

S/ref: "Récupération Pb/Ag"

N/ref: O.G.: 28.661/NC



PATENTE DE INVENCION

426535

INT. C. 22 B

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

S o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DEL PLOMO Y DE LA PLATA A PARTIR DE RESIDUOS SULFATADOS"

Solicitante: La Sociedad belga METALLURGIE HOBOKEN-OVER-PELT, con domicilio en 8, Montagne du Parc, BRUXELLES (Bélgica)

Inventores: D. Jozef Hiemeleers }
D. Antoine Van Peteghem } ambos belgas



La presente invención se refiere a la transformación de residuos que contienen sulfato de plomo y compuestos argentíferos, en un concentrado metálico.

5. Los residuos a base de sulfato de plomo son obtenidos en gran cantidad en el curso de la lixiviación de blendas tostadas y contienen principalmente $PbSO_4$, la ganga, Zn no disuelto y plata.

10. La recuperación del plomo y de la plata de estos residuos se realiza normalmente a través de una fundición del plomo. Son tratados igualmente por lixiviación amoniacal o por lixiviación mediante cloruros. Las soluciones de $PbAg$ son tratadas entonces químicamente para obtener un primer concentrado de Ag y un segundo concentrado o sal de Pb puro que puede ser vendido o transformado en Pb metal.

15. De otra parte, existe en el mundo grandes cantidades de residuos de Zn, llamados cenizas cloradas, que contienen, según el origen y la duración de las conservaciones, cantidades variables de Zn metal, de cloruro de cinc y de óxido de cinc. Su tratamiento es económicamente desfavorable a causa de altos contenidos de cloro (que llegan hasta el 6% y más), el cual debe ser eliminado antes de la realimentación de esta materia hacia la electrólisis de Zn; la producción de $ZnCl_2$ a partir de estas materias es ventajosa, pero el mercado del $ZnCl_2$ es muy limitado.

20. Se ha descubierto ahora que la transformación en Pb metal argentífero del sulfato de plomo y de los compuestos argentíferos de los residuos sulfatados, puede ser realizada directamente por su puesta en contacto en el estado de polvo seco o de suspensión acuosa con un metal cementador perteneciente a los grupos II B y/o VIII, tales como por ejemplo el hie--

25.

30.



rro y el cinc, pudiendo ser este último ventajosamente una ceniza clorada de cinc.

5. Cuando se opera en suspensión acuosa, se puede utilizar bien sea una solución neutra o ácida, o bien agua pura. Las cenizas cloradas de Zn podrán ser puestas en práctica por lo tanto directamente en el estado seco, o después de la disolución de la fracción no metálica.

10. La utilización de una solución ácida, como por ejemplo el electrólito de cinc parcialmente agotado, para formar la suspensión acuosa, es particularmente interesante cuando se opera con residuos que contienen una fracción no metálica soluble en el ácido.

15. El pH de las suspensiones se estabiliza en el curso de la cementación a un valor comprendido entre 4,5 y 6,0, y se ha comprobado que es preferible activar la superficie del metal cementador por la adición de una pequeña cantidad de ácido, bien sea antes, o bien en el curso de la reacción.

20. La cementación en suspensión acuosa es efectuada a temperaturas comprendidas entre 20 y 120°C, con preferencia hacia los 90°C.

25. Se ha comprobado que la adición simultánea de productos que contienen el sulfato de plomo y del metal cementador da los mejores resultados; se opera entonces con agitación moderada y bajo atmósfera neutra o reductora. La adición de productos tensoactivos y/o de agentes dispersantes tales como por ejemplo el producto conocido bajo la marca Cyquest 3223 (fabricado por la Cyanamid Cy) mejoran la cementación.

30. La cementación efectuada con polvos sustancialmente secos puede ser realizada igualmente en un triturador a temperatura ordinaria y bajo atmósfera neutra o reductora.



5. El contacto íntimo entre el $PbSO_4$ y el metal es realizado fácilmente en un triturador de bolas. Según la naturaleza de los residuos tratados puede ser preferible añadir una cantidad dosificada de agua suficiente para evitar que se pegue la masa a las paredes.

Según los dos modos de realización se obtiene un cemento pesado que se presenta bajo la forma de un polvo grueso o de gránulos que tienen diámetros comprendidos entre 0,2 mm y 0,6 mm.

10. El cemento pesado es separado fácilmente de los productos inertes, bien sea por elutriación, por tamizado, por concentración en mesas o por cualquier otro procedimiento de separación física.

