



PATENTE DE INVENCION

ES	11	NUMERO	A 1
	21	434.157	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		25. 1. 75	

434.157

90 PRIORIDADES:		
91 NUMERO	92 FECHA	93 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 22 B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE LOS MATERIALES PULVERULENTOS PROCEDENTES DE LA TOSTACION DE PIRITAS PLUMBIFERAS		
71 SOLICITANTE (S)		
D. CARLOS SENA LAZCANO		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Camino Sangroniz, 20 SONDICA (Vizcaya)		
72 INVENTOR (ES)		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

CONCEDIDA
11 NOV. 1976

1 El Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial, de
26 de Julio de 1929, en su texto refundido publicado el 30
de Abril de 1930, establece los caracteres de patentabili-
5 dade de las invenciones de tipo industrial que tienen por
objeto obtener ventajas sobre lo ya conocido, admitiendo
por consiguiente como patentables, las nuevas máquinas, a-
paratos, instrumentos, procesos de fabricación, etc. La am-
plitud de conceptos previstos como patentables, ha llevado
al legislador a aclarar (Artº. 46) que la enumeración con-
10 tenida en dicho cuerpo legal es puramente enunciativa y no
limitativa, haciéndola extensiva incluso a los descubrimien-
tos de tipo científico (Artº. 47).

El Decreto de 26 de Diciembre de 1947, recogiendo
la Orden de 18 de Noviembre de 1935, confirma el criterio
15 legal de que también serán patentables los instrumentos, ob-
jetos, o partes de los mismos, que aporten a la función a
que son destinados, un beneficio o efecto nuevo, y en defi-
nitiva que constituyan una mejora sustancial sobre lo ante-
riormente conocido.

20 Pues bien, a tenor de lo expuesto, y en base al ar-
ticulado que recoge los conceptos expresados, debe conside-
rarse, que la invención a que se refiere la presente memo-
ria, constituye una novedad industrial, con características
y ventajas que la hacen merecedora del privilegio de explo-
25 tación exclusiva que por ella se solicita, premiando así
los méritos de quien aporta a la industria del país una me-
jora efectiva y precisamente comprendida entre las enuncia-
das por la Ley como patentables. (Arts. 46 y 47 en relación
con el 171, en su nueva redacción afectada por la Orden de
30 18 de Noviembre de 1.935).

1 La presente invención se refiere a un proceso
químico industrial para el aprovechamiento integral de los
materiales pulverulentos procedentes de la tostación de pi
ritas plumbíferas, proceso que permite la obtención de los
5 siguientes productos:

1. Litargirio.
2. Sulfato de plomo.
3. Un compuesto de cobre.
4. Un compuesto de bismuto.
- 10 5. Un compuesto de plata.
6. Un pigmento rojo o negro de sesquioxido de
hierro.

La practica del proceso completo se realiza de
acuerdo con las siguientes fases, fases que incluyen tanto
15 las condiciones operativas como el equipo o equipos repre-
sentativos para su realización.

FASE 1.

Molienda húmeda o disgregación acuosa (por agua
a alta presión) de la materia prima, obteniendose una sus-
20 pensión de solidos (de tamaño no superior a 0,5 mm) en agua,
a una concentración desde el 15 0/0 al 66 0/0 de solidos.

FASE 2.

Lavado por decantación a contracorriente (3 espe-
sadores tipo dorr-oliver, hardinge, etc.) de la suspensión
25 anterior, utilizando para ello agua O. ac a 100°C. y rela-
ción de lavado hasta un máximo de 10 partes de agua por 1
parte de solidos.

FASE 3.

30 Tratamiento del afluente líquido de la fase 2,

1 que contiene disuelto Cu So_4 , bien con chatarra de hierro
y ácido sulfúrico y o clorhídrico, en cuyo caso se obtiene
5 CuO (cobre concentrado) o bien con hidróxido sodico, carbonato
sodico, óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato
sodico, o carbonato calcico, sulfuro sodico, solos o combi-
nados, en cuyo caso se obtiene un compuesto cuprise (CuU)
y cuyos aniones son respectivamente los de los productos -
enumerados

10 En el primer caso, el CuO es recuperado por lavado de las
virutas con agua a presión (arrastre físico del CuO) segui-
do de una filtración típica.

En el segundo caso, el compuesto cuprico es recuperado bien
en forma de tortas de filtros (prensa o rotativo a vacío) -
con o sin previo espesamiento por floculación y decantación.

