

430.616



C01G

PATENTE DE INVENCION

Ref. S.G. 279-SPAIN.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LIXIVIAR MATERIAL PORTADOR DE
SULFURO DE PLOMO Y CONVERTIR VALORES DE PLOMO EN
ACETATO DE PLOMO.

=====

Solicitante: SHERRITT GORDON MINES LIMITED, entidad ca
nadiense, residente en 2800 Commerce Court West, To
ronto, Ontario, Canadá.

=====

Este invento se refiere al tratamiento de
material portador de sulfuro de plomo y, de un modo
mas particular, a un procedimiento de lixibición
para convertir valores de plomo contenidos en dicho
material en una forma soluble con conversión simul-

**POOR
QUALITY**



tánea de valores de azufre asociados con los valores de plomo a un estado elemental.

5 Los procedimientos conocidos para recuperar plomo de material portador de plomo comprenden lixiviar el material en una solución de lixiviación acuosa básica que contiene aminas de alquileo ó alcalonaminas hidrosolubles. La patente Canadiense No. 616.515, concedida el 14 de Marzo de 1.961, describe este método con detalle. También se conoce el procedimiento de lixiviar dicho material en soluciones -
10 de sulfato de amonio amoniacal, cloruro de sodio ó cloruro de calcio.

Una de las exigencias esenciales de dichos procedimientos es que el plomo esté presente en un sulfuro, sulfato básico ó un óxido (PbO). Por lo tanto, para que los -
15 procedimientos puedan tener aplicación a los minerales de sulfuro, deben habilitarse medios para recuperar sulfuro de plomo en una de las formas mencionadas. La conversión puede efectuarse de cualquier manera apropiada como puede ser tostación, oxidación acuosa a presión en un medio ácido en la forma descrita en la patente Canadiense mencionada anteriormente, ó por oxidación acuosa en una solución de sulfato de amonio amoniacal según se describe en la patente Canadiense No. 701.449 concedida el 5 de Enero de 1.965.

25 Existe un cierto número de problemas asociados con estos métodos de conversión. Por ejemplo, si se tuesta el sulfuro de plomo, la temperatura necesaria para convertirlo a las formas mencionadas es tan elevada que existe una gran probabilidad de que parte del plomo presente, al oxidarse, forme silicatos u otros compuestos que no son solubles en las soluciones de lixiviación de aminas. Además,
30



los problemas de humos y vapores asociados con la tostación de sulfuro de plomo exige que la planta esté localizada en zonas alejadas de centros de población. De otro modo se debe emplear un costoso equipo para el tratamiento de humos y vapores.

5

Si el sulfuro de plomo se convierte por tratamiento en ácido sulfúrico acuoso a presión y a una temperatura de aproximadamente 100° C., la conversión tiene lugar muy rápidamente. No obstante, la reacción debe verificarse con precisión y finalizarse cuando se ha completado la oxidación por ácido. Si se deja continuar la reacción, existe la tendencia a que se formen compuestos insolubles en la amina de plomo y hierro, especialmente si hay mucho zinc presente en la solución de lixiviación.

10

La fase de conversión necesaria para el tratamiento de material portador de sulfuro de plomo ha sido necesario por el hecho de que con anterioridad a este invento, parece ser que no se disponía de una solución de lixiviación conveniente para la extracción y disolución simultánea de valores de plomo de dicho material. No obstante, hemos averiguado que de hecho existe una solución de lixiviación con la cual, en ciertas condiciones, puede extraerse y disolverse los valores de plomo. No hay necesidad de convertir primero el sulfuro de plomo en sulfato de plomo u otras formas mencionadas y, por consiguiente, no aparecen ninguno de los problemas asociados con la fase de conversión. Además, los valores de azufre asociados con el plomo se convierten en una forma elemental y se pueden separar con facilidad como tales de la solución de lixiviación.

15

20

25

30

El objeto general del presente invento consiste -



5 en proporcionar un procedimiento por el cual los valores de plomo en un mineral de sulfuro de plomo puede extraerse y - disolverse directamente en una solución de lixiviación con la conversión simultánea del valor de azufre contenido a un estado elemental insoluble sin necesidad de convertir prime
ro el sulfuro de plomo en sulfato de plomo, sulfato de plomo básico ó un óxido de plomo.

10 Otro objeto del invento es proporcionar un procedimiento mediante el cual en una operación simple lixiviación, el plomo en un mineral portador de sulfuro de plomo - se convierte a tal estado que puede separarse fácilmente de los valores de azufre en una fase de separación clásica de líquido - sólido.

15 Otro objeto adicional y mas específico del invento, es proporcionar un procedimiento mediante el cual los - valores de plomo en un mineral portador de sulfuro de plomo puede lixivarse en una solución que contenga acetato de la cual se pueden recuperar los valores de plomo prácticamente exentos de impurezas. Simultáneamente los valores de azufre
20 asociados con el mineral portador de sulfuro se convierten a un estado elemental insoluble y se puede separar, por -- ejemplo, por filtración y puede recuperarse fácilmente como tales en un estado virtualmente puro.

25 Expuesto en términos generales, el procedimiento que comple estos objetos comprende formar una dispersión de material portador de sulfuro de plomo finamente dividido en un medio acuoso para formar una suspensión acuosa espesa; - proporcionar en la suspensión acuosa espesa iones de acetato libres y ajustar el pH de la suspensión a un nivel infe-
30 rior a aproximadamente 5,1. La suspensión acuosa se lixivía



5 a una temperatura comprendida aproximadamente entre 60° C. y 120° C. con gas portador de oxígeno libre a una presión parcial del oxígeno comprendida entre 1,40 y 4,21 Kg./cm². La reacción continúa para oxidar el sulfuro de plomo y para convertirlo en acetato de plomo soluble con la producción simultánea de azufre elemental insoluble. Como los valores de plomo se disuelven en solución y los valores de azufre se encuentran en un estado elemental insoluble, pueden separarse fácilmente entre sí por medio de una fase de separación simple de líquido - sólido.

