

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	<b>451711</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			21.9.76		

P.- 64.028

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
616.982	26.9.75	EE.UU.
688.452	20.5.76	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 22 B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PLOMO METALICO"		
71 SOLICITANTE (S)		
UOP INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Ten UOP Plaza, Algonquin and Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois 60016, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
John Clarke Stauter y Richard Tae-sung-Um		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

En los métodos clásicos de obtención de plomo metálico a partir de concentrados, el procedimiento típico ha consistido en tratar los concentrados de sulfuro de plomo en un horno alto. Sin embargo, el procedimiento pirometalúrgico presenta muchas desventajas e inconvenientes. Entre estas desventajas es una de las principales el hecho de que el proceso dará como resultado ciertos problemas importantes de contaminación tales como la generación de óxido de azufre gaseoso junto con una producción apreciable de humos. La formación de humos lleva consigo posibles compuestos carcinógenos que contendrán plomo, cadmio, etc. Por consiguiente, es necesario proporcionar mé-

5  
  
  
  
  
  
  
10

5 todos mejorados y más seguros para obtener metales tales como el plomo en forma metálica o elemental por métodos que no contribuyan a la contaminación del aire o que sean de operación más segura. Las técnicas de fusión de plomo antes mencionadas consistirán en sinterizar por tostación el concentrado de sulfuro de plomo, con lo cual una porción principal del azufre se separará, seguida por fusión en un horno alto para obtener el plomo metálico.

10 En un esfuerzo para aliviar el problema de la contaminación, es necesario desarrollar procedimientos nuevos para obtención de plomo que sean competitivos como alternativa a las prácticas de fusión convencionales. Los trabajos anteriores en el campo hidrometalúrgico dieron como resultado el desarrollo de una vía de procedimiento no acuosa por la cual los concentrados de sulfuro 15 de plomo se someten a cloración a temperaturas superiores a 300°C para producir cloruro de plomo y azufre volatilizado. Sin embargo, la cloración a estas temperaturas elevadas favorecerá la formación de cloruros volátiles de 20 elementos contaminantes tales como hierro, magnesio, aluminio, silicio y zinc, así como azufre elemental, los cuales pueden estar presentes en el concentrado de sulfuro de plomo. Otros procedimientos hidrometalúrgicos que se han desarrollado incluyen el uso de sulfato férrico como agente de lixiviación. En este método, el sulfuro de plomo se 25

sulfata para formar sulfato de plomo. Esta etapa va seguida luego por carbonatación del sulfato de plomo para formar carbonato de plomo y después de ello el carbonato de plomo se somete a disolución en ácido hidrofluosilícico para su electrolisis a plomo metálico. Otro método hidrometalúrgico adicional que se ha desarrollado para la recuperación del plomo está basado en el uso de un medio de cloruro férrico ácido. Este método implica una etapa de lixiviación por la cual el sulfuro de plomo se convierte en cloruro de plomo y después de ello se somete a etapas de solubilización, cristalización y electrolisis.

Como se indicará más adelante en esta memoria con mayor detalle, se ha descubierto ahora que puede producirse plomo metálico de una manera relativamente sencilla y económica por una serie de etapas, de las cuales la primera consiste en halogenar el sulfuro de plomo a una temperatura relativamente baja en contraste con los métodos de la técnica anterior que han llevado consigo la cloración a temperaturas relativamente altas con la formación consiguiente de compuestos indeseables.

Esta invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de plomo metálico. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento mejorado para obtener plomo metálico a partir de concentrados de sulfuro de plomo por el cual se minimizan

las reacciones secundarias indeseables, siendo recuperado el haluro de plomo que se produce durante la reacción en una forma más pura que la que ha podido alcanzarse hasta ahora, dando como resultado la última etapa la recuperación de plomo metálico en un estado relativamente más puro.

Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de plomo metálico.

Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un procedimiento hidrometalúrgico para la producción de plomo metálico a partir de concentrados de sulfuro de plomo.

En uno de sus aspectos, una realización de esta invención se encuentra en un procedimiento para la producción de plomo metálico que comprende las etapas de: (1) halogenar el sulfuro de plomo con cloro, bromo o flúor gaseoso a una temperatura comprendida entre 90 y 120°C, (2) lixiviar la mezcla tratada con sulmuera, (3) filtrar la solución resultante para separar el azufre elemental, el residuo y el haluro de plomo soluble, (4) cristalizar dicho haluro de plomo, y (5) recuperar el plomo metálico por electrolisis.

