



ESPAÑA

19	ES	11 21	NUMERO 445703	10	A1
		22	FECHA DE PRESENTACION		

P.- 62.480

PATENTE DE INVENCION

File: S1351.54

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
562.393	26-3-75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	3.FEB.1977
54 TITULO DE LA INVENCION		
"METODO PARA RECUPERAR PLOMO DE UN CONCENTRADO DE MINERAL QUE LLEVA PLOMO SULFONADO"		
71 SOLICITANTE (S)		
THE AFACONDA COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Time and Life Building, 1271 Avenue of the Americas, Nueva York, Nueva York 10020, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Martin Clifford Kuhn y Nathaniel Arbiter		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

P62480

S 13514

5

Fundamentos de la invención

10 El sulfuro de plomo (galena) se halla usualmente en asociación con sulfuro de hierro (pirita), y a menudo con sulfuro de cinc (blenda). El método usual para tratar menas de tal composición es por flotación de espuma selectiva, para obtener plomo en forma de concentrado de plomo de alta calidad y cinc en forma de concentrado de cinc de alta calidad. Luego se tratan separadamente tales concentrados, para recuperación de su contenido de metales.

15 Sin embargo, muchas menas ricas de plomo-cinc, de sulfuro, de grano fino, no pueden ser tratadas satisfactoriamente por flotación para producir un concentrado de plomo de alta calidad. Si el plomo no puede ser liberado satisfactoriamente por molienda, la dilución del concentrado por pirita puede dar como resultado un concentrado que no sea adecuado para tratamiento por métodos usuales, o puede dar como resultado la incapacidad de producir concentrados separados de plomo y de cinc liberados adecuadamente de

20 cinc y de plomo, respectivamente. Los esfuerzos para produ-

25

5 cir concentrados satisfactorios a partir de tales menas,
por refinamientos en las técnicas de flotación, han sido
el principal método usado antes de ahora para tratar tales
menas; pero solo han hallado un éxito indiferente. Los pro-
cedimientos de fusión propuestos antes de ahora para tratar
concentrados mixtos de plomo-cinc, y los concentrados de
plomos de baja calidad, con mucho sulfuro de hierro, son
costosos y no satisfactorios.

10 Se sabía antes de ahora que el cinc de menas
y concentrados de sulfuro de cinc se disuelve en solución
amoniacal bajo condiciones oxidantes. Por ejemplo, en méto-
dos conocidos para la recuperación de cobre y níquel de me-
nas y concentrados de sulfuro que llevan cinc, por lixivia-
ción a presión con una solución amoniacal oxidante, también
15 se disuelve el cinc en tales operaciones de lixiviación.
Sin embargo, el sulfuro de plomo generalmente no se disuel-
ve en soluciones amoniacales, y los autores de la presente
invención no tienen conocimiento de ninguna propuesta ante-
rior para usar tales soluciones para la recuperación o me-
20 jora del contenido de plomo en concentrados de sulfuro de
plomo.

Exposición y naturaleza de la invención

25 La invención proporciona un método para recu-

perar plomo de concentrados minerales que contienen plomo, finamente divididos, que contienen sulfuro de hierro, que comprende formar una suspensión de tales concentrados en un medio acuoso que contiene sulfato amónico y amoníaco libre, introducir tal suspensión en un recipiente de reacción cerrado, a una presión no mayor de $2,1 \text{ kg/cm}^2$ manom. (kilogramos por centímetro cuadrado manométricos), mientras se agita enérgicamente la suspensión. Bajo las condiciones así establecidas en el recipiente de reacción, el contenido de plomo sulfurado en el mineral se oxida sustancialmente a la forma de compuestos de plomo oxidados sustancialmente insolubles en agua. Eventualmente se retira la suspensión del recipiente de reacción, y el residuo insoluble se separa de la solución acuosa. Luego se somete tal residuo a una operación de flotación de espuma, para formar un concentrado que contiene sustancialmente todo el sulfuro de hierro, y un residuo que contiene sustancialmente todos los compuestos de plomo oxidados, y se recupera tal residuo.