15 FASE 4.

Tratamiento de los lodos de la fase 2 por filtra-
ción, seguida de una lixiviación salina de la torta filtra-
da mediante soluciones concentradas de cloruro sodico, de o
20 a 26,4 0/0 de riqueza, a temperaturas desde ambiente a 100°C
y a Ph de 1 a 7, simultaneando esta lixiviación con adicio-
nes de cloruro hasta obtener en la fase líquida lixiviada,
un exceso de 0 a 10 gr/Li. de ion Ca^{++}

FASE 5.

25 Espesamiento por decantación de la fase 4, con
subsiguientes filtraciones de lodos y/e fluentes (filtros
rotativos a vacío, filtros de pulido físico respectivamente),
obteniéndose una torta residual por un lado y un extracto
plumbeo-salino exento de sólidos insolubles por otro.

30 FASE 6.

El extracto plumbeo-salino de la fase anterior,

1 que contiene de 5 a 50 kgs. de pb por m³ es tratado sosa
caustica, carbonato sodico, bicarbonato sodico, oxido o hi-
droxido de calcio, amoniaco, solos o combinados, de forma
que pH final, después de la adición de reactivos sea de 3 a
5 12, recuperandose, al estado de precipitado de cloruro basi-
co de plomo o y carbonato basico de plomo, o y hidroxido de
plomo, la totalidad de pb++ disuelto.

El precipitado es sometido a un espesamiento por
decentación operación que proporciona una fase de lodos y
10 otra fase de efluente salino exento de plomo, efluente que
lleva disuelto de 1 a 50 grs de plata por m³.

FASE 7.

La torta residual de la fase 5, constituida prin-
cipalmente por Fe₂O₃ y en menor cantidad por As₂O₃ y CaSO₄
15 es o-a lavada con agua ácida caliente hasta la practica eli-
minación de Na Cl. Pb Cl₂ y CaSO₄, lavada seguidamente con
agua alcalina caliente hasta la practica eliminación de As
20 2O₃ al estado de meta-arsenito sodico, y lavada seguidamente
con agua neutra 0. a 100 °C hasta eliminación de alcalinidad
04-, operaciones realizadas bien en espesadores de lavado o
en flitros prensa de lavado absoluto, o.

b) sometida a una tostación clorurante, según
practica industrial conocida, que elimina Pb++ ASIII al es-
tado de Pb Cl₂ y AsCl₃ volátiles a altas temperaturas, tos-
tación seguida de: una tixiviación acuoso (solubilización
25 del exceso de nacl no consumido en la cloruración) una fil-
tración en filtro prensa de lavado absoluto en contracorrien-
te, en cuyo filtro se efectua el lavado final con agua neu-
tra o a 100°C. obteniendose una torta constituida por Fe₂O₃
30 y h₂O.

1 sea a) o b) el proceso elegido, la torta $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ es mezclada físicamente con caparrosa verde ($\text{Fe}_5\text{O}_4 - 7 \text{H}_2\text{O}$) en proporción mínima de 139 kgs de $\text{Fe}_5\text{O}_4 - 7 \text{H}_2\text{O}$ por 56'8 kgs de Fe_2O_3 , operación realizada en un mezclador continuo o discontinuo de sinfines o paletas.

5 La mezcla resultante es calcinada 0'5 a 10 horas a temperaturas de 500°C a 1500°C . obteniéndose según la temperatura seleccionada, bien óxido de hierro rojo de calidad netamente superior al natural, o bien óxido de hierro negro.

10 La operación se realiza en un horno continuo rotativo, donde se controlan tanto los gradientes de temperatura como la naturaleza de la atmósfera interior (oxidante o reductora), siendo el producto, a la salida, sometido, seguido de una micropulverización a menos de 120 micras.

15 FASE 8.

Los lodos procedentes de espesamiento de la fase 6 son filtrados, lavados y repulpados en agua, pulpa que es tratada con ácido sulfúrico o con mezclas de ácido sulfúrico y sulfato sódico, de forma que, en el primer caso, el exceso de H_2SO_4 sea como mínimo un 5 0/0 sobre el estequiométrico, y en el segundo, que el SO_4H_2 utilizado sea mayor que la mitad del estequiométrico requerido.

25 De esta forma se obtiene un sulfato de plomo técnicamente puro, en el seno de unas aguas madres ácidas que contienen, para un contenido de 25 0/0 de PbSO_4 de 1 a 3 kgs de Bi^{+++} por m^3 y 1 a 3 kgs de Cu^{+++} por m^3 .

La suspensión PbSO_4 /aguas minerales es filtrada a vacío (moore, rotativo), produciendo:

30 a) Un filtrado de aguas madres, las cuales recogidas separadamente son primeramente tratadas

1 con virutas de hierro para recuperar el cobre (igual que en
la fase 3) y las nuevas aguas residuales, tratadas con oxí-
dos hidroxidos, carbonato, bicarbonatos, y sulfuros alcali-
5 nados, obteniendose un precipitado que es recuperado por
filtración .