10 El procedimiento del presente invento se describe con detalle mas adelante con aplicación al tratamiento de concentrados comerciales de sulfuro de plomo con contenidos variables de plomo y otros metales. No obstante, no se pretende limitar el invento al tratamiento de tales concentrados sólomente, puesto que el procedimiento del invento puede tener aplicación a todos los minerales que contengan cantidades económicamente recuperables de sulfuros de plomo.

15 En el tratamiento de concentrados comerciales, los sulfuros minerales, preferiblemente triturados a un tamaño de partícula predominantemente inferior a 325 mallas de las normas Tyler se dispersan en una solución acuosa para formar una suspensión acuosa espesa. La solución es ácida y debe contener iones de acetato suficientemente libres para combinarse con todos los valores de plomo en el sulfuro mineral con el fin de formar acetato de plomo.

20 De preferencia, una parte de los iones de acetato necesarios en solución se deriva de ácido acético que acidula la solución sin contaminarla al mismo tiempo. No obstante, supone un inconveniente utilizar sólomente ácido acéti-

25

30



co como fuente de iones de acetato puesto que una elevada -
concentración de ácido acético libre en la suspensión acuosa
espesa puede estorbar la recuperación de los valores de
plomo de la solución. Por ejemplo, cuando la concentración
5 de ácido acético es relativamente baja, los valores de plomo
pueden convertirse fácilmente en carbonato de plomo insoluble
por medio de dióxido de carbono y pueden precipitarse
de la solución como tales en la forma descrita con detalle
mas adelante. No obstante, la presencia de ácido acético en
10 grandes concentraciones en la solución inhibe gravemente la
precipitación de carbonato de plomo por dicho método. La relación
molar de ácido acético a plomo en la suspensión acuosa
espesa se establece preferiblemente a aproximadamente -
3,0 : 1. Las concentraciones de ácido acético mas elevadas
15 dan por resultado según se ha indicado anteriormente una recuperación
mas deficiente de los valores de plomo empleando dióxido de
carbono. Además, a pesar de que la proporción de valores de
plomo que se extraen y convierten en acetato de plomo aumenta
cuando la relación molar es superior a 3,0 :
20 1, el aumento es tan ligero que no suele justificar el coste
de la capacidad adicional del autoclave necesario para contener
el mayor volumen de ácido acético en la suspensión acuosa
espesa. Cuando la relación molar de ácido acético a plomo
en la suspensión acuosa espesa se reduce por debajo -
25 de aproximadamente 3,0 : 1, la extracción y conversión de
los valores de plomo se reducen notablemente.

La deficiencia estequiométrica de los iones de -
acetatos suministrados por el ácido acético respecto a la -
necesaria para combinarse con los valores de plomo se compensan
preferiblemente por medio de acetato de amonio, pues
30



to que se encuentra fácilmente disponible y no introduce con-
taminantes en la solución.

5 El régimen de conversión y disolución de los valo-
res de plomo depende de la concentración total de acetato y,
preferiblemente, para asegurar un régimen rápido de conver-
sión, puede utilizarse en solución un exceso estequiométri-
co de iones de acetato. No obstante, suele ser antieconómi-
co utilizar mas de aproximadamente dos moles de ácido acéti-
co y de acetato de amonio por litro de solución puesto que
10 la mayor proporción de conversión y disolución de los valo-
res de plomo conseguida por mayores concentraciones de ace-
tato se puede conseguir también y de una forma mas económi-
ca trabajando a temperaturas mas elevadas o aumentando la -
relación molar de ácido acético/acetato de amonio.

15 El pH de la solución que contiene acetato deberá
ajustarse a aproximadamente 5,1 ó inferior. A un pH mas ele-
vado, los valores de azufre asociados con el material de -
sulfuro de plomo inicial tienden a convertirse a una forma
oxidada y no a un estado elemental como ocurre cuando el pH
20 de la solución es de 5,1 ó menor. La formación de iones de
sulfato es un inconveniente porque tiende a reaccionar con
los iones de plomo produciendo sulfato de plomo que se dis-
tribuye entre la solución de plomo y el residuo. Por lo tan-
to la separación de los valores de plomo de los valores de
25 azufre mediante una separación de líquido - sólido resulta
imposible. El pH de la solución varía con la relación molar
de ácido acético a acetato de amonio y el ajuste del pH al -
nivel requerido se puede conseguir mas fácilmente mediante
un control apropiado de esta relación molar.

30 La suspensión acuosa espesa que contiene acetato



5 disuelto y sulfuros de plomo finamente divididas se hace reaccionar en un recipiente de reacción, por ejemplo un autoclave, a una temperatura comprendida aproximadamente entre 60° C. y 120° C., preferiblemente de unos 100° C. con gas portador de oxígeno libre, por ejemplo aire, a una presión parcial del oxígeno por encima de aproximadamente 1,40 Kg/cm² hasta aproximadamente 4,21 Kg/cm², preferiblemente 4,21 Kg/cm². Se pueden utilizar temperaturas mas elevadas dando por resultado una conversión y disolución mas rápidas que los valores de plomo. No obstante, a las temperaturas mas elevadas, hay una concentración algo mayor de especies de azufre oxidado en solución. En general, el aumento en el coste de explotación y equipo y las mayores concentraciones de sulfato como resultado de las temperaturas mas elevadas no compensan un aumento en la conversión de plomo que se puede obtener. Las presiones parciales de oxígeno por encima de 4,21 Kg/cm² no suele ser recomendables puesto que la proporción de plomo en solución disminuye a expensas de la formación de sulfato de plomo insoluble. Las temperaturas y presiones por debajo de los límites indicados, no se reproduce reacción por oxidación en una proporción práctica.

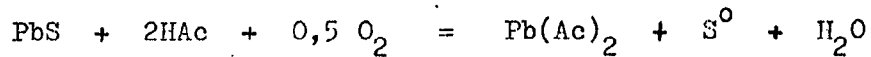
10
15
20
25 La relación de sólidos a solución se ajusta preferiblemente para obtener una suspensión acuosa espesa que contenga del orden de 20 % al 25 % en peso de sólidos. En la mayoría de los casos, una densidad de la pasta por encima de aproximadamente 50 % es indeseable porque con dichas densidades la suspensión acuosa espesa se agita y se oxigena con dificultad.