Cuando la alimentación de concentrado contiene cinc además de plomo, el sulfuro de cinc se disuelve en la solución amoniacal acuosa, y tal solución, tras ser separada del residuo insoluble, se puede tratar de cualquier manera deseada, para recuperar su contenido de cinc.

El sulfuro de hierro (pirita) pasa por el tratamiento de oxidación en la solución amoniacal sustancial-

mente sin cambiar. Este es el hecho que hace posible una separación fácil mediante flotación por espuma, entre la pirita residual y los compuestos de plomo oxidados.

5 La suspensión en el recipiente de reacción está preferiblemente a una temperatura comprendida entre 50°C, o incluso 60°C, y la temperatura de ebullición a la presión reinante. Preferiblemente se agita mecánicamente la suspensión en el recipiente de reacción, con una energía de al menos 1,8 caballos, o incluso 3,5 caballos, por metro cúbico. La presión
10 total no necesita ser muy alta -usualmente no más de 0,2 a 0,6 kg/cm² manom. El pH de la suspensión no es crítico, pero a concentraciones deseables de amoníaco libre está generalmente comprendido entre 9 y 11.

15 Es especialmente deseable recircular continuamente gas que lleve oxígeno, desde encima de la masa de suspensión en el recipiente de reacción hasta el interior de dicha masa, a una profundidad sustancial por debajo de su superficie. Tal recirculación tiene importancia para hacer
20 máxima la oxidación del sulfuro de plomo en un mínimo de tiempo.

Descripción del dibujo

25 La figura única del dibujo adjunto es un diagrama de procesos de una realización ventajosa de la inven-

ción.

Descripción de la invención

5 La invención se describe a continuación con referencia a la realización esquemáticamente representada en el diagrama de procesos.

10 Las menas sulfuradas que contienen minerales de sulfuro de plomo (galena), sulfuro de hierro (principalmente pirita), y quizá también sulfuro de cinc (usualmente blenda), se concentran preferiblemente por flotación de espuma antes del tratamiento según la invención. Tal concentración es importante para eliminar la ganga no sulfurada que, si se deja entrar en el procedimiento, seguiría en su mayor parte con el plomo y diluiría el producto de plomo final del procedimiento. Tal concentración es por métodos usuales de flotación, pero no es necesario que la calidad del concentrado sea grande ni que se efectúe la separación entre el cinc y el plomo o, si se efectúa, que los concentrados de plomo estén muy completamente exentos de cinc. Siempre que el concentrado esté liberado en gran medida de ganga no sulfurada, el procedimiento de la invención es eficaz para producir un producto de plomo de gran calidad sustancialmente exento completamente de cinc y hierro. Pueden estar presentes otros minerales de sulfuro tales como sulfuro de cobre

15

20

25

(p.ej. calcosina o calcopirita) o sulfuro de cadmio (greenockita), sin perjudicar a la eficacia del procedimiento. El cobre se disuelve con el cinc, y se puede separar de él al tratar la solución producida para recuperación de cinc, y el sulfuro de cadmio también se disuelve con el cinc y se puede recuperar por separado de la solución de reacción.

El concentrado de sulfuro introducido en el procedimiento está en la forma finamente dividida común a los concentrados de flotación. Tal fino tamaño de partícula es importante para conseguir una reacción rápida y eficaz con la solución amoniacal. Con tal alimentación se forma una suspensión en solución de sulfato amónico que contiene amoníaco libre. La concentración del sulfato amónico no es especialmente crítica. De hecho, no es necesario que haya sulfato amónico presente en la suspensión tal como se prepara para introducción en el recipiente de reacción. Sin embargo, se produce sulfato amónico como resultado de reacciones que tienen lugar, y la solución amoniacal recuperada que se recircula al recipiente de reacción contendrá al menos algo de sulfato amónico, de manera que en la práctica está presente en todo el procedimiento.

