



ES 449521 A1
FECHA DE PRESENTACION
27 JUN. 1975

PATENTE DE INVENCION

④ PRIORIDADES		
③① NUMERO	③② FECHA	③③ PAIS
P 25 28 989.8	28.6.75	Alemania
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 22 B	
④④ TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA ENRIQUECER LA PLATA EN RESIDUOS QUE CONTIENEN PLATA Y PLOMO.		
⑦① SOLICITANTE (S)		
DUISBURGER KUPFERHUTTE.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
4100 Duisburg, República Federal Alemana.		
⑦② INVENTOR (ES)		
Norbert L.Piret, Dipl.- Dr.Wilhelm Roeber, Dipl.-Ing.		
⑦③ TITULAR (ES)		
⑦④ REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para enriquecer la plata en lixiviaciones de plomo conteniendo plata y, en caso dado, cobre y zinc, que se obtienen por lixiviación clorídica, por ejemplo, con solución de sal común, con o, en caso dado, sin introducción de cloro, y éste de los residuos y de los polvos volátiles que además de plomo contienen plata y, en caso dado, cobre, zinc y hierro.

En la elaboración químico-húmeda de los concentrados complejos que contienen plomo se obtienen, por regla general, residuos que contienen el plomo como componente principal. En estas sustancias, en las cuales el plomo se presenta frecuentemente como sulfato de plomo, están contenidas en la mayoría de los casos cantidades alternantes de plata, cuya recuperación es una condición previa para la economía de la elaboración de los concentrados complejos. Además de plata pueden estar presentes también cantidades considerables de otros metales no férricos, por ejemplo, cobre y zinc. Los residuos, que aquí entran en consideración, son los residuos de la lixiviación de la elaboración de los concentrados complejos arriba mencionados, por ejemplo, mediante tostación sulfatante, clorante, o tostación muerta, o por lixiviación bajo presión directa con o sin etapa de activación anteconectada.

En la elaboración químico-húmeda de concentrados de zinc por tostación muerta y lixiviación se obtienen como es sabido residuos que, además de zinc como componente principal, contienen cantidades alternantes en plomo y plata, los así llamados residuos ZES (ZES = lodos de electrólisis de zinc).

En los procedimientos más modernos (procedimiento de jarosita o de goetita) se quedan las cantidades principales de plomo y plata en un residuo de lixiviación de sulfato de plomo que contiene plata.

5 Además, en la elaboración pirometalúrgica se presentan polvos volátiles, que frecuentemente contienen plomo y plata. En estos polvos volátiles se encuentra el plomo generalmente como cloruro de plomo.

10 Para la recuperación de la plata y del plomo de los productos previos arriba mencionados y productos similares, que pueden contener de un 2 a 25 % de Pb y 30 - 1000 g/t de Ag y cantidades diferentes en cobre, zinc, cadmio y otros metales acompañantes es conocido lixiviar estos materiales con soluciones de cloruro, preferentemente con solución caliente, ácida de cloruro sódico. Las sales de difícil solubilidad, tales como sulfato de plomo y también
15 cloruro de plomo se disuelven como complejos de cloro. Con contenidos de cloro en la lejía de > 150 g/l se puede alcanzar > 30 g de Pb/l y aproximadamente 2 g Ag/l.

20 Para la oxidación de los contenidos en metales no férricos aún sin oxidar es necesario, como es sabido, elevar el potencial de oxidación, por ejemplo, mediante adición de gas de cloro.

25 En este procedimiento se disuelven también parcial o totalmente los componentes secundarios, tales como cobre, zinc y cadmio. Aquí, sin embargo, las ferritas en caso dado existentes no se disuelven, de manera que de los productos previos con mayores cantidades de cobre y/o zinc ligado como ferrita (por ejemplo, el zinc en ZES) solamente se puede
30 disolver el plomo y la plata con altos rendimientos.

Asimismo es conocido emplear de nuevo la lejía de sal común, una vez precipitados los metales no ferricos disueltos en ella, efectuándose la separación de los metales por enfriamiento de la lejía, por procesos de cementación o por precipitación con compuestos alcalinos o alcalinotérreos, preferentemente con sosa o cal.