30 En estas condiciones, la oxidación se realiza a un ritmo rápido, completándose esencialmente en unas dos ho



ras.

La reacción puede presentarse como sigue:



(Ac = acetato).

Al final de la reacción, la solución se separa - del residuo de lixiviación mediante una separación clásica de líquido - sólido, por ejemplo por filtración.

El residuo de lixiviación separado contiene además del azufre elemental, sulfato de plomo, galenas sin reaccionar e impurezas asociadas con el concentrado de sulfuro inicial, por ejemplo esfalerita y pirita. El sulfuro de amonio es un disolvente excelente para el azufre elemental pero antes de que se pueda hacer uso del mismo, deberán eliminarse del residuo el sulfato de plomo, sulfato de plomo básico y óxido de plomo. Si no se eliminaran dichos valores reaccionarían con el disolvente dando por resultado la formación de sulfuro de plomo. Como se consumen grandes cantidades de disolvente de sulfuro de amonio relativamente costoso, la reacción es indeseable y deberá evitarse mediante separación de los valores de plomo antes de que el disolvente se confine con el residuo.

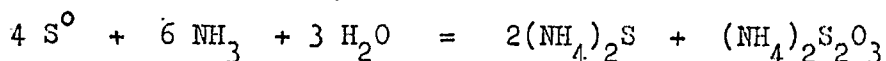
Los valores de plomo pueden separarse del residuo utilizando un reactivo de petilendamina de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente canadiense No. 616.515 mencionada anteriormente. La solución de amina con contenido de plomo se separa del residuo mediante una fase de separación de líquido - sólido tradicional después de lo cual se puede separar los valores de azufre elemental del resi-



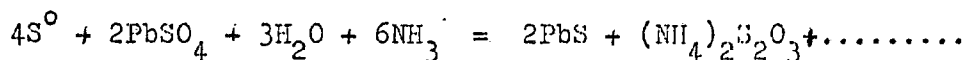
duo resultante empleando disolvente de sulfuro de amonio.

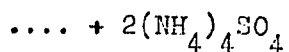
Los valores de plomo se pueden separar también - del residuo de lixiviación mediante amoníaco. Con este fin, el residuo de lixiviación se mezcla con una solución acuosa diluída de amoníaco. La concentración de amoníaco en solución ó, alternativamente, la relación sólido : líquido en la carga se ajusta preferiblemente de forma que la relación molar $\text{NH}_3 : \text{PbSO}_4$ en la carga se encuentre dentro de la escala óptima de 8 a 10. La mezcla resultante se carga en un autoclave y se mantiene a una temperatura de aproximadamente 100° C. preferiblemente, por espacio de una a dos horas en presencia de aire preferiblemente a presión atmosférica. La realización de esta reacción en un autoclave evita pérdidas excesivas de amoníaco de la solución.

La reacción en cuestión es la reconversión de sulfato de plomo ó de óxido de plomo en los residuos de lixiviación, a sulfuro de plomo. La reacción depende de la tendencia que tenga el azufre elemental a desproporcionarse en iones de sulfuro y tiosulfato en soluciones básicas según - indica la ecuación siguiente:



El ión de sulfuro así formado actúa como el llamado "agente sulfurizante" que convierte PbSO_4 y PbO en PbS e iones de sulfuro. La ecuación general para la reacción de amoníaco acuoso con sulfato de plomo en el residuo de lixiviación se cree que ha de ser como sigue:





5

El residuo de esta reacción (PbS) se separa de la solución mediante una fase de separación clásica de líquido - sólido y puede reciclarse a la fase de lixiviación por oxidación descrita anteriormente antes de la extracción y disolución de valores de plomo de la misma. Como variante, el residuo puede pasar a una segunda fase de lixiviación por oxidación que puede llevarse a cabo en las mismas condiciones que la fase de oxidación mencionada.

10

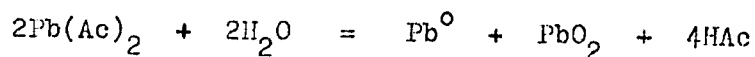
La solución procedente de la reacción anterior contiene tiosulfato de amonio y sulfato de amonio. La solución puede oxidarse para dar una solución de sulfato de amonio de la que se puede recuperar con facilidad el sulfato de amonio.

15

La solución procedente de la fase de oxidación después de la separación del residuo de lixiviación puede tratarse mediante uno de los diversos métodos empleados para la recuperación de valores de plomo. Los valores de plomo pueden recuperarse por electrólisis empleando, por ejemplo, cátodos y ánodos de acero inoxidable. Los valores de plomo emigran al cátodo y al ánodo. En el ánodo el plomo se oxida a PbO_2 y en el cátodo el plomo se estabiliza en un estado elemental. La reacción neta de extracción electroquímica se representa por la ecuación siguiente:

20

25



30

El ácido acético (HAc) generado durante la extracción electroquímica puede volverse a poner en circulación en

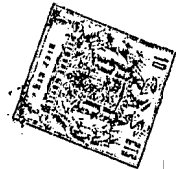


la fase de oxidación. Se debe utilizar una fase de reducción ulterior para convertir el óxido de plomo en plomo metálico.

5 Como variante de la electrólisis los valores de plomo pueden recuperarse haciendo reaccionar la solución con dióxido de carbono. Según este procedimiento, la solución de lixiviación se pasa a un recipiente de reacción, por ejemplo una torre de salpicadura y el dióxido de carbono se alimenta en la solución, preferiblemente a una presión de aproximadamente $14,06 \text{ Kg/cm}^2$ relativos, para combinarse con los valores de plomo disueltos como carbonato de plomo insoluble. De preferencia, la operación de carbonación se efectúa a la temperatura del ambiente. A temperaturas mas elevadas la recuperación de plomo es menor.