La suspensión de concentrado y solución amoniacal, que contiene ventajosamente 15% a 20% en peso de sólidos, se introduce en un recipiente de reacción cerrado, y se burbujea en la suspensión, en el recipiente, amoníaco

gaseoso y oxígeno gaseoso. Preferiblemente, el pH de la fase acuosa de la suspensión se mantiene en el intervalo de 9 a 11 en el recipiente de reacción, para asegurar la presencia de amoniaco libre en concentración óptima. Esto se puede hacer por adición controlada de amoniaco gaseoso a la solución en el recipiente de reacción. La concentración de amoniaco libre se correlaciona preferiblemente con la temperatura de la suspensión, para mantener el pH a un valor entre 9 y 11, de manera que la suma de las presiones parciales de amoniaco y vapor de agua sobre la suspensión esté al menos varias décimas de kg/cm^2 por debajo de la presión total en el recipiente de reacción. Desde luego, es necesario que las presiones totales excedan a la suma de la presión parcial de amoniaco y vapor de agua, para permitir la admisión de oxígeno al sistema, y es deseable que la presión parcial de oxígeno sea al menos varias décimas de kg/cm^2 , y para mayor ventaja aproximadamente 0,35 y 0,42 kg/cm^2 .

La invención considera particularmente el uso de oxígeno de pureza comercial para suministrar oxígeno al sistema. El uso de aire implica la adición de una presión parcial de nitrógeno considerable a la presión total del sistema; y dado que es una característica principal de la invención el trabajar a, o no muy por encima de, la presión atmosférica, es mejor añadir oxígeno sustancialmente puro y evitar la adición continua de nitrógeno que acompañaría a la

adición de aire.

El procedimiento de la invención se puede efectuar a presión atmosférica. Sin embargo, se necesitan recipientes de lixiviación cerrados para evitar la pérdida de amoníaco libre, y por lo demás para controlar el curso de la operación. Además, a las más altas temperaturas del intervalo deseable para un avance razonablemente rápido de las reacciones de oxidación (50°C a 100°C), y a los valores preferidos de pH, comprendidos entre 9 y 11, la suma de las presiones parciales de amoníaco y vapor de agua se aproxima mucho a la atmosférica. Por tanto, es ventajoso hacer funcionar los recipientes de lixiviación bajo una presión positiva, que, sin embargo, debe ser lo suficientemente baja para permitir el uso de equipo (recipientes de lixiviación, cierres de gas para sistemas cerrados, empaquetaduras de ejes, etc) diseñado esencialmente para presión atmosférica, y hacer innecesario el equipo, más costoso, requerido para operación de autoclave. Para ello se debe usar una presión menor que aproximadamente 2,1 kg/cm² manom., y a menudo será menor que 1,4 kg/cm² manom., o incluso menor que 0,7 kg/cm² manom. Generalmente es muy satisfactoria una presión total comprendida entre 0,2 y 0,6 kg/cm² manom.

La temperatura de la suspensión en el recipiente de reacción está preferiblemente comprendida entre 50°C y la temperatura de ebullición a la presión reinante.

Particularmente cuando los concentrados contienen una cantidad sustancial de cinc, es deseable que la temperatura sea mayor que 60°C o 65°C, y las temperaturas por encima de 90°C son las mejores para asegurar una disolución rápida y completa del sulfuro de cinc.

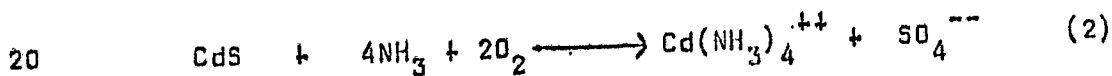
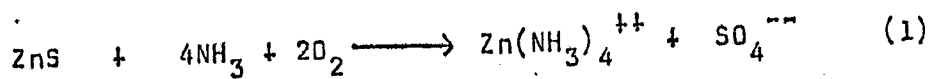
Una agitación mecánica enérgica de la suspensión, preferiblemente por un impulsor accionado por motor, que se extiende a través de la parte superior cerrada del recipiente de reacción, tiene importancia primordial para favorecer el rápido avance de la reacción que tiene lugar en el recipiente. La energía de agitación es preferiblemente al menos 1,8 caballos por metro cúbico, y puede ser de hasta 3,5 caballos de entrada al impulsor por metro cúbico de suspensión en el recipiente. Con agitación menos enérgica se reducen significativamente la eficacia y la velocidad de oxidación del concentrado.