3) una torta $Pb\ So_4$ /aguas madres, la cual es la-
vada sucesivamente con agua acida 0-100°C y con Ag a neu-
tra 0.100°C resultando una torta final exenta de impurezas
es decir un $PbSO_4$ tecnicamente puro.

Repulsada la torta 8 B) en agua, es tratada a
temperaturas 10 a 100°C con hidroxido sodico en cantidad
desde 1 x estequiometrico a 1'5 estequiometrico, obteniendo
se la total transformación del sulfato de plomo a litargirio,
15 suspensión que filtrada y lavada para eliminar el exceso de
alcali, proporciona un PbO (litargirio) tecnicamente puro
de calidad igual o mejor al obtenido de plomo lingote.

FASE 9.

El efluente procedente del espesamiento de la fa-
se 6, exento de plomo, es tratado con sulfuro sodico y tio-
acetamida. solos o combinados, precipitandose la Af^+ al es-
tado de Sag , sulfuro de plata que es recuperado por filtra-
ción y retornando la salmuera exenta de plata a la fase 4
de lixiviación.

25 El proceso así suficientemente descrito puede rea-
lizarse tanto en fase continua como en discontinua o como mix-
ta no afectando por ello a la naturaleza ni esencia de la
invención.

30

1 Hecha la descripción a que se refiere la memoria
que antecede, es preciso insistir en que los detalles de
realización de la idea expuesta, pueden variar, es decir,
que pueden sufrir pequeñas alteraciones, basadas siempre
5 en los principios fundamentales de la idea, que son en esen-
cia los que quedan reflejados en los párrafos de la descrip-
ción hecha. En efecto, el Artículo 48 del Estatuto vigente
sobre Propiedad Industrial, establece como no patentables,
en su apartado tercero, "los cambios de forma, dimensiones,
10 proporciones y materias de un objeto ya patentado" fijando
así el criterio del legislador en el sentido de que paten-
tada una idea que pueda dar lugar a una realidad práctica
e industrializable, nadie podrá apoyarse en ella para, a
pretexto de haber introducido ligeras modificaciones, pre-
15 sentarla como nueva y propia.

Este principio, en cuanto al alcance de la protec-
ción del objeto patentado se refiere, se halla confirmado
por numerosas Sentencias del Tribunal Supremo, y entre -
ellas, como más terminantes, en las de fechas 16 de octubre
20 de 1954, 23 de enero de 1959, 20 de marzo de 1964 y otras.

Establecido el concepto expresado, en cuanto a la
amplitud que debe darse a la protección solicitada, se re-
25 dacta a continuación la Nota de Reivindicaciones, de acuer-
do con lo que se establece en el último párrafo del apar-
tado tercero del Artículo 100 de la Ley, sintetizando así
las novedades que se desean reivindicar:

NOTA DE REIVINDICACIONES

En resumen, el privilegio de explotación exclusi-
va que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones si-
30 guientes:

1

5

10

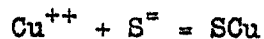
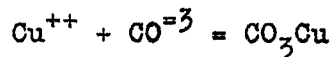
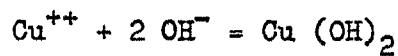
15

20

25

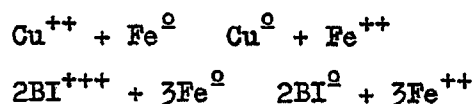
30

1a.- PROCEDIMIENTO DE APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE LOS MATERIALES PULVERULENTOS PROCEDENTES DE LA TOSTACION DE PIRITAS PLUMBIFERAS, caracterizado esencialmente por las siguientes fases: a) lavado acuoso, en contracorriente, de la materia prima, a temperaturas de 0 a 100° con 0,5 a 10 partes de agua por una parte de material; b) recuperación del Cu^{++} de las aguas madres de lavado, mediante cementación con hierro metálico (virutas, chatarras), de acuerdo con la reacción $\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^0 = \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{++}$, o bien mediante precipitación con hidroxido sodico, carbonato sodico, oxido de calcio, hidroxido de calcio y bicarbonato sodico, carbonato calcico, sulfuro sodico, solos o combinados de acuerdo con las reacciones



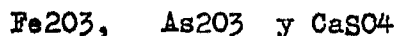
c) lixiviación del material ya lavado, previa filtración para obtener una torta con minima humedad, con soluciones acuosas de CLORURO SODICO de 9 a 26,4% de riqueza, a temperaturas de 0 a 100° a un pH de 1 a 7, simultaneando esta lixiviación con la adición de CLORURO CALCICO en cantidad, como minimo equivalente estequiometricamente al PLOMO contenido en el material lixivado; d) espesamiento de la suspensión anterior y filtración del efluente salino, filtrado que conteniendo PLOMO disuelto, es tratado con sosa caustica, carbonato sodico, bicarbonato sodico, oxido de calcio, hidroxido de calcio, amoniac, solos o combinados, de forma que el pH final sea de 3 a 12, obteniéndose la total precipitación del PLOMO al estado de cloruros