15. Los cementos obtenidos son purificados mediante una ligera lixiviación ácida para eliminar de ellos el metal cementador. Esta lixiviación ácida puede ser efectuada bien sea antes, o bien después de la separación del cemento y de la materia inerte.

20. Se puede efectuar la cementación en una o en varias fases; la cementación en varias fases permite utilizar mejor el metal cementador a causa de la presencia de un exceso de sulfato de plomo.

25. El cemento final $Pb + Ag$ conteniendo impurezas tales como S, Cu, Zn y Fe puede ser compactado y tratado por procedimientos pirometalúrgicos conocidos para la eliminación de las impurezas con valorización de los metales preciosos y del Cu.

30. Se puede compactar igualmente el cemento grueso, bajo fuerte compresión y en caliente, bajo forma de ánodos que se somete al electro-refinado del Pb por procedimientos cono-



cidos.

- La solución de sulfato y de cloruro de Zn procedente de la cementación de Pb y Ag y desprovista de la ganga, -- contiene por ejemplo de 150 a 175 g/litro de Zn, de 210 a --
5. 260 g/litro de SO_4 , de 0'5 a 5 g(litro de Cl y de 0,02 a 0,1 g/litro de F. Es tratada por una mezcla de una amina terciaria y de un disolvente aromático en una proporción de 1/20 a 1/5, saturado de H_2SO_4 , para la extracción de Cl^- y de F^- hasta los contenidos residuales compatibles con las exigencias --
10. de la electrólisis del Zn.

Ejemplos

A. Cementación en medio acuoso

Se ha efectuado las operaciones en cuchara con agitación moderada a $95^{\circ}C$ y bajo atmósfera de nitrógeno.

15. Los productos que contienen el $PbSO_4$ y los productos que contienen el metal cementador son añadidos simultáneamente.

El pH del medio se estabiliza entre 4,8 y 5,5.

- Después del tiempo de reacción indicado más adelante, la suspensión es acidificada ligeramente para disolver el exceso de metal cementador, y el residuo inerte presente es --
20. separado del cemento por elutriación o por tamizado.

- El cemento que contiene el Pb y eventualmente la Ag se presenta bajo la forma de gránulos que varían de 0,2 mm a 0,5 mm de diámetro según las condiciones de agitación, la dosis de agente dispersante y la naturaleza del metal cementador.
- 25.

I.- Carga: $PbSO_4$ puro con una valoración del 68% de Pb

Fe en polvo (inferior a la malla nº 100) 40 g.

Duración : 6 horas

Cemento: peso seco : 75 g.

30. Contenido : % Pb : 90,6 (total) Pb metálico: 80%



Fe: 0.96

S : 1,65

Rendimiento en Pb en el cemento aislado : 94,5

II. Carga : PbSO_4 puro con una valoración del 68% de Pb

5. Cinc en polvo : (menor que la malla nº 100) 40 g.

Duración: 2 horas

Cemento: peso seco : 57 g

contenidos % : Pb total : 96,6 Pb metálico ; 92,6

Zn : 1, 11

10.

S : 6,62

Rendimiento en Pb en el cemento aislado : 81%

III. Carga : PbSO_4 puro con una valoración del 68% de Pb : 100 g

Zn en polvo (menor que la malla nº 100) 40 g.

Agente dispersante: Cyquest : 3.223 : 50 mg.

15.

(Cyanamid Cy)

Duración : 2 horas

Cemento : peso seco : 60 g

contenido : % Pb total : 96,7, metálico : 94,2

% Zn : 1, 3

20.

% S : 0,39

Rendimiento Pb en el cemento aislado : 85,3%

IV. Carga : PbSO_4 puro con una valoración del 68% de Pb: 100 g

Cenizas de cinc: 300 g. con 22,3% de Zn metálico

75,8% de Zn total

25.

3,7% de Cl

2,7% de Pb

0,055% de S

1,19% de Fe

Duración : 6 horas

30.

% del Pb introducido hallado en el cemento : 98,8%



V. Carga: residuo procedente de la lixiviación de blenda tostada

125 g. con una valoración de :

% Pb : 26,9

5. Ag : 0,060

Zn : 2,0

SiO₂ : 41,0

S total : 5,4

Cenizas de cinc, : 300 g. (composición del ejemplo 4)

10. Duración : 1 hora

Cemento conteniendo:

Pb : 86,0

Ag : 0,156

% del Pb y de la Ag. encontrado en el cemento : % de Pb:

15. 96,8

% de Ag :

98,8

B. Cementaciones efectuadas en un triturador:

20. Se ha efectuado las siguientes reacciones en un triturador de bolas.

Despues de la trituración, la mezcla ha sido lixiviada por medio de una solución ácida con el fin de eliminar el exceso de metal cementador.