Es particularmente deseable recircular continuamente gas que lleva oxígeno, desde encima de la masa de suspensión al interior de dicha masa, a una profundidad sustancial por debajo de la superficie de la masa, durante el curso de la operación de lixiviación. Tal recirculación de oxígeno se puede efectuar independientemente de la agitación de la suspensión, por uso de una bomba o soplante de recirculación de gas, exterior, que aspire de la atmósfera por encima de la suspensión y descargue al interior de la suspen-

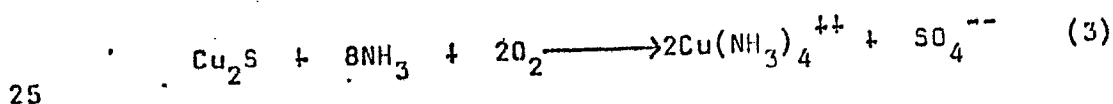
sión, en o cerca del fondo del recipiente de reacción. Alternativamente, la recirculación de oxígeno se puede efectuar coincidentemente con la agitación, por uso de un tipo de impulsor de subaireación para agitar la suspensión y aspirar al mismo tiempo gas que lleva oxígeno, desde encima de la superficie de la suspensión, y descargarlo en el interior de la suspensión en la región de agitación intensa de la suspensión.

La recirculación forzada de oxígeno a través de la masa de suspensión no es esencial en todos los casos para el éxito del nuevo procedimiento, pero es importante para asegurar un alto grado de oxidación de concentrado en un mínimo de tiempo.

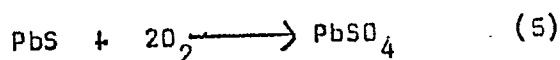
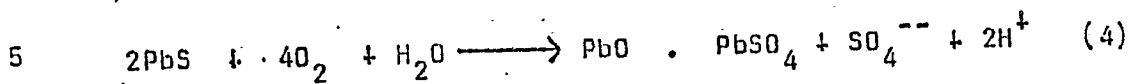
En el recipiente de reacción, cualquier sulfuro de cinc y sulfuro de cadmio se disuelve sustancialmente según las siguientes reacciones:



Si hay sulfuro de cobre presente, también se disuelve:



Sin embargo, el sulfuro de plomo se convierte en sulfato de plomo básico, o en sulfato de plomo, que son ambos sustancialmente insolubles:



10 Por otra parte, el sulfuro de hierro no es afectado por las condiciones de oxidación en la solución amoniacal, y pasa químicamente inalterado por el recipiente de reacción.

El tiempo requerido para que estas reacciones de oxidación se completen sustancialmente está comprendido generalmente entre 3 y 8 horas, siendo típico de 5 a 7 ho-
15 ras. Generalmente, en tal período de tiempo se puede extraer en la fase acuosa aproximadamente 95% o más de cualquier cinc y cadmio que pueda estar presente en un concentrado tí-
pico de sulfuro de plomo que contenga proporciones signifi-
20 cativas de blenda y greenockita. Bastan unos tiempos de lixiviación sustancialmente más cortos cuando la operación de lixiviación se efectúa a presiones ligeramente por encima de la atmosférica (p.ej. a 0,99 a 1,64 kg/cm² manom.).

La fase acuosa de la suspensión retirada del
25 recipiente de reacción contiene el cinc y cadmio (y cobre

si lo hay) disueltos en forma de un complejo amónico del metal, y contiene el componente azufre de los minerales disueltos en forma de sulfato amónico. También contiene amoniaco libre residual, y algunas pequeñas cantidades de sulfamatos y tionatos. La fase sólida, agotada en peso y volumen en la cantidad de minerales disueltos, contiene sustancialmente todo el resto del material de entrada. Contiene en particular los compuestos de plomo oxidados insolubles formados como consecuencia de las condiciones reinantes en el recipiente de reacción. También contiene inalterado el contenido de pirita de los concentrados, y cualquier material térrico tal como sílice y alúmina. También contendrá usualmente al menos una parte de cualquier contenido de metal insoluble, tal como plata y oro.