10 El carbonato de plomo precipitado puede separarse de la solución de lixiviación mediante una fase de separación clásica de líquido - sólido, por ejemplo por filtración. Los sólidos de carbonato de plomo separados están -- prácticamente exentos de las impurezas con las que el plomo estaba asociado en el material portador de plomo original. Este carbonato de plomo puede reducirse a plomo metálico de gran pureza, v.g. 99,9 % ó superior por reacción a una temperatura de aproximadamente de 80° C. con un agente reductor, por ejemplo gas natural, en presencia de carbón en forma de grafito ó coque de petróleo.

25 La precipitación completa del carbonato de plomo no se puede conseguir utilizando dióxido de carbonos según se ha dicho. Es difícil reducir la concentración de plomo en solución por debajo de 40 - 50 g. p. l. Después de la separación del precipitado de carbonato de plomo básico de la



solución, la solución que contiene acetato de plomo, ácido acético, acetato de amonio puede reciclarse a la fase de lixiviación por oxidación ó puede pasarse a una segunda etapa ó fase de lixiviación por oxidación. Las posibilidades de este método se demuestra en el Ejemplo 4.

EJEMPLO 1

Se realizaron pruebas para determinar el efecto de la temperatura y la presión del oxígeno sobre el régimen de conversión de sulfuro de plomo a acetato de plomo. El concentrado del mineral inicial daba un análisis de: 72,85 % Pb; 3,55 % Zn; 0,002 % Cu; 2,80 % Fe; 16,0 % S; trazas de materias insolubles y menos de 1,41 gramos de Ag por tonelada. El concentrado se trituró en húmedo en un mol no de bolas de cerámica hasta alcanzar un 98 % de menos 325 mallas norma Tyler. Se combinaron muestras de 568 gramos del material molido con muestras de 2.000 cm³ de una solución que contenía 3,0/moles /l ácido acético y 1,0/moles /l acetato de amonio. Las muestras de solución con contenido de plomo se cargaron por turno en un autoclave. En un conjunto de experimentos, la temperatura de la compensión acuosa resultante se varió de 60º a 120º C. u en otro conjunto de experimentos la presión del oxígeno se varió de 1,40 Kg/cm² a 4,21 Kg/cm². La proporción total de plomo convertido de un sulfuro a un acetato ó una mezcla de acetato/sulfato se verificó en un período de tiempo y los resultados se indican en las tablas siguientes.

T A B L A 1(a)

EFEECTO DE LA TEMPERATURA.

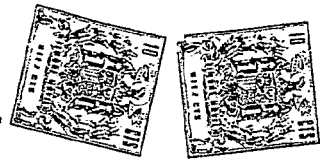
Tiempo (horas)	Presión del oxígeno (Kg/cm ²)	Conversión de plomo (%) cuando la temperatura se mantiene a los valores siguientes:			
		60°C.	80°C.	100°C.	120°C.
1/2	20	-	42	52	50
1	20	-	56	62	58
2	20	-	71	75	71
3	20	-	81	84	80
1/2	60	40	62	84	-
1	60	54	84	91	-
2	60	75	96	95	-
3	60	93	99	98	-



T A B L A 1(a)

EFFECTO DE LA TEMPERATURA.

Tiempo (horas)	Presión del oxígeno (Kg/cm ²)
1/2	20
1	20
2	20
3	20
1/2	60
1	60
2	60
3	60



n ²)	Conversión de plomo (%) cuando la temperatura se mantiene a los valores siguientes:			
	60°C.	80°C.	100°C.	120°C.
	-	42	52	50
	-	56	62	58
	-	71	75	71
	-	81	84	80
	40	62	84	-
	54	84	91	-
	75	96	95	-
	93	99	98	-

T A B L A 1(b)

EFEECTO DE LA PRESION

Tiempo (horas)	Temperatura (°C.)	Conversión de plomo (%) cuando la presión del oxígeno se mantiene a los valores siguientes:		
		20 (kg/cm ²)	40 (kg/cm ²)	60 (kg/cm ²)
1/2	80	42	50	63
1	80	58	67	82
2	80	71	90	95
3	80	81	95	99
1/2	100	51	68	84
1	100	62	82	91
2	100	75	92	95
3	100	84	98	98



T A B L A 1(b)

EFEECTO DE LA PRESION

Tiempo (horas)	Temperatura (°C.)
1/2	80
1	50
2	80
3	80
1/2	100
1	100
2	100
3	100

1954/10/10



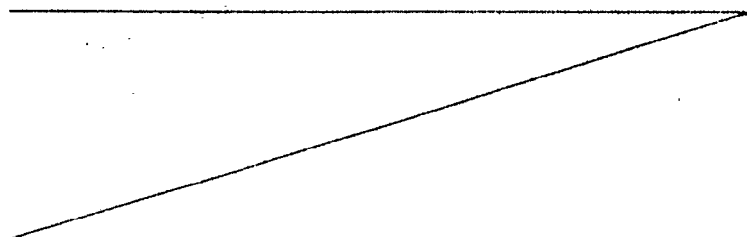
a (°C.)	Conversión de plomo (%) cuando la presión del oxígeno se mantiene a los valores siguientes:		
	20 (Kg/cm ²)	40 (Kg/cm ²)	60 (Kg/cm ²)
	42	50	63
	58	67	82
	71	90	95
	81	95	99
	51	68	84
	62	82	91
	75	92	95
	84	98	98



5 Los resultados expuestos en la Tabla 1(a) demuestran que la oxidación extensa de valores de plomo exige una sobrepresión del oxígeno superior a 1,40 kg/cm² puesto que 1,40 Kg/cm² relativos de O₂ es en general insuficiente para que tenga lugar la reacción por oxidación en una proporción práctica. Con una sobrepresión adecuada del oxígeno, se puede producir oxidación extensa de la galena aún a temperaturas de sólo 60° C. en el supuesto que la reacción continúe por espacio de 3 horas. Los resultados en la Tabla 1(b) indican que la presión del oxígeno y temperatura óptimas son de 4,21 Kg/cm² y 100° C.