Una realización específica de esta invención se encuentra en un procedimiento para la producción de plomo

metálico que comprende las etapas de someter a cloración el sulfuro de plomo por tratamiento con cloro gaseoso a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente 90º a aproximadamente 120ºC, 5  
lixiviar la mezcla tratada a una temperatura comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 80º a aproximadamente 120ºC con una solución de cloruro sódico, filtrar la mezcla lixiviada a una temperatura comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 10  
80º a aproximadamente 120ºC, cristalizar el cloruro de plomo soluble y recuperar el plomo metálico sometiendo el cloruro de plomo cristalizado a una electrolisis de sales fundidas.

Otros objetos y realizaciones se encontrarán en la descripción adicional detallada que sigue de la presente invención. 15

Como se ha indicado anteriormente en esta memoria, la presente invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para la producción de plomo metálico. El material de alimentación que se utiliza comprenderá, 20  
o bien concentrados de flotación o minerales de alimentación brutos que son naturalmente ricos en sulfuro de plomo, aun cuando se considera que una parte del plomo puede estar presente en la forma de carbonato de plomo u óxido de plomo. En contraste con los métodos de la técnica ante- 25

rior, la presente invención utiliza una halogenación del sulfuro de plomo a temperaturas relativamente bajas que van desde aproximadamente 90° a aproximadamente 120°C. Estos métodos de la técnica anterior tales como el tratamiento del sulfuro de plomo con un gran exceso de cloruro férrico, darán azufre elemental y dejarán un exceso de cloruro férrico que es de naturaleza más corrosiva, requiriendo así el empleo de equipo más costoso y que además no es tan selectivo en lo que respecta a la cloración del plomo exclusivamente, pasando en solución más metales como impurezas que aparecerán en la etapa de filtración junto con el cloruro de plomo soluble. La halogenación del sulfuro de plomo se efectúa en este intervalo de temperatura por tratamiento de dicho sulfuro de plomo con un compuesto halogenante tal como cloro, bromo, flúor, etc. La halogenación del sulfuro de plomo con el halógeno gaseoso antes mencionado da como resultado la formación de un haluro de plomo tal como cloruro de plomo, bromuro de plomo o fluoruro de plomo, con la formación consiguiente de azufre elemental. Después de ello, la mezcla resultante se lixivia por adición de una solución de salmuera a una temperatura elevada, usualmente en el intervalo comprendido entre aproximadamente 80° y aproximadamente 120°C, comprendiendo usualmente dicha solución de salmuera una solución acuosa de cloruro sódico

que contiene desde aproximadamente 20 a aproximadamente 35% en peso de cloruro sódico. La lixiviación de la mezcla se efectúa durante un período de tiempo que puede estar comprendido entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 2 horas o más de duración, siendo el tiempo de permanencia tal que sea suficiente para disolver el haluro de plomo.

Una vez completada la etapa de lixiviación, se filtra la solución mientras que se mantiene la temperatura de la solución en un intervalo elevado comprendido entre aproximadamente 80° y 120°C, con lo cual el haluro de plomo se mantiene en una forma soluble. El filtrado que contiene el haluro de plomo soluble se pasa luego a una zona de cristalización en la que el haluro de plomo soluble se cristaliza debido a un descenso de temperatura, manteniéndose la temperatura de la zona de cristalización en el valor de la temperatura ambiente (20-25°C) o más baja, si así se desea, por medios de refrigeración externos.

El haluro de plomo así cristalizado se recupera luego y, en la realización preferida de la invención, se seca para eliminar cualquier traza de agua que pueda estar presente todavía, efectuándose el secado, si se desea, introduciendo el haluro de plomo en una estufa y sometiendo el haluro de plomo a una temperatura de aproxima-

damente 100°C en una atmósfera de aire durante un período de tiempo comprendido entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 4 horas o más, siendo la duración del período de secado la que sea suficiente para eliminar totalmente las trazas de agua. A continuación del secado del haluro de plomo, se dispone éste luego en un aparato apropiado y se somete a una temperatura suficiente para fundir dicho haluro hasta que éste adquiere una forma fundida. La temperatura puede variar desde aproximadamente 380°C, que es suficiente para fundir el bromuro de plomo, hasta aproximadamente 875°C, que es suficiente para fundir el fluoruro de plomo. El haluro de plomo en forma fundida se mezcla luego con una sal de un metal seleccionado de entre el grupo constituido por metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Ejemplos de estas sales de metales de los Grupos IA y IIA de la Tabla Periódica incluirán cloruro de litio, cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de rubidio, cloruro de cesio, cloruro de berilio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario, bromuro de litio, bromuro sódico, bromuro potásico, bromuro de rubidio, bromuro de cesio, bromuro de berilio, bromuro de magnesio, bromuro de calcio, bromuro de estroncio, bromuro de bario, fluoruro de litio, fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro de rubidio, fluoruro de cesio, fluoruro de berilio, fluoruro de magnesio, fluoruro de cal-