Luego se separa la fase acuosa de la fase sólida de la suspensión, al concluir la operación de lixiviación, por cualquier método usual, tal como espesamiento por decantación o filtración, y se somete a una operación de flotación por espuma para separar los compuestos de plomo oxidados del sulfuro de hierro. Tal operación de flotación se efectúa de manera usual, preferiblemente en etapas más grosera y más limpia. Los sólidos separados de la solución amoniacal se lavan en el curso del procedimiento de separación líquido-sólido, y se da a los sólidos lavados la forma de una pasta de flotación de densidad usual (p.ej.

30-35% de sólidos) en agua. Tal pasta se acondiciona con un colector (p.ej. un xantato) capaz de recoger el sulfuro de hierro, un formador de espuma (p.ej. amil-isopropil-carbinol) y cal, para ajustar el pH a un valor entre 6 y 10. La pasta
5 acondicionada se introduce luego en cubas de flotación más grosera, donde sustancialmente todo el sulfuro de hierro se recoge en un concentrado, y la mayoría de los compuestos de plomo oxidados quedan detrás en el residuo.

El residuo más grueso constituye el producto
10 de plomo del procedimiento. Se recupera, y se puede tratar de cualquier manera que se desee para producir plomo metálico u otro producto de plomo que se pueda vender. Si la alimentación original contenía oro o plata, algunos de estos valiosos subproductos se hallarán en el residuo más grueso,
15 y se pueden recuperar en el tratamiento de este material.

Los concentrados más gruesos se vuelven a someter luego a flotación en una operación de flotación más
20 limpia, para producir un concentrado final más limpio, de sulfuro de hierro sustancialmente exento de cualquier compuesto de plomo. Este producto de sulfuro de hierro se puede despreciar, o se puede tratar de cualquier manera que se desee. Alguna parte de cualquier oro o plata de los concentrados de plomo originales puede llegar a pasar a este concentrado más limpio, y puede estar indicado el tratamiento
25 del mismo para recuperar tal contenido.

El residuo de la flotación más limpia contendrá aquellos compuestos de plomo oxidados que se recogieron con los concentrados más gruesos, y preferiblemente se recirculan a la operación de flotación más grosera, para nuevo tratamiento.

Ejemplos de la invención

Se preparó un concentrado de plomo de baja calidad a partir de una mena recia de plomo-cinc, de sulfuro, de grano fino. Tal concentrado contenía 29,0% de plomo, en gran parte en forma de galena, 2,32% de cinc, principalmente en forma de blenda, 0,98% de cobre presente como calcopirita difícilmente soluble, aproximadamente 40% de hierro como pirita, y 459 g por tonelada de plata. El concentrado se suspendió con una solución acuosa de sulfato amónico e hidróxido amónico. Esta suspensión se introdujo en un recipiente de reacción cerrado, y se calentó a aproximadamente 85°C. Se introdujo en el recipiente oxígeno de pureza comercial, para establecer una presión total de 0,4 kg/cm² manom., y se admitió amoníaco gaseoso en el recipiente, según se requiriese para compensar su consumo y mantener el pH de la suspensión a aproximadamente 10,0. La suspensión se agitó en el recipiente de reacción mediante un impulsor mecánico, con una energía de entrada de aproximadamente 3,5 caballos