EJEMPLO 2

15 Se emplearon muestras de 284 gramos del mismo concentrado molido en húmedo ó materia prima del ejemplo 1 y se añadieron a muestras de 2.000 cm³ de solución de lixiviación que contenía ácido acético y acetato de amonio. La relación molar total de acetato/plomo en cada mezcla era de 8,0. El pH inicial de las soluciones de muestra se reguló por la relación molar de ácido acético/acetato de amonio. 20 Las mezclas de muestra se cargaron por turno en un autoclave y se mantuvieron a una temperatura de 100° C. por espacio de cuatro horas a una sobrepresión del O₂ de 1,40 Kg/cm². Los resultados fueron como siguen.



T A B L A 2

Solución de lixiviación			Solución del		Conversion del Pb %	Conversion de S a S ^o
NH ₄ Ac M	HAc M	Inicial pH	Final pH	HAc M		
1	3	4,40	4,50	1,80	Pb gpl 99,6 S _T gpl 0,27	72,5
2	2	5,05	5,25	1,04	101,8 1,54	74,0
3	1	5,70	6,00	0,35	77,5 2,88	49,0
4	0	7,65	7,5	--	63,8 11,2	2,1



T A B L A 2

Solución de lixiviación			Solución del		
NH ₄ Ac M	HAc M	Inicial pH	Final pH	HAc M	Pb gpl
1	3	4,40	4,50	1,80	99,6
2	2	5,05	5,25	1,04	101,8
3	1	5,70	6,00	0,35	77,5
4	0	7,65	7,5	--	63,8



n del			Conversión	Conversión
	Pb gpl	S _T gpl	del Pb %	de S a S ^o
	99,6	0,27	99,5	72,5
	101,8	1,54	98,0	74,0
	77,5	2,88	77,0	49,0
	63,8	11,2	66,3	2,1



5 Una disolución óptima del plomo y la formación de
azufre elemental tiene lugar a un pH 5,1 ó menor. El efecto
de aumentar el pH de la solución reduciendo la relación mo-
lar de ácido acético/acetato de amonio es sorprendente. Es
evidente que en una solución de lixiviación de acetato de -
amonio neutra hay una considerable oxidación del azufre mas
allá de la fase de azufre elemental que da lugar a elevadas
concentraciones de especies de azufre en solución. La forma
10 ción de azufre elemental se reduce por lo tanto drásticamen
te a pH mas elevado.

EJEMPLO 3

15 Se realizaron pruebas para determinar el efecto -
de la relación molar de ácido acético/sulfuro de plomo en -
la suspensión acuosa espesa de lixiviación sobre la propor-
ción de sulfuro de plomo contenido que se convertía en ace-
tato de plomo y se disolvía en solución. También se determi
20 nó la proporción de valores de azufre que se convertían a -
un estado elemental. Se combinaron cantidades variables de
los mismos concentrados molidos en húmedo utilizados como -
materia prima en los ejemplos 1 y 2 con muestras de 2.000 -
cm³ de una solución de lixiviación que contenía 3,0 moles/l.
ácido acético y 1,0 moles/l. acetato de amonio con un pH -
25 inicial de 4,40. Las mezclas se cargaron por turno en un -
autoclave y se mantuvieron a una temperatura de 100º C. por
espacio de dos horas a una sobrepresión del oxígeno de 2,51
Kg/cm². Los resultados fueron como sigue.

T A B L A 3

Cantidad de Concentrado en la suspensión acuosa espesa de lixiviación inicial	Relación molar HAC/PbS (HAC/Pb)	Solución del Producto			Conversión de Pb(a) %	Disolución de Pb %	Conversión de S a S ^o %
		Final pH	HAC M	Pb ϵ Pl			
g Solidos							
284	6,0	4,65	1,90	95	94,9	73,3	
568	3,0	4,85	1,09	175	91,0	67,7	
852	2,0	5,05	0,71	218	74,8	58,6	
1136	1,5	5,05	0,69	233	62,3	42,9	

(a) La conversión de Pb es el total del sulfuro de plomo convertido en acetatos de plomo soluble y sulfato de plomo insoluble.

T A B L A 3

Cantidad de Concentrado en la suspensión acuosa espe- sa de lixiviación inicial		Relación molar HAc/PbS (HAc/Pb)	So
<u>g</u>	<u>% Solidos</u>		<u>Final pH</u>
284	12,5	6,0	4,65
568	22,0	3,0	4,85
852	30,0	2,0	5,05
1136	36,0	1,5	5,05

(a) La conversión de Pb es el total del sulfuro de plomo insoluble.



Solución del
Producto

Final pH	HAc M	Pb gpl	Conversión de Pb(a) %	Disolución de Pb %	Conversión de S a S ^o %
4,65	1,90	95	99,2	94,9	73,3
4,85	1,09	175	98,0	91,0	67,7
5,05	0,71	218	84,4	74,8	58,6
5,05	0,69	233	70,4	62,3	42,9

furo de plomo convertido en acetatos de plomo soluble y sulfato de plomo



La relación molar óptima de ácido acético/sulfuro de plomo para una extracción de plomo elevada y una concentración elevada de valores de plomo en solución es de 3,01 : 1. A pesar de que se obtiene una extracción de plomo ligeramente mayor cuando la relación de HAC/PbS es de 6,0 : 1, la concentración de plomo en solución es la mitad de la que se obtiene con una relación de 3,0 : 1. Por lo tanto, para darnos cuenta del beneficio que supone la extracción de plomo ligeramente mayor, necesitamos un autoclave que tenga dos veces el volumen del autoclave necesario cuando la relación molar de HAC/PbS es de 3,0 : 1.

Aunque se pueden obtener mayores concentraciones de valores de plomo en solución reduciendo la relación molar de HAC/PbS a menos de 3,0 : 1, la proporción de valores de plomo que se convierten a una forma soluble es menor.

La Tabla 3 demuestra que es necesario un exceso de ácido acético sobre las necesidades estequiométricas para una disolución extensa del plomo.