cio, fluoruro de estroncio, fluoruro de bario, etc., en un baño de sales fundidas. En la realización preferida, la sal de un metal de los Grupos IA ó IIA de la Tabla Periódica será comparable en el contenido de haluro al haluro de plomo que ha de sufrir la electrolisis; esto es, que si el haluro de plomo es cloruro de plomo, la sal sólida comprenderá un cloruro tal como cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de litio, cloruro de calcio, etc. Se considera también dentro del alcance de esta invención que el haluro de plomo sufrirá la electrolisis en presencia de una mezcla de al menos dos sales de los metales de los Grupos IA y IIA de la Tabla Periódica, comprendiendo ejemplos de estas mezclas una mezcla cloruro sódico-cloruro de litio, una mezcla cloruro potásico-cloruro de litio, una mezcla cloruro de mangesio-cloruro de calcio, una mezcla bromuro de litio-bromuro potásico, etc. En el baño de sales fundidas, la mezcla de sales se someterá a electrolisis utilizando un voltaje suficiente para efectuar dicha electrolisis con lo que se depositará plomo metálico como un líquido que puede separarse de la sal fundida. El plomo se puede separar continuamente o por cargas.

La presente invención se ilustrará adicionalmente con referencia al dibujo que se adjunta, que ilustra un diagrama de procesos simplificado del presente pro-

ceso.

Diversas válvulas, refrigerantes, condensadores, bombas, controladores, etc., se han eliminado por no ser esenciales para la completa comprensión de la presente invención. La ilustración de éstos, así como de otros aparatos esenciales, resultará obvia cuando se describa el dibujo.

Haciendo ahora referencia al dibujo, un material de carga de concentrados que contiene plomo tales como los derivados de minerales de galena, etc., se introduce a través de la tubería 1 en una zona de halogenación 2. Un agente de halogenación tal como cloro gaseoso, flúor gaseoso, bromo, etc., se carga por la tubería 3 hasta que se conseguido una conversión del sulfuro de plomo. En la zona de halogenación 2, el material de carga que comprende sulfuro de plomo se somete a halogenación a una temperatura comprendida dentro del intervalo indicado anteriormente, esto es, desde aproximadamente 90° hasta aproximadamente 120°C, durante un tiempo suficiente para asegurar la conversión del sulfuro de plomo en el haluro de plomo deseado. El tratamiento del sulfuro de plomo con el agente de halogenación se realiza de una manera tal como agitación, mezclado, sacudidas, etc., con lo que la totalidad del sulfuro de plomo se pone en contacto con el agente de halogenación. La mezcla

de azufre elemental y haluro de plomo se pasa luego a través de la tubería 4 a una zona de lixiviación 5 en la que el producto se trata con una solución acuosa de salmuera que contiene desde aproximadamente 20% a aproximadamente 35% en peso de cloruro sódico. La etapa de lixiviación se efectúa también a temperaturas elevadas comprendidas en un intervalo que va desde aproximadamente 80° hasta aproximadamente 120°C. Después del contacto con la solución de lixiviación, la mezcla se hace pasar por la tubería 6 a la zona de separación 7 en la que la solución del haluro de plomo soluble se separa del azufre elemental. La separación de la solución del haluro de plomo soluble y el azufre sólido así como de cualesquiera otras impurezas metálicas que puedan estar presentes en la reacción puede efectuarse por filtración o por flotación y sedimentación, en cuyo caso, después de dejar que el residuo sólido que contiene azufre elemental se sedimente, el líquido se separa por medios convencionales tales como decantación, etc. En una realización de la invención, el azufre sólido y el residuo se retiran por la tubería 8 a una zona de recuperación 9 en la que el residuo que contiene ganga, sulfuros sin reaccionar de los metales que constituyen las impurezas tales como sulfuro de zinc, sulfuro de cobre, sulfuro de plata y sulfuro de hierro así como azufre elemental, se somete a un tratamiento de re-