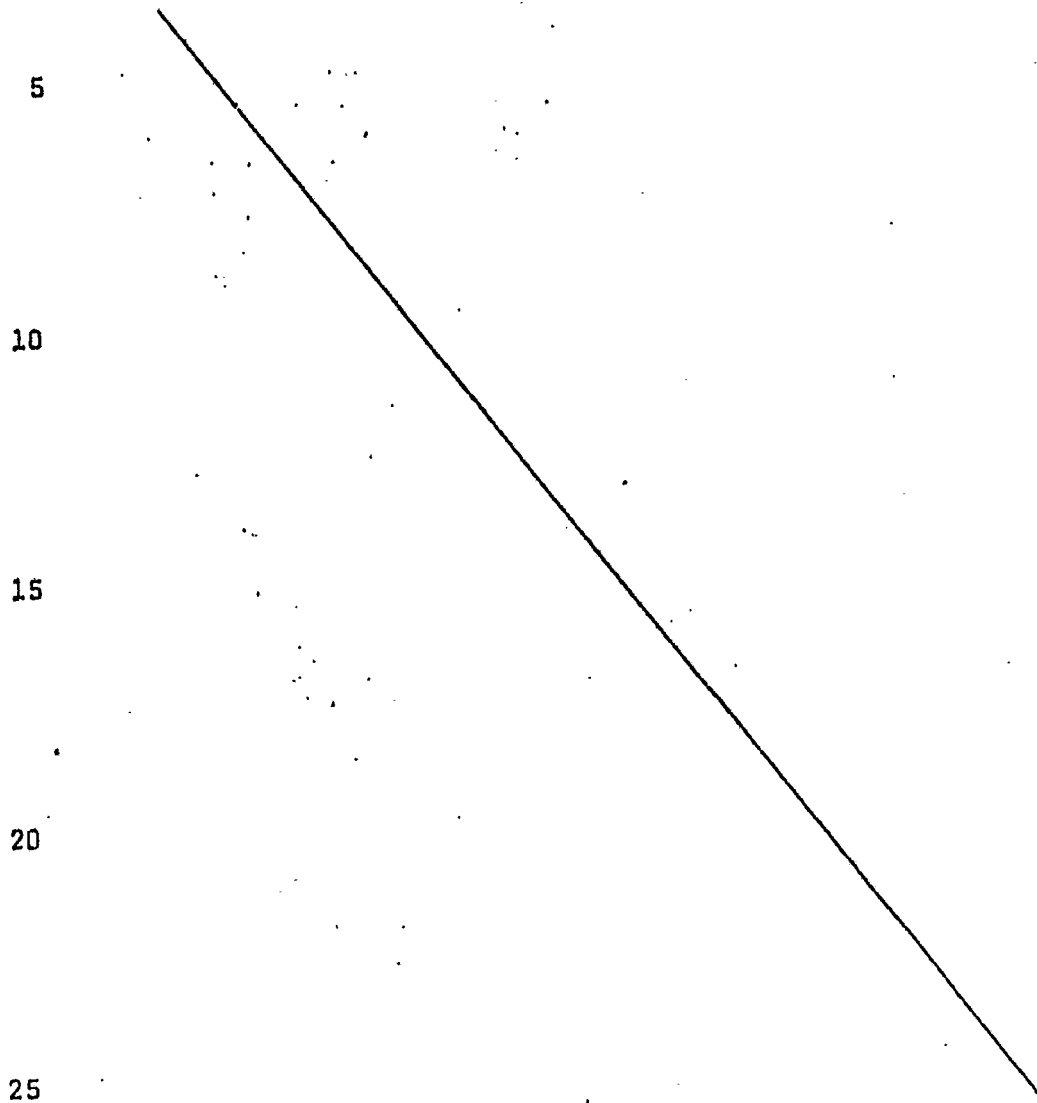
por metro cúbico de suspensión en el recipiente. El gas que
lleva oxígeno que se hallaba encima de la suspensión se re-
circuló enérgicamente por una bomba de circulación exterior,
desde la atmósfera de gas de encima de la suspensión al
interior de la suspensión, adyacente al impulsor. El tiempo
de retención de la suspensión en el recipiente era aproxima-
damente dos horas, para permitir una disolución sustancial-
mente completa del cinc, y la oxidación del sulfuro de plo-
mo.

Una vez concluido el tratamiento en el reci-
piente de reacción, la suspensión se retiró del recipiente
y la fase acuosa se separó de la fase sólida. La fase acuo-
sa que lleva cinc era adecuada para tratamiento para recupe-
ración del cinc, y para recuperación separada de la solución
amoniacal para recirculación y/o recuperación de amoniaco.

La fase sólida se sometió a flotación por es-
puma, primero en una etapa más gruesa para recuperar un
residuo de gran contenido de plomo, y luego en una etapa más
limpia para producir un concentrado de pirita sustancialmen-
te exento de plomo. En este ejemplo el residuo más limpio
no se devolvió a la flotación más gruesa para nuevo trata-
miento.