EJEMPLO 4

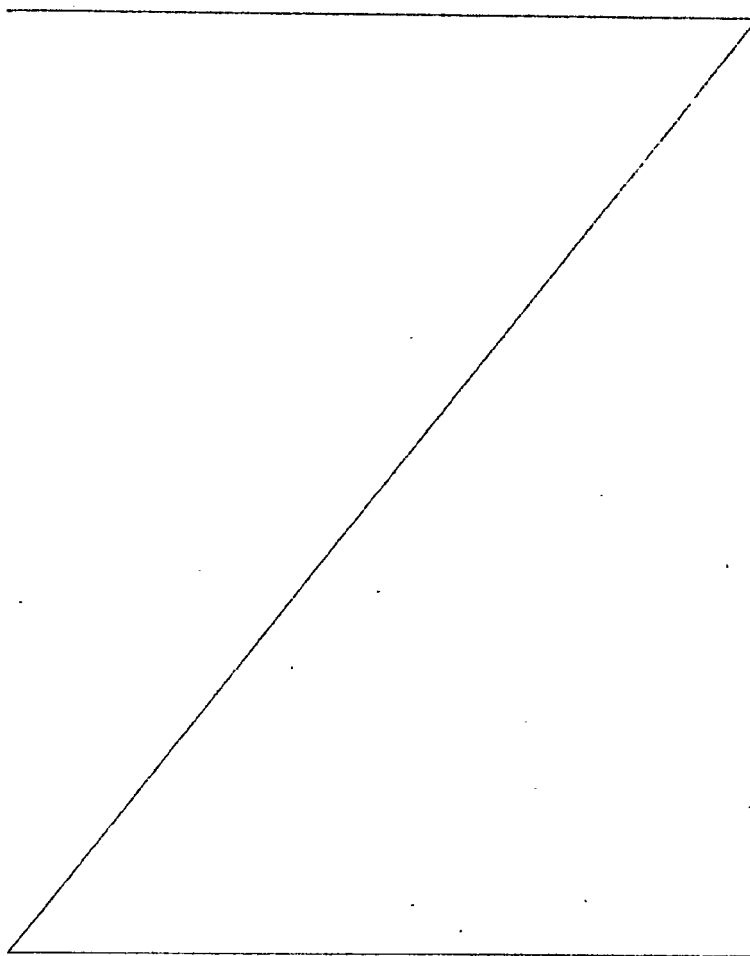
El ejemplo demuestra la posibilidad de lixiviar material portador de sulfuro de plomo con solución de reciclado después de la precipitación y separación de la mayor parte de los valores de plomo de la solución de lixiviación por medio de dióxido de carbono. Se preparó una solución de reciclado de lixiviación que tenía la composición siguiente:

Pb como Pb(Ac) ₂	50	g.p.l.
HAc	2,42	M
NH ₄ Ac	1,00	M
pH	4,6	



5

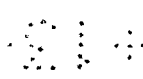
Dos cantidades diferentes del mismo concentrado - molido en húmedo que se había utilizado como materia prima en los ejemplos anteriores se combinaron con la solución de reciclado. Las dos muestras se cargaron por turno en un autoclave y se mantuvieron a una temperatura de 100° C. con una sobrepresión del oxígeno de 2,81 Kg/cm². Otras condiciones de lixiviación y los resultados de la misma se exponen a continuación.





T A B L A . 4

Carga		Relación molar HAc/PbS (HAc/Pb)	Tiempo de permanencia de lixiviación, horas	Pb en solución en el producto gpl	Disolución de Pb %	Conversión de Pb %	S convertido en g ^o %
Concentrado g	Solución de reciclo cm ³						
385	2000	3,6	2,0	174,8	88,0	96,0	67,1
800	4000	3,4	2,5	178,1	86,9	98,5	66,9



T A B L A 4

Carga		Relación molar HAc/PbS (HAc/Pb)	Tiempo de permanencia de lixiviación, horas	Pb en en el
Concentrado g	Solución de recicló cm ³			
385	2000	3,6	2,0	17
800	4000	3,4	2,5	17



ia	Pb en solución en el producto gpl	Disolución de Pb %	Conversión de Pb %	S convertido en S ⁰ %
	174,8	88,0	96,0	67,1
	178,1	86,9	98,5	66,9



Las soluciones de recicló contenían menos ácido -
acético libre que las soluciones empleadas en el Ejemplo 3.
Por lo tanto, las cantidades de concentrado mezclado con la
solución de recicló deben ser menores que la indicada como
5 óptima en la Tabla 3 con el fin de obtener una relación mo-
lar de HAC/PbS de 3,0 : 1 ó superior. Una comparación de -
los datos de la Tabla 4 con los datos de la Tabla 3 demues-
tra esta afirmación. Los resultados obtenidos utilizando la
solución de recicló y una carga consistente en 400 gramos -
10 de concentrado/2000 cm³ de solución son equivalentes a los
resultados obtenidos empleando una solución son contenido -
de plomo inicial y una carga consistente en 568 gramos de -
concentrado/2000 cm³ de solución..

EJEMPLO 5

15 En este ejemplo se realizaron una pluralidad de -
pruebas para determinar la relación molar óptima de NH₃ :
: PbSO₄ para la reacción donde los valores de sulfato de -
plomo en residuo de lixiviación por oxidación se convierten
20 en sulfuro de plomo por medio de amoníaco.

Los residuos de lixiviación, que contienen aproxi-
madamente de un 10 a un 30 % en peso de plomo como sulfato
de plomo, se mezclaron con soluciones de amoníaco que varia-
ban de 0,75 a 6,0 M amoníaco. Las mezclas resultantes se -
25 cargaron en un autoclave y se calentaron a 100° C. por espa-
cio de una ó dos horas con aire en el espacio de cabeza del
autoclave.