cuperación y se retira por la tubería 21. El azufre elemental puede recuperarse por cualquier método conocido en la técnica. Un ejemplo de un método de recuperación comprende un método de flotación con espuma en el que  
5 preferentemente se hace flotar el azufre. Una etapa de lavado para liberar más completamente el azufre del resto del residuo puede llevarse a cabo también en presencia de un activador de flotación tal como compuestos orgánicos fácilmente asequibles que incluyen queroseno,  
10 etc. El material tratado se transfiere luego a una célula de flotación, se añade un agente espumante, se inicia la aireación y se retira de la célula la espuma cargada de azufre. Como método alternativo, el residuo puede tratarse también con sulfuro amónico acuoso, en cuyo caso  
15 el polisulfuro amónico que se forma permite la recuperación del azufre elemental en una forma cristalina. De modo análogo, las impurezas presentes en el concentrado de sulfuro de plomo pueden recuperarse también por medios convencionales que incluirán la cianuración del residuo  
20 en una operación de lixiviación para recuperar la plata u otros metales preciosos.

La solución de haluro de plomo soluble se recupera de la zona de separación 7 por la tubería 10 y pasa a un cristalizador 11. Dado que la temperatura es un  
25 factor importante en la solubilidad del haluro de plomo,

la solución de haluro de plomo soluble se mantiene a una temperatura elevada, preferiblemente en un intervalo comprendido entre aproximadamente 100° y aproximadamente 105°C hasta que se hace pasar a un cristallizador 11, manteniéndose el cristallizador a la temperatura ambiente (20-25°C) o inferior. Al enfriar, precipitará el haluro de plomo en forma de cristales. Después de la cristalización del haluro de plomo, la solución se retira del cristallizador 11 por la tubería 12, siendo conducida a una zona de separación 13 en la que los cristales de haluro de plomo se separan de la solución de lixiviación gastada. La solución de lixiviación gastada puede recircularse luego por la tubería 14 a la zona de lixiviación 5 para su utilización posterior en ella. Después de la separación de los cristales de haluro de plomo de la solución de lixiviación gastada, se hacen pasar los cristales por la tubería 15 a una etapa de secado tal como una estufa 16 en la que todas las trazas de agua se eliminan por calentamiento a una temperatura elevada durante un período de tiempo predeterminado. Los cristales de haluro de plomo secos se retiran luego de la zona de secado 16 por la tubería 17 y se hacen pasar a un baño de sales fundidas 18 en el que los cristales de haluro de plomo se someten a electrolisis en presencia de una sal del tipo que se ha indicado anteriormente

en esta memoria. Efectuando la electrolisis a una temperatura suficientemente elevada para mantener las condiciones de fusión, es posible separar y recuperar el plomo metálico por la tubería 19 de la zona de electrolisis  
5 18 mientras que las moléculas de halógeno se recirculan por la tubería 20 a la zona de halogenación 2. Utilizando un tal sistema de flujo es posible, después de alcanzar la cantidad estequiométrica de halógeno necesaria para reaccionar con el sulfuro de plomo, reutilizar el halógeno  
10 en un sistema de recirculación o cerrado, con lo que se evita la necesidad de la adición de halógeno en cualesquiera cantidades grandes. Esta inexistencia de adición de halógeno contribuirá al menor coste del proceso global para la obtención de plomo metálico a partir de materiales de  
15 alimentación de sulfuro de plomo.

Si bien la exposición que antecede ha sido una descripción del método continuo de operación del procedimiento de la presente invención, se considera también que la recuperación del plomo metálico a partir de una fuente  
20 de sulfuro de plomo puede también efectuarse en una operación de tipo por cargas. Cuando se utiliza este tipo de operación, una cantidad del material de carga se pone en un aparato apropiado que se somete después a la acción de un agente de halogenación. Puesto que la halogenación del  
25 sulfuro de plomo es de naturaleza exotérmica, el calor de

reacción que se desprende se controlará dentro del intervalo de operación deseado que se ha indicado anteriormente, aunque se considera que pueden proveerse medios de calentamiento o enfriamiento para estabilizar la temperatura de la reacción. Una vez completada la conversión del sulfuro de plomo en el haluro deseado, el producto halogenado se disuelve luego por adición de una solución de salmuera. Después de agitar la solución durante un período de tiempo predeterminado suficiente para disolver el haluro de plomo, efectuándose también dicho tratamiento con la solución de salmuera a una temperatura elevada comprendida en el intervalo de 80° a 120°C, el haluro de plomo soluble se recupera por medios convencionales tales como filtración, decantación, etc. Después de dejar que la solución vuelva a la temperatura ambiente o más baja, el haluro de plomo se separará por cristalización y, una vez completada la cristalización, se retira la solución de salmuera de un modo similar al indicado anteriormente en esta memoria. Los cristales de haluro de plomo recuperados se secan luego y se someten a electrolisis de sales fundidas con lo que puede recuperarse de ellas el plomo metálico deseado.