25. El cemento obtenido es separado por elutriación o por tamizado.

Carga: PbSO₄ puro con una valoración del 68% de Pb : 100g

Zn en peso : (menor que la malla nº 100) 40 g.

duración : 2 horas

.....////.....

30.



| | | | |
|-----|--------------------------------|------|------------|
| | Adición de agua: | | |
| | ensayo: | B1 | B2 |
| | :H ₂ O | - | 0,02 litro |
| | Cemento peso seco | 72 g | 72 g |
| 5. | Contenidos: Pb | 92,5 | 92,8 |
| | Zn | 1,1 | 1,4 |
| | S | 0,4 | 0,67 |
| | Residuo fino: peso seco | 2 g | 1,7 g |
| | Contenidos de Pb : % | 68,0 | 67,0 |
| 10. | % del Pb hallado en el cemento | 98,6 | 98,8 |

N O T A

15. La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN DEL PLOMO Y DE LA PLATA A PARTIR DE RESIDUOS SULFATADOS", con Prioridad de la Demanda de Patente en Bélgica núm , 131.329 de 21 de mayo de 1973 y concedida con el núm. 799.802, según las características de las siguientes:

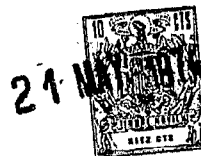
REIVINDICACIONES

20. 1.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, caracterizado porque se somete dichos residuos en el estado de polvo seco o de suspensión acuosa a una cementación con un metal del grupo IIB o VIII a una temperatura comprendida entre 20° y 120°C, en una o varias fases, para obtener un producto metálico que contiene el plomo y la plata bajo forma de polvo, y se separa el mismo por elutriación, o por tamizado, o por concentración en mesas o por cualquier otro procedimiento de separación física.

25. 2.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal cementador es el hierro.



- 3.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal cementador es el cinc.
5. 4.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1; caracterizado porque el producto utilizado para la cementación es un residuo que contiene hierro metálico.
10. 5.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto utilizado para la cementación es un residuo que contiene cinc metálico.
15. 6.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según las reivindicaciones 1, 3 ó 5, caracterizado porque el producto utilizado para la cementación es un residuo que contiene Zn metálico y cloruro así como óxido de Zn (cenizas cloradas).
- 7.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase acuosa es agua.
20. 8.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos que contienen el PbO y los productos que contienen el metal cementador son añadidos simultáneamente.
25. 9.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1, caracterizado porque se activa la superficie del metal cementador por la adición de una pequeña cantidad de ácido, bien sea antes, o bien en el curso de la reacción.
30. 10.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la



plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase acuosa es una solución neutra que contiene iones metálicos.

5. 11.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase acuosa es el electrólito ácido de retorno de la electrólisis del cinc, diluido o sin diluir.

10. 12.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se añade un producto tensoactivo y/o un agente dispersante.

15. 13.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente dispersante es el Cyquest 3.223 (marca de la firma American Cyanamid Company).

20. 14.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la operación en un triturador.

15.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según la reivindicación 14, caracterizado porque se realiza la cementación a temperatura ordinaria y bajo atmósfera neutra o reductora.

25. 16.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el cemento obtenido es tratado nuevamente con ayuda de una solución ligeramente ácida para disminuir el exceso de metal cementador.

30. 17.- Procedimiento de recuperación del plomo y de



la plata a partir de residuos sulfatados, según las reivindicaciones 1 y 16, caracterizado por el hecho de que en el líquido procedente de la cementación y del cemento se extraen los iones Cl^- y P^- mediante un sulfato de amina terciaria disuelto en un disolvente aromático, y la solución de sulfato de cinc desprovista de Cl^- y P^- es introducida nuevamente en el circuito de ataque y de purificación antes de la electrolisis del Zn.

18.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el cemento es comprimido en una prensa bajo forma de ánodo que es sometido al electrorefinado del Pb según los procedimientos conocidos.

19.- Procedimiento de recuperación del plomo y de la plata a partir de residuos sulfatados, según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el cemento es compactado y seguidamente fundido con vistas a la purificación del Pb por los procedimientos piro-metalúrgicos conocidos.

20.- PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN DEL PLOMO Y DE LA PLATA A PARTIR DE RESÍDUOS SULFATADOS.

.....////.....



21

Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 21 MAY. 1974
METALLURGIE HOBOKEN-OVORPELT
P.P.
FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.
[Handwritten signature]
Firmado: M.^a Dolores dequena

[Handwritten signature]