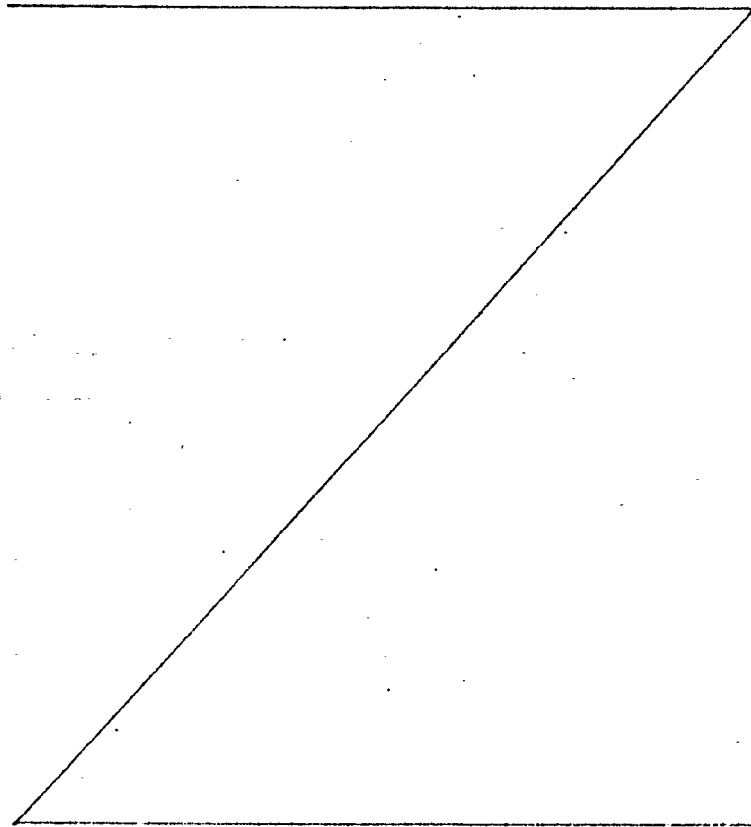
Los resultados se indican en la Tabla 5 siguien-
te.

30 La Tabla 5 demuestra el efecto de la relación mo-



5

lar de $\text{NH}_3/\text{PbSO}_4$ en la conversión de valores de plomo a sulfuro de plomo en una ámplia gama de densidades de la pasta y concentraciones iniciales de amoníaco. Con relaciones molares de $\text{NH}_3/\text{PbSO}_4$ elevadas (> 10), el grado de conversión es satisfactorio pero el consumo de azufre es elevado. A relaciones molares bajas de $\text{NH}_3/\text{PbSO}_4$ (< 8), la reacción no llega a completarse y la proporción de los valores de plomo que se convierten en sulfuro de plomo es baja. La relación molar óptima parece ser 8,5 a 10.



T A B L A 5

Sulfurización de residuos de plomo

Efecto de la relación molar NH_3 : $PbSO_4$

Sólidos g/l	Residuo de lixiviación			Carga		Concentración de NH_3 inicial de solución, moles/litro	Relación molar de $NH_3/PbSO_4$ en la suspensión acuosa es- pesa.	Productos		PbSO ₄ con do en Pbs %
	Pb _T %	Pb (como PbSO ₄) %	Pb (como PbSO ₄) %	Residuo sulfurizado						
				Pb _T %	Pb (como PbSO ₄) %					
148	33,2	10,6	10,6	2,62	34,5	36,3	1,39	88,		
200	32,4	30,8	30,8	6,0	20,1	40,1	5,02	87,		
146	28,7	14,4	14,4	1,3	12,7	31,4	1,50	93,		
200	32,4	30,8	30,8	3,0	10,1	38,9	3,22	91,		
300	27,3	25,0	25,0	3,08	8,5	33,2	1,51	95,		
225	35,9	32,5	32,5	3,0	8,5	45,8	2,40	96,		
200	32,4	30,8	30,8	1,5	5,0	36,9	13,8	61,		
200	32,4	30,8	30,8	0,75	2,52	35,6	17,7	48,		

POOR
QUALITY



Relación molar de $\text{NH}_3/\text{PbSO}_4$ la suspensión acuosa es- ta.	Productos		Relación molar de S^0/Pb reconvertido
	Residuo sulfurizado		
	Pb_T %	Pb (como PbSO_4) %	
34,5	36,3	1,39	5,6
20,1	40,1	5,02	2,54
12,7	31,4	1,50	3,34
10,1	38,9	3,22	1,84
8,5	33,2	1,51	2,35
8,5	45,8	2,40	1,98
5,0	36,9	13,8	1,99
2,52	35,6	17,7	1,85

T A B L A 5

Sulfurización de residuos de plomo.

Efecto de la relación molar NH_3 : PbSO_4 .

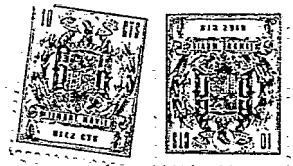
Carga				
Residuo de lixiviación			Concentración de NH_3 inicial de solución, moles/litro	Relac en la pesa.
Sólidos g/l	Pb _T %	Pb (como PbSO_4) %		
148	33,2	10,6	2,62	
200	32,4	30,8	6,0	
146	28,7	14,4	1,3	
200	32,4	30,8	3,0	
300	27,3	25,0	3,08	
225	35,9	32,5	3,0	
200	32,4	30,8	1,5	
200	32,4	30,8	0,75	

A 5

residuos de plomorelación molar NH_3 : PbSO_4

Carga		Productos		
Carga como PbSO_4 %	Concentración de NH_3 inicial de solución, moles/litro	Relación molar de $\text{NH}_3/\text{PbSO}_4$ en la suspensión acuosa espesa.	Residuo sulfu	
			Pb _T %	F
10,6	2,62	34,5	36,3	
30,8	6,0	20,1	40,1	
14,4	1,3	12,7	31,4	
30,8	3,0	10,1	38,9	
25,0	3,08	8,5	33,2	
32,5	3,0	8,5	45,8	
30,8	1,5	5,0	36,9	
30,8	0,75	2,52	35,6	