En la cementación de la lejía de plomo con hierro se obtiene un plomo de cemento conteniendo plata y, en caso dado, conteniendo cobre, originando, sin embargo, dificultades la tendencia del plomo de cemento a aglutinarse, por ejemplo, al extraerse el cementado de los recipientes de reacción.

En la precipitación del plomo con medios alcalinos, por razones económicas principalmente con cal, se obtiene un cloruro de plomo básico, que asimismo contiene el plomo y cobre precipitados simultáneamente. En igual forma se precipitan también en la precipitación con sosa el plomo, la plata y el cobre conjuntamente como carbonato básico. En la ulterior elaboración de estos productos de precipitación según procedimientos conocidos, por ejemplo, por reducción de fusión a plomo, en caso dado después de una etapa de desclorificación, es necesaria una ulterior refinación para la separación en plomo, plata y cobre, que adicionalmente recarga fuertemente la economía en la obtención de los distintos metales.

El procedimiento de la presente invención para enriquecer la plata en lejías de plomo que contienen plata y, en caso dado, cobre y zinc, que se han obtenido por lixiviación de cloruro caliente, por ejemplo, con solución de sal común, con o, en caso dado, sin introducción de cloro, y és-

to de residuos y polvos volátiles, que además de plomo contienen plata y, en caso dado, cobre, zinc y hierro, no tiene los defectos arriba mencionados y representa, por el contrario un progreso técnico y económico. Se caracteriza porque la plata, en caso dado junto con el cobre, se separa por una precipitación selectiva como sulfuro de los demás metales y a continuación se precipita el plomo según procedimientos conocidos, por ejemplo, como sal básica, mediante agentes precipitadores alcalinos o alcalinotérreos. La precipitación selectiva de la plata y, en caso dado, del cobre se efectúa a una temperatura entre 60 y 100°C, preferentemente entre 70 y 90°C y a un pH de ≤ 2 , y esto con gas sulfhídrico o con sulfuros hidrosolubles, por ejemplo, sulfuro sódico. Mediante la precipitación sulfúrica selectiva se precipita de la lejía de plomo con elevado contenido en plomo y un contenido en plata relativamente reducido la plata en más de un 98 % bajo precipitación simultánea de sólo un $< 1\%$ del plomo disuelto. El cobre que se encuentra en solución se precipita asimismo en más de un 98 % como sulfuro. A un pH \leq de 2 no se precipitan simultáneamente el zinc, el hierro y el cadmio.

Si en la lejía de cloruro sódico está presente, por ejemplo, una proporción entre (Ag + Cu) : Pb = 1 : 70, se logra en el precipitado sulfúrico una proporción de (Ag + Cu) : Pb = 24 : 1, lo que corresponde a un enriquecimiento de los metales valiosos en 1680.

El precipitado sulfúrico rico en plata, obtenido según este procedimiento, se puede seguir elaborando, si está libre de cobre, en forma en sí conocida. Sin embargo, si el precipitado aún contiene cobre, entonces se sigue aumentando el contenido en plata mediante una descuprización

adicional descrita a continuación. Para ello se somete el precipitado de plata-cobre-sulfuro a una lixiviación oxidante con ácido sulfúrico, con lo que el sulfuro de cobre se oxida selectivamente y se disuelve bajo formación de azufre elemental. Cuando en la lejía de cloruro sódico está presente, por ejemplo, una proporción de $\text{Ag} : (\text{Pb} + \text{Cu}) = 1 : 200$, se logra en el residuo del sulfuro de plata una proporción de $\text{Ag} : (\text{Pb} + \text{Cu}) = 7 : 1$, lo que corresponde a un enriquecimiento en plata en 1400.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza con más detalle mediante el siguiente ejemplo, sin que quede limitado al tipo de residuo seleccionado y a los contenidos de lejía de plomo indicados, a las temperaturas seleccionadas y a la clase del agente precipitador sulfúrico.