Preferiblemente, se utilizan dos etapas más en el presente procedimiento, a saber, secado del sulfuro de plomo antes de la halogenación, y lavado con agua de la mez

cla halogenada antes de la lixiviación con salmuera. Estas dos etapas adicionales se requieren sólo cuando se desea un producto de plomo muy puro.

5 La temperatura de secado preferida es de 100° a 150°C, durante un período de tiempo suficiente para reducir el contenido de agua de la alimentación a un valor de 2% o menor, antes de someter la alimentación a la halogenación.

10 La mezcla halogenada se somete a un lavado con agua para eliminar las impurezas tales como los haluros metálicos solubles antes de someter la mezcla a una operación de lixiviación con salmuera. El lavado con agua de la mezcla halogenada eliminará cloruros metálicos solubles tales como cloruro férrico, cloruro de cobre, cloruro de zinc, cloruro de cadmio, etc., con lo que el plomo que se recupere eventualmente se encontrará en una forma más pura que el que se ha obtenido hasta ahora. El lavado con agua de la mezcla halogenada puede efectuarse en un intervalo de temperaturas relativamente amplio tal como desde 5° a 95°C, variando la cantidad de agua que se utiliza para la etapa de lavado de acuerdo con la cantidad de mezcla halogenada. El agua de lavado se separa luego de la mezcla halogenada sólida y se carga a una etapa de tratamiento, con lo que dicha agua de lavado puede tratarse para su descarga o puede, si así se desea, tratarse

15

20

25

para recuperación de las impurezas metálicas que se han eliminado y separado de la mezcla halogenada que contiene el plomo. Los sólidos se lixivian luego por adición de una solución de salmuera a una temperatura elevada  
5 comprendida usualmente en el intervalo de aproximadamente 80° a aproximadamente 120°C, comprendiendo usualmente dicha solución de salmuera una solución acuosa de cloruro  
10 sódico que contiene desde aproximadamente 20 a aproximadamente 35% en peso de cloruro sódico. Durante la etapa de lixiviación con salmuera, el pH de la solución se mantiene en el intervalo que va desde 4 a 8 por adición de  
15 solución ácida o alcalina tal como los hidróxidos del Grupo IA de la Tabla Periódica con inclusión de hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, del Grupo IIA como los óxidos de calcio o de magnesio, o ácidos halogenados tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, etc. Controlando el pH de la solución de lixivación de salmuera en el intervalo indicado, otras impurezas metálicas que estén presentes en la solución tales como  
20 cobre, plata, zinc, cadmio, antimonio y posiblemente hierro junto con algo de sulfuros sin reaccionar reprecipitarán de la solución bien sea por hidrólisis o por reacción para formar sulfuros insolubles en las condiciones de la solución. La lixiviación de la mezcla se efectúa durante  
25 un período de tiempo que puede estar comprendido entre 0,25

y 2 horas o más de duración, siendo el tiempo de permanencia el suficiente para disolver el haluro de plomo.

Una vez completada la etapa de lixiviación, se filtra la solución, se pasa el filtrado a una zona de cristalización, y se recupera finalmente el plomo por electrolisis como se ha descrito previamente.

#### EJEMPLO I

En este ejemplo, se pusieron 300 gramos de sulfuro de plomo en un matraz provisto de medios para permitir una rotación constante del reactor. A continuación, se introdujo cloro gaseoso en el reactor a medida que fue necesario, lo que venía dictado por la reacción de cloración. La temperatura del reactor se mantuvo en un intervalo de 95° a 100°C controlando para ello la entrada de cloro gaseoso y proporcionando asimismo calor procedente de una fuente consistente en una lámpara calorífica externa. Se dejó que transcurriese la reacción durante un período de 2 horas, al final de cuyo tiempo se recuperó el producto de cloración, encontrándose que éste tenía un peso de 360 gramos. El porcentaje de conversión en cloruro de plomo era 96,0%.