El contenido de la alimentación, y las recu-
peraciones en la solución madre procedente del recipiente
de reacción, y en los productos de flotación, todos ellos

en tanto por ciento en peso excepto la plata, que está en g por tonelada, se muestran en la tabla siguiente:



Distribución, % en la alimentación

	<u>Pb</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ag</u>	<u>Fe</u>	<u>S</u>	<u>Pb</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ag</u>	<u>F</u>	<u>S</u>
Contenido de la alimentación	29,0	0,98	2,32	459	23,4	33,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Solución madre	0,23	0,88	3,72	--	--	47,4	0,60	45,18	74,72	--	--	15,47
Concentrado más limpio	3,94	0,37	1,58	532	38,0	45,7	5,18	14,32	23,98	43,03	68,09	54,94
Residuo más limpio	2,18	1,24	0,07	819	28,5	30,7	4,84	8,08	0,19	10,62	8,61	6,23
Residuo más grueso	29,0	0,68	0,06	488	10,5	15,7	89,38	32,42	1,19	46,35	23,30	23,36

Sustancialmente toda la pirita presente en el concentrado de alimentación se recogió en el concentrado más limpio. El tiempo de tratamiento en el recipiente de reacción y las condiciones de reacción favorecieron la completa disolución del cobre, de manera que solo aproximadamente la mitad del cobre apareció en la solución madre. La plata también se dividió entre aproximadamente la mitad en el concentrado más limpio y la mitad en el residuo más grueso, de manera que ambos de estos productos se podían tratar provechosamente para recuperación de plata. Sin embargo, como se muestra por los datos de distribución, casi el 90% del plomo se recuperó en el concentrado más grueso, y aproximadamente el 75% del cinc y una cantidad significativa de cobre aparecieron en la solución madre. En un tratamiento más largo del concentrado de alimentación en el recipiente de reacción, preferiblemente a una temperatura mayor que 90°C, la recuperación de cinc y cobre en la solución madre se podía perfeccionar, y se podía reducir la pérdida de plomo en el concentrado más limpio.

20

25

concentrado que contiene sustancialmente todo el sulfuro de hierro, y para recuperar un residuo que contiene sustancialmente todos los compuestos de plomo oxidados.

5 2a.- Método según la reivindicación 1a, caracterizado porque la temperatura de la suspensión en el recipiente de reacción está comprendida entre 50°C y la temperatura de ebullición a la presión reinante.

10 3a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1a o 2a, caracterizado porque la suspensión en el recipiente de reacción se agita mecánicamente con una energía de al menos 1,8 caballos por metro cúbico.

15 4a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la presión total mantenida en el recipiente de reacción está comprendida entre 0,2 y 0,6 kg/cm² manom.

 5a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el pH de la suspensión en el recipiente de reacción está comprendido entre 9 y 11.

20 6a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se recircula continuamente gas que lleva oxígeno, desde encima de la masa de suspensión en el recipiente de reacción al interior de dicha masa, a una profundidad sustancial por debajo de
25 su superficie.

5

7a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque cualquier cinc presente en el concentrado de mineral se disuelve en la solución amoniacal, y dicha solución, tras separación del residuo insoluble, se trata para recuperación de cinc.

8a.- Método para recuperar plomo de un concentrado de mineral que lleva plomo sulfurado.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, - 2 MAR. 1976

P.A.