1 molar de $\text{NH}_3/\text{PbSO}_4$ suspensión acuosa es-	Productos		PbSO_4 converti- do en PbS %	Relación molar S^0/Pb reconvertido
	Residuo sulfurizado			
	Pb_T %	Pb (como PbSO_4) %		
34,5	36,3	1,39	88,4	5,6
20,1	40,1	5,02	87,1	2,54
12,7	31,4	1,50	93,1	3,34
10,1	38,9	3,22	91,5	1,84
8,5	33,2	1,51	95,0	2,35
8,5	45,8	2,40	96,4	1,98
5,0	36,9	13,8	81,7	1,99
2,52	35,6	17,7	48,5	1,85



PbSO ₄ convertido en PbS %	Relación molar de S ⁰ /Pb reconvertido
88,4	5,6
87,1	2,54
93,1	3,34
91,5	1,84
95,6	2,35
96,4	1,98
81,7	1,99
48,5	1,85

**POOR
QUALITY**



N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace -
constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente
presentada en Canadá, con fecha 2 de Octubre de 1.973,
bajo el número 182.426, acogiéndose por lo tanto a los bene-
10 ficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en
España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LIXIBIAR MATERIAL PORTADOR
DE SULFURO DE PLOMO Y CONVERTIR VALORES DE PLOMO EN ACETATO
15 DE PLOMO; caracterizándose por lo siguiente:

18.- Procedimiento para lixiviar material portador
de sulfuro de plomo y convertir valores de plomo en acetato
de plomo, soluble con la conversión simultánea de valores
de azufre asociados con dicho sulfuro de plomo a una forma
20 elemental, caracterizado porque comprende las etapas de:
formar una dispersión de dicho material portador de sulfuro
de plomo finamente dividido en un medio acuoso para formar
una suspensión acuosa espesa; proporcionar en dicha suspen-
sión acuosa espesa iones de acetato libre y ajustar el pH de
25 la suspensión a menos de aproximadamente 5,1; hacer reaccio-
nar dicha suspensión acuosa espesa a una temperatura del or-
den de 60° C. a 120° C. aproximadamente con gas portador de
oxígeno libre a una presión parcial del oxígeno comprendida
aproximadamente entre 1,40 y 4,21 Kg/cm² y continuar dicha
30 reacción para oxidar el sulfuro de plomo y convertirlo en

ME



acetato de plomo soluble con la producción simultánea de azufre elemental insoluble.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por lo menos una parte de los iones de acetato se obtienen en dicha suspensión acuosa espesa añadiendo a la misma ácido acético.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación molar de ácido acético a plomo en dicha suspensión acuosa espesa se ajusta a aproximadamente 3,0 : 1.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtienen iones de acetato en dicha suspensión acuosa espesa añadiendo a la misma ácido acético y acetato de amonio.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha suspensión acuosa espesa contiene iones de acetato en exceso a los necesarios para combinarse con todos los valores de plomo, obteniéndose dichos iones de acetato al añadir a dicha suspensión acuosa espesa no mas de aproximadamente 2 moles de cada una de las sustancias ácido acético y acetato de amonio por litro de solución.

20 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la temperatura a la que se hace reaccionar dicha suspensión acuosa espesa es de aproximadamente 100° C.

25 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la presión parcial del oxígeno en dicho gas portador de oxígeno es de aproximadamente 4,21 Kg/cm².

ME



8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la relación en peso de sólidos a solución de dicha suspensión acuosa espesa antes de dicha relación es de aproximadamente 1/5 a 1/4.

5
9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende las etapas adicionales de separar sólidos de una solución que contiene dicho acetato de plomo soluble y hacer reaccionar esta última solución con un gas portador de dióxido de carbono libre para convertir el acetato de plomo contenido en carbonato de plomo insoluble recuperando por lo tanto dicho carbonato de plomo.

10
15
10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende las etapas adicionales de separar sólidos de una solución que contiene dicho acetato de plomo soluble y hacer reaccionar esta última solución a la temperatura del ambiente con gas portador de dióxido de carbono libre a una presión parcial positiva de aproximadamente 14,06 Kg/cm² para convertir el acetato de plomo contenido en carbonato de plomo insoluble recuperando de este modo dicho carbonato de plomo.

20
25
30
11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende las etapas adicionales de separar sólidos de la solución que contiene dicho acetato de plomo soluble y combinar dichos sólidos con una solución amoniacal acuosa en presencia de un gas portador de oxígeno libre para convertir los valores de plomo contenidos en sulfuros de plomo, separando de este modo dicho sulfuro de plomo y reciclando dichos sulfuros de plomo mencionados en dicha suspensión acuosa espesa.

ME



12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende las etapas adicionales de separar sólidos de la solución que contiene dicho acetato de plomo soluble y combinar dichos sólidos con una solución amoniacal acuosa en presencia de un gas portador de oxígeno libre para convertir los valores de plomo contenidos en sulfuros de plomo, ajustando la relación molar del amoníaco a sulfato de plomo en dicha última solución aproximadamente entre 8 y 10 separando después dichos sulfuros de plomo y reciclando estos últimos sulfuros de plomo en la citada suspensión acuosa espesa.

13^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende las etapas adicionales de separar sólidos de la solución que contiene dicho acetato de plomo soluble y combinar dicho sólido con una solución amoniacal acuosa en presencia de gas portador de oxígeno libre para convertir los valores de plomo contenidos en sulfuros de plomo y reciclar después estos últimos sulfuros de plomo en la citada suspensión acuosa espesa.

14^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende las etapas adicionales de separar sólidos de la solución que contiene dicho acetato de plomo soluble y combinar dichos sólidos con una solución amoniacal acuosa en presencia de un gas portador de oxígeno libre para convertir los valores de plomo contenidos en sulfuros de plomo; ajustar la relación molar de amoníaco a sulfato de plomo en esta última solución aproximadamente entre 8 y 10 y reciclar después estos últimos sulfuros de plomo en la citada suspensión acuosa espesa.

ME



15ª.- Procedimiento para lixiviar material portador de sulfuro de plomo y convertir valores de plomo en acetato de plomo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ENE 1917.
SHERRITT GORDON MINES LIMITED.

J. GONZALEZ Y RUDET
p. p. Firmado: L. Goeta Fernández

MG