Ejemplo

Para su elaboración se disponía de una así llamada lejía de plomo, que contenía 20 g de Pb/l , 0,1 g de Ag/l , 0,2 g de Cu/l y 0,5 g de Zn/l así como 260 g de NaCl/l y en la que la proporción en peso $(\text{Ag} + \text{Cu}) : (\text{Pb} + \text{Zn})$ era de 1 : 68.

A 10 l de esta lejía de plomo con un pH de 2 se le agregó lentamente bajo agitación a 75°C una solución al 10 % de sulfuro sódico, manteniéndose el pH constante mediante adición, gota a gota, de ácido clorhídrico. Se agregó tanta solución de sulfuro sódico, de manera que la cantidad de sulfuro sódico, referido al Ag y Cu(II), correspondiese a 1,5 veces el valor de la estequiometría. A continuación se agitó la suspensión durante otros 15 - 30 minutos. Después de separar por filtración y lavar el producto precipitado

efectuándose el lavado primero con solución ácida caliente al 25 % de cloruro sódico, después con agua, se obtuvieron 5,05 g de residuo (seco) con

- 5 19,7 % de Ag correspondiente a >99 %,
38,8 % de Cu correspondiente a 98 % y
2,5 % de Pb correspondiente a < 0,1 % del contenido en le-
jía original.

10 El zinc se encontraba en el precipitado sólo en residuos inferiores a un 0,1 %. En el precipitado ascendió la proporción en peso de los metales valiosos Ag + Cu con respecto al plomo precipitado simultáneamente a $\sim 23,5 : 1$, el factor de enriquecimiento de los metales Ag + Cu, comparado con la precipitación común de plata, plomo, cobre y zinc, ascendió aproximadamente a 1600.

15 Este precipitado se sometió como suspensión acuosa (75 g/l) bajo adición de ácido sulfúrico (50 g/l, correspondiente a una estequiometría de ~ 110 %, referido al Cu) a una lixiviación a 110°C y una presión parcial de oxígeno de 10 atmósferas durante 3 horas.

20 A la suspensión de partida se le agregaron 3 g/l de hierro como sulfato para evitar una oxidación del azufre sulfúrico a sulfato.

25 Después de separar por filtración el residuo contenía la solución más de un 99 % de cobre, mientras el residuo, como componentes principales, sólo contenía aún sulfuro de plata y azufre elemental. En este residuo ascendió la proporción en peso entre la plata y el restante (Cu + Pb) a $6,8 : 1$. Comparado con una precipitación común de la plata, plomo, cobre y zinc de la lejía de plomo, en la que la
30 proporción en peso Ag : (Pb + Cu + Zn) ascendía a $1 : 207$, se

encuentra el factor de enriquecimiento de la plata ahora logrado en 1408.

NOTA .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

10 1.- Procedimiento para enriquecer la plata en residuos que contienen plata y plomo, obtenidos por lixiviación de cloruro caliente, por ejemplo, con solución de sal común, con o, en caso dado, sin introducción de cloro, y ésto de los residuos y polvos volátiles, que además de plomo contienen plata y, en caso dado, cobre, zinc y hierro, caracterizado porque la plata, en caso dado conjuntamente con el cobre, se separan mediante una precipitación selectiva como sulfuro de los demás metales y a continuación se precipita el plomo según procedimientos conocidos, por ejemplo, como sal básica, 15 mediante agentes de precipitación alcalinos o alcalinotérreos. 20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación selectiva de la plata y, en caso dado, del cobre se efectúa a 60-100°C, preferentemente 70-90°C.

25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el precipitado se efectúa a un pH 2 con hidrógeno sulfúrico o sulfuros solubles, por ejemplo, sulfuro sódico.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a

3, caracterizado porque al contener cobre el precipitado sulfúrico éste se trata mediante aplicación de presión por debajo del punto de fusión del azufre elemental mediante ácido sulfúrico bajo una presión parcial de oxígeno más elevada, con lo que el cobre se disuelve selectivamente como sulfato de cobre y el sulfuro de plata se mantiene invariable en el residuo.

5.- Procedimiento para enriquecer la plata en residuos que contienen plata y plomo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 JUN. 1976
DUISBURGER KUPFERHUTTE.

ROWEZ ACEBS Y MUBET
S. C. Firmado: L. Gato Fernández