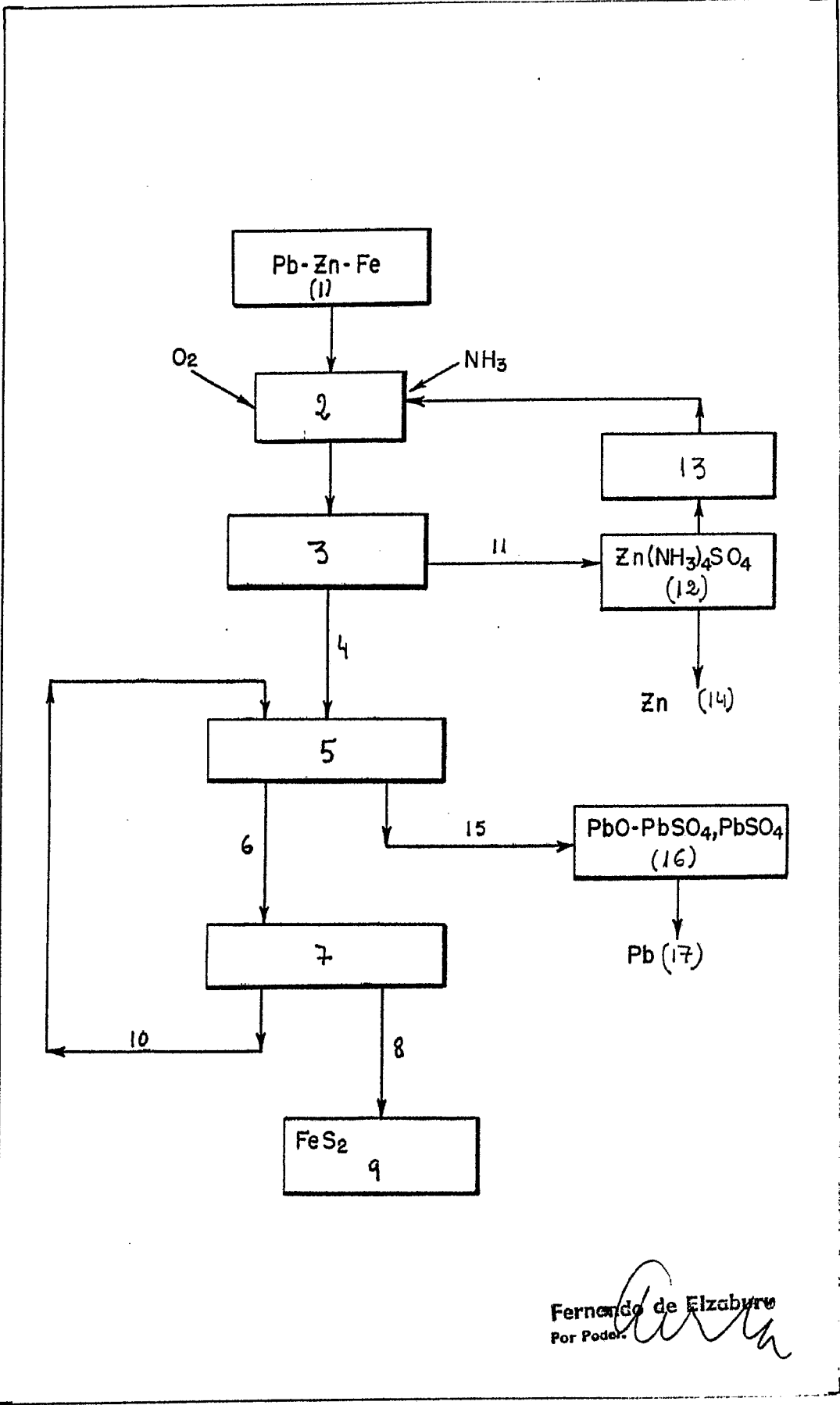
20

Fernando de Eizaburu
Por Poder.

25

SIGNIFICADO DE LAS REFERENCIAS NUMERICAS DE LOS DIBUJOS

- 1 = Alimentación de mineral sulfurado de plomo-cinc-hierro
- 2 = Recipiente de reacción
- 3 = Separación líquido-sólido
- 4 = Sólidos
- 5 = Flotación más grosera
- 6 = Concentrados
- 7 = Flotación más limpia
- 8 = Concentrado
- 9 = Sulfuro ferroso para desecho o tratamiento
- 10 = Residuos
- 11 = Solución
- 12 = Tratamiento de $Zn(NH_3)_4SO_4$
- 13 = Solución amoniacal
- 14 = Cinc metálico
- 15 = Residuos
- 16 = Tratamiento de $PbO-PbSO_4, PbSO_4$
- 17 = Plomo metálico



Fernando de Elizaburu
Por Poder.