Después de esto, el producto de cloración constituido por cloruro de plomo se disolvió en una solución de salmuera compuesta de cloruro sódico y agua, efectuándose la disolución del producto mientras que se mantenía

la temperatura de la solución en un valor de 105°C. La  
suspensión resultante se agitó durante un período de  
0,5 horas y se filtró a una temperatura de 105°C. El  
filtrado que contenía el cloruro de plomo soluble se  
5 pasó a un cristalizador que se mantenía a la temperatu-  
ra ambiente. La caída de temperatura en el cristalizador  
permitió que el cloruro de plomo reprecipitase en una  
forma que se hallaba en un estado de pureza suficiente  
para permitir subsiguientemente el secado, la fusión a  
10 una temperatura de 550°C y el mezclado del cloruro de plo-  
mo fundido con cloruro sódico seguido por electrolisis.  
La electrolisis de las sales fundidas se efectuó a una  
temperatura de 550°C empleando un voltaje de 2,4 voltios,  
cayendo el plomo metálico deseado al fondo de la célula y  
15 siendo recuperado por vaciado del aparato de electrolisis.

#### EJEMPLO II

De una manera similar a la indicada en el ejem-  
plo anterior, se introducen 300 gramos de alimentación de  
sulfuro de plomo en un matraz provisto de medios de rota-  
20 ción y medios de calentamiento. Se introduce también en  
el reactor un agente de cloración que comprende flúor ga-  
seoso a medida que es necesario, haciéndose girar el reac-  
tor con objeto de asegurar que todas las porciones de la  
alimentación se ponen en contacto con el flúor. La tempe-  
25 ratura del reactor se mantiene a aproximadamente 110°C

utilizando los medios de calentamiento para iniciar la calefacción, después de lo cual la naturaleza exotérmica de la reacción será suficiente para permitir el mantenimiento de la temperatura en este nivel. Se deja transcurrir la reacción durante un período de 2 horas, al final de cuyo tiempo se interrumpe la entrada de flúor gaseoso y se recupera el producto fluorado.

Después de ello, el producto de fluoruro de plomo se disuelve en una cantidad suficiente de una solución de salmuera de fluoruro sódico al 25%. La disolución del fluoruro sódico en la solución de salmuera se efectúa a una temperatura de 110°C con agitación durante un período de 0,5 horas. Al final de las 0,5 horas, se filtra la solución mientras que se mantiene una temperatura de 100°C. Se pasa luego el filtrado a un cristalizador que se mantiene a la temperatura ambiente, dando la caída de temperatura como resultado la precipitación de cristales de fluoruro de plomo. Se filtran los cristales de fluoruro de plomo para separar la solución de salmuera, y luego, después de secarlos en una estufa a 100°C durante un período de 1 hora, se mezclan con una sal consistente en fluoruro de calcio. Las sales fundidas se introducen luego en una célula electrolítica y se someten a electrolisis, con lo que el plomo pasará a un estado fundido y se recuperará de aquéllas.

### EJEMPLO III

En este ejemplo, 300 cm<sup>3</sup> de un concentrado de sulfuro de plomo se introducen en un aparato similar al indicado en los ejemplos anteriores. El reactor se calienta a una temperatura de 110°C y se somete a bromación en presencia de bromo gaseoso que se prepara por calentamiento de bromo a una temperatura elevada por encima del punto de ebullición del mismo, haciéndose pasar dicho bromo gaseoso al interior del reactor. El reactor se hace girar continuamente con objeto de asegurar el mezclado completo del sulfuro de plomo con el bromo gaseoso durante un periodo de 2 horas. Finalizado este tiempo, se recupera el producto bromado y se lixivia en una solución de salmuera similar a la indicada en los ejemplos anteriores. Después de la lixiviación y separación del azufre elemental, del residuo y del bromuro de plomo soluble por filtración, el filtrado se pasa a un cristalizador que se mantiene a la temperatura ambiente. La caída de temperatura dará como resultado la precipitación de cristales de bromuro de plomo. Estos cristales se separan de la solución de salmuera por filtración, se secan y se funden con bromuro sódico. La mezcla fundida de bromuro sódico y bromuro de plomo, en estado de fusión, se somete luego a electrolisis a un voltaje de 2,4 voltios mientras que se mantiene la temperatura de la célula a 550°C. El plomo fundido se recupera por

vaciado de dicha célula, enviándolo al almacenamiento.

EJEMPLO IV

5 Este ejemplo ilustrará la ventaja de utilizar la temperatura relativamente baja de 90° a 120°C para halogenar el sulfuro de plomo. Utilizando esta temperatura baja es posible halogenar selectivamente el sulfuro de plomo dejando los sulfuros de otros metales relativamente sin reaccionar.

10 Para ilustrar la selectividad de la cloración de un mineral de sulfuro de plomo que contiene otros metales como impurezas del mismo, una materia prima que contenía plomo constituida por una mezcla de sulfuro de plomo, sulfuro de cobre, sulfuro de hierro y sulfuro de zinc se sometió a cloración a una temperatura de 100°C.

15 La cloración se efectuó haciendo pasar una mezcla de cloro gaseoso y aire sobre la mezcla de sulfuros metálicos a un caudal de 100 cm<sup>3</sup>/min de cloro y 800 cm<sup>3</sup>/min de aire. Una vez completada la etapa de cloración, se analizó el

20 producto de acuerdo con los principios de la absorción atómica. Los resultados de este análisis se indican en la Tabla I a continuación:

TABLA I

<u>Sulfuro</u>	<u>% de Conversión en Cloruro</u>
Plomo	90,4
25 Cobre	23,7
Hierro	12,7
Zinc	5,0

En contraste con esto, fuentes de materias primas que contienen metales tales como aquellos minerales del tipo que se indica más adelante en esta memoria que contienen sulfuro de zinc, sulfuro ferroso, sulfuro de cobre-hierro y sulfuro de hierro-arsénico que se someten a cloración a temperaturas más altas exhibirán una conversión mayor en el cloruro. Esta mayor cloración de los diversos metales con selectividad correspondientemente menor se muestran en la Tabla II siguiente, en la que los datos se presentaron en las publicaciones del Bureau of Mines de los EE.UU., siendo la primera RI-5894 titulada Chloridizing the Sulfides of Lead, Zinc and Copper, y la segunda RI-6052, titulada Chloridization of Certain Mineral Sulfides.

TABLA II

	<u>Temp. (°C)</u>	<u>% de Cloración</u>
A. Esfalerita (ZnS)	124	11
	250	20
	400	34
	500	42
	600	100
B. Pirita (FeS <sub>2</sub> )	100	12
	150	21
	200	72
	250	96
	300	100

TABLA II (Continuación)

		<u>Temp. (°C)</u>	<u>% de Cloración</u>
5	C. Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> )	100	7
		200	82
		300	100
10	D. Arsenopirita (FeAs S)	150	0
		200	40
		250	66
		300	90
		400	100
15	Es evidente, por una comparación de la Tabla I y la Tabla II, que cuando fuentes que contienen metales en las que el metal está presente en la forma de un sulfuro se someten a una etapa de cloración a temperaturas mayores de 120°C, se producirá una conversión no selectiva de todas las cantidades valiosas de metales en los cloruros correspondientes. Por ejemplo, si fuera preciso utilizar un proceso para convertir los diversos sulfuros metálicos en los cloruros correspondientes de acuerdo con las enseñanzas de la Patente de los EE.UU. 442.016, se requeriría una temperatura mayor que 300°C para activar tal proceso. La utilización de una tal temperatura como 300°C daría como resultado una cloración completa del sulfuro de hierro y del sulfuro de cobre, así como un 90% de conversión del arsénico y una conversión mayor que 20% del zinc en los cloruros correspondientes.		
20			
25			

De acuerdo con ello, se afirma que por utilización de una temperatura relativamente baja como la indicada en el proceso de la presente invención, esto es, de 90° a 120°C, en la cloración de una mezcla de sulfuros metálicos mientras que se emplea cloro gaseoso como agente de cloración, es posible clorar selectivamente el sulfuro de plomo a cloruro de plomo mientras que se dejan los otros sulfuros metálicos relativamente inafectados y se facilita así la separación del cloruro de plomo deseado de las impurezas en etapas subsiguientes. Esta peculiaridad de la invención consistente en temperatura baja y cloración selectiva no ha sido descrita en la técnica anterior.

#### EJEMPLO V

En este ejemplo, 500 gramos de alimentación de sulfuro de plomo se pusieron en una estufa que se calentó después a una temperatura de 110°C durante un período de 3 horas. A continuación de dicho período, la alimentación se introdujo en un matraz provisto de medios de rotación, medios de entrada de gas y medios de calentamiento que comprendían una lámpara calorífica ajustable. Los medios de rotación proporcionaban una rotación constante del reactor para la agitación de la alimentación, mientras que la lámpara calorífica podía ajustarse para proporcionar una temperatura constante de reacción. Siguiendo a lo anterior, se

introdujo cloro gaseoso en el reactor a medida que fue necesario, lo que venía dictado por la reacción de cloración. La temperatura del reactor se mantuvo en un intervalo comprendido entre aproximadamente 90° y 95°C controlando la entrada de cloro gaseoso así como proporcionando calor procedente de la fuente de lámpara calorífica externa. La reacción continuó para transcurrir durante un período de 3 horas, hasta que se alcanzó una conversión del 94,9% en cloruro de plomo. Después de ello, el concentrado se dividió en tres secciones. La primera sección se lixivió con salmuera sin lavar previamente con agua el sulfuro de plomo clorado. La segunda sección se lavó con agua, empleando 400 cm<sup>3</sup> de agua a una temperatura de 25°C durante un período de 30 minutos, después de lo cual la mezcla sólida de reacción se separó del agua. Se analizó el agua y se encontró que contenía elementos traza en las cantidades siguientes:

TABLA III

	<u>Elemento traza</u>	<u>Lavado con agua a 25°C; partes por millón</u>
20	Fe	1000
	Ni	No detectado
	Ca	10
	Mg	42
	Cu	400
	Mn	180
	Zn	1700
	Na	No detectado
	Al	28
25	Si	No detectado
	Ag	Presente
	Cd	Presente
	Sb	Presente

Los sólidos que comprendían el producto de clo-  
 ración de cloruro de plomo y el azufre elemental así como  
 residuo no disuelto, se disolvieron en una solución de sal-  
 muera constituida por 500 cm<sup>3</sup> de una solución de cloruro  
 5 sódico al 25%. La lixiviación del producto se efectuó a  
 una temperatura de 100°C mientras que se mantenía el pH  
 de la solución en 6. La suspensión resultante se agitó  
 durante un período de 0,5 horas y se filtró mientras que  
 se mantenía la temperatura de la solución en 100°C. La  
 10 filtración de la mezcla se realizó también a esta tempe-  
 ratura, haciéndose pasar el filtrado que contenía el clo-  
 ruro de plomo soluble a un cristalizador que se mantuvo a  
 la temperatura ambiente. Después de la cristalización del  
 cloruro de plomo se separó y analizó una porción de las  
 15 aguas madres, presentándose a continuación los resultados  
 del análisis de los elementos traza.

TABLA IV

	<u>Elemento traza</u>	<u>Lixiviación con salmuera; partes por millón</u>
20	Fe	280
	Ni	No detectado
	Ca	155
	Mg	13
	Cu	11
	Mn	310
	Zn	40
	Na	No detectado
	Al	150
	Si	No detectado
25	Ag	Presente
	Cd	No detectado
	Sb	No detectado

La caída de temperatura en el cristalizador permitió la reprecipitación del cloruro de plomo en una forma que se hallaba en un estado de pureza suficiente para permitir las operaciones subsiguientes de secado, fusión a una temperatura de 550°C y mezclado del cloruro de plomo fundido con cloruro sódico, seguidas por electrolisis. La electrolisis de las sales fundidas se efectuó a una temperatura de 550°C, utilizando un voltaje de 2,4 voltios, cayendo el plomo metálico deseado al fondo de la célula y recuperándose por vaciado del aparato de electrolisis.

La tercera porción del producto de reacción de cloruro de plomo se trató por lavado con agua empleando una cantidad de 400 cm<sup>3</sup> de agua a una temperatura de 80°C. Después de separar el sólido del agua, se analizó esta última con los resultados siguientes:

TABLA V

	<u>Elemento traza</u>	<u>Lavado con agua a 80°C; partes por millón</u>
20	Fe	1700
	Ni	4
	Ca	45
	Mg	93
	Cu	400
	Mn	390
	Zn	2000
	Na	No detectado
	Al	17
	Si	No detectado
25	Ag	Presente
	Cd	Presente
	Sb	Presente

Después de someter el sólido a una lixiviación con salmuera similar a la indicada anteriormente en esta memoria, el análisis de la solución madre exhibió las cantidades siguientes de elementos traza.

5

TABLA VI

<u>Elemento traza</u>	<u>Lixiviación con salmuera; partes por millón</u>
Fe	210
Ni	No detectado
Ca	215
Mg	14
Cu	6
10 Mn	140
Zn	40
Na	No detectado
Al	150
Si	No detectado
Ag	Presente
Cd	No detectado
Sb	No detectado

15

Además de comparar el contenido de metales contaminantes en las aguas de lavado y en el licor de lixiviación con salmuera, se realizó otra comparación en lo referente a la pureza de los cristales de cloruro de plomo que se precipitaron de la etapa de lixiviación con salmuera del proceso. En la Tabla VII siguