación de lechada de cal, el consumo de este reactivo, está fuertemente influenciado por la manera de realizar la operación. Aunque para lograr la precipitación total del plomo, es indiferente el orden en que se adicionen los reactivos, si se quiere minimizar el consumo de cal, es necesario añadir la solución a precipitar sobre la lechada, regulando la velocidad de adición a un valor conveniente y efectuando toda la precipitación bajo una agitación apropiada. En estas condiciones, la cantidad de cal que se consume es de un 10 a 20 % superior a la estequiometría. La solución que resulta de esta precipitación, tras separar el hidroxiclорuro de plomo obtenido, se recicla al proceso para una nueva lixiviación.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La reducción se realiza utilizando como escorificante, un producto básico, en general, cal o carbonato cálcico. La temperatura óptima para la reducción está comprendida en el intervalo 700-750°C., no obstante, para lograr una fluidez suficiente de la escoria, debe elevarse la temperatura a 900 - 950°C., antes de verificar la colada. Como producto de la reducción, se obtiene plomo metálico y una escoria, que en el caso de
- 25.
- 30.



haberse utilizado los escorificantes mencionados, esté compuesta en su mayor parte, por cloruro cálcico, el cual se emplea, en el propio proceso, como precipitante de los sulfatos.

5.

El procedimiento objeto de esta invención, tiene la ventaja de que permite el aprovechamiento de los elementos que acompañan al plomo en la materia prima. Cuando estos elementos se encuentren en el material de partida como sulfatos o cloruros solubles en agua, o puedan transformarse en tales compuestos mediante un tratamiento adecuado, se separen en el lavado previo, bien sea en medio acuoso neutro, sulfúrico o clorhídrico. Este es el caso de metales tales como Cu, Zn, Mn, etc., los cuales pueden beneficiarse a partir de las soluciones de lavado, por métodos convencionales.

10.

15.

Factor importante de esta invención, es el hecho de que, a partir de un reactivo barato, como la cal, se puede obtener un hidroxicloruro de plomo, con un contenido elevado de este metal, (del 60 al 80 %) y que este hidroxicloruro se obtiene a partir de una solución de salmuera, en la que es posible disolver el plomo contenido en cualquier materia prima, siempre que ésta haya sufrido un tratamiento conveniente, de sulfatación o cloruración.

20.

25.

La importancia de la obtención del hidroxicloruro a partir de cualquier materia prima, radica en que, de este compuesto, se obtiene por reducción, empleando cal o carbonato cálcico, como escorificante, plomo metálico y cloruro cálcico (que hace falta en el proceso en la etapa de purificación), siendo muy elevado

30.



el rendimiento en esta fase del procedimiento.

Otra ventaja de la obtención de plomo por reducción del hidroxiclорuro, está en que de esta manera, se logra un plomo de obra, que no necesite un tratamiento de refino complicado.

5.

A título de ejemplo, se cita el tratamiento de un mineral al que es aplicable este proceso: se trate de un mineral oxidado; con un 7'1 % de plomo, en el que este metal se encuentra disperso en toda la masa en forma de dos especies mineralógicas; plumbogumita 10 % y coronadita 6 %. Debido a esta fina dispersión, el plomo no es concentrable, por los métodos convencionales. El mineral lleve también un 7'0 % de manganeso, como pirolusita y coronadita. El resto está constituido esencialmente por óxidos de hierro (magnetita y hematites) y material silíceo (cuarzo).

10.

15.

La tostación de la mezcla de este mineral con un 20 ó 30 % de pirita, da un producto del que se puede extraer el plomo por lixiviación con salmuera. La temperatura a que debe realizarse la tostación de la pirita, es de 750 - 800°C, debiendo emplearse un exceso de aire, del 15 al 25 % sobre el estequiométrico.

20.

Sometido el producto tostado a lavado acuoso se separan los sulfatos solubles, en este caso el de manganeso.

25.

La lixiviación se hace con solución que contiene 300 g/l de cloruro sódico y a una temperatura entre los 50 y 70°C; la razón de utilizar una temperatura superior a la ambiente es doble; por una parte, se consigue aumentar la cantidad de plomo que puede llevar

30.



la solución y por otra, se favorece la cinética de precipitación del ion sulfato en la etapa de purificación. La extracción de plomo es del orden del 95 %.

5. La precipitación se realiza con lechada de cal, con un consumo de 0'2 Kg, de Cao (80 % de riqueza) por Kg. de plomo. El pH final en esta etapa es de 8'5, con el que se asegura la precipitación del 99'8 % del plomo en solución. En esta etapa se obtiene un hidroxicloriguro, que una vez seco, tiene un contenido en plomo del 60 al 67 % y cuya única impureza importante es cloriguro sódico, en un porcentaje entre el 10 y 12 % y una solución que se recicle a la fase de lixiviación.

10. La reducción se realiza con coque, siendo necesarios entre 50 y 70 Kg, por tonelada de plomo producido. Como escorificante, se use carbonato cálcico. La temperatura de reducción puede oscilar entre 700 - 750°C. El plomo obtenido, luego de un proceso de refinado sencillo, es de una elevada pureza.

15. 20.

N O T A

Describe 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 o mejores de realización en cuanto no alteren su principio fundamental. 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 EL BENEFICIO DE MINERALES COMPLEJOS QUE CONTIENEN PLOMO; caracterizándose por lo siguiente:

25. 30.



5. 1.- Procedimiento para el beneficio de minerales complejos o de baja ley en plomo, caracterizado porque comprende obtener por via hidrometalúrgica un hidroxiclорuro de plomo, el cual por reducción y refinó simple, de plomo de alta pureza.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aprovecha íntegramente cualquier materia prima plumbífera, sometida previamente, a sulfatación o cloruración y separación de elementos volátiles, antes o después de una lixiviación con soluciones concentradas de cloruros, mediante la cual, el plomo pasa a solución, para su posterior precipitación como hidroxiclорuro.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque comprende además las cuatro etapas siguientes: a) tratamiento apropiado de sulfatación o cloruración de aquellas materias primas, en las que el plomo previamente, no se encuentre ya, en forma de cloruro o sulfato; b) lixiviación con una solución de iones cloruro, mediante la cual, el plomo pasa a solución; c) precipitación del plomo de las soluciones de lixiviación con leche de cal, mediante la cual se obtiene el correspondiente hidrocлорuro; d) reducción del hidroxiclорuro empleando cal, carbonato cálcico u otro
20. producto básico como escoriificante.
25. 4.- Procedimiento para el beneficio de minerales complejos o de baja ley de plomo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

*Handwritten signature or initials.*

388658

26 FEB



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

26 FEB. 1971

Madrid,

COMPANIA DE EXPLOTACIONES MINERO-INDUSTRIALES  
Y MARITIMAS, S.A. (C.E.M.I.M.).

GOMEZ ACEBO Y MODEY  
- e. Firmados F. Hernández Ruiz

1/2