1 basicos de plomo, o carbonatos basicos de plomo, o una
mezcla de ambos; e) filtración, lavado y repulpado del
precipitado anterior, en cuya forma de suspensión es tra-
5 tado con acido sulfurico o con soluciones residuales in-
dustriales de la fabricación de acido clorhídrico (solu-
ciones compuestas de acido clorhídrico y sulfato sodico),
o con ambos reactivos simultaneamente a temperaturas de 0
a 100° y en cantidades desde el valor estequiométrico de
10 SO_4^{m} para PLOMO hasta el triple de dicho valor, obtenién-
dose un precipitado de SULFATO DE PLOMO en el seno de -
aguas madres; f) filtración, lavado acido y lavado neutro
del sulfato de plomo, a temperaturas de 0 a 100°, hasta
obtener dicho sulfato de plomo al estado de tecnicamente
15 puro; g) recuperación del cobre y bismuto disueltos en las
aguas madres de la fase e) mediante sementación con hierro
metálico (chatarras, virutas) y de acuerdo con las reac-
ciones



20 o mediante precipitación de dichos cationes, con la adi-
ción de sosa cáustica, carbonato sodico, bicarbonato -
sodico, oxido de calcio, hidroxido de calcio, carbo-
nato calcico, mercapto-benzo-tiazol, sulfuro sodico -
25 solos o combinados, precipitándose el cobre al estado
de hidroxido, carbonato o sulfuro y el bismuto al esta-
do de cloruro/sulfato basico, sulfuro o sal de mercapto-
benzo-tiazol; h) tratamiento de la salmuera lixivante de
cloruro sodico, una vez precipitado el PLOMO disuelto se-
30 gún se describe en la fase d), con sulfuro sodico, tio-ace-
tamida, solo o combinados, obteniéndose a la vez que una

1 purificación de dicha salmuera, un precipitado de sulfu-
ros metálicos, principalmente sulfuro de plata; i) recupera-
ción del sulfuro de plata por filtración y retorno de la
5 salmuera purificada a la fase c) de lixiviación, donde es
reacondicionada en cantidad, concentración, temperatura y
pH; j) filtración y purificación de los lodos procedentes
del espesamiento de la fase d), cuyo componente sólido es-
ta constituido principalmente por



10 torta que es sucesivamente lavada con agua ácida hasta la
práctica eliminación de NaCl, PLOMO y Ca^{++} , con agua alca-
lina hasta la práctica eliminación de As^{+++} , y con agua -
neutra hasta la práctica eliminación de OH^- ; k) como va-
riante de la purificación anterior, la torta procedente de
15 la filtración de los lodos, es sometida a una tostación
clorurante, según práctica conocida, con la cual se eli-
minan PLOMO y As^{+++} , después de la cual se efectúa una -
lixiviación acuosa y lavado acuoso hasta eliminar el clo-
ruro sódico añadido para la tostación, así como el Ca^{++} ;
20 l) el residuo purificado, bien en la fase j) o de la fase
k), es mezclado con CAPARROSA ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$), en la propor-
ción de 1 a 2 partes de Fe^{+++} en residuo, por una parte de
 Fe^{++} en la citada CAPARROSA y posteriormente calcinado, -
25 durante 0,5 a 6 horas, a las temperaturas de 500 a 1.000°
preferentemente de 700 a 750°, obteniéndose un pigmento
rojo de Fe_2O_3 de calidad superior al óxido de hierro rojo
natural.

30 2a.-PROCEDIMIENTO DE APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE
LOS MATERIALES PULVERULENTOS PROCEDENTES DE LA TOSTACION
DE PIRITAS PLUMBIFERAS, caracterizado, según reivindica-

1 ción anterior por obtenerse de ellos sulfato de plomo téc-
nicamente puro, cobre, plata y bismuto al estado de resi-
duos concentrados, y pigmento rojo de óxido de hierro.

5 3ª.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se soli-
cita por: "PROCEDIMIENTO DE APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE
LOS MATERIALES PULVERULENTOS PROCEDENTES DE LA TOSTACION
DE PIRITAS PLUMBIFERAS".

10 Todo conforme queda descrito en las presentes rei-
vindicaciones que constan de doce páginas mecanografiadas-

Madrid, 25 de Enero 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.p.

15



20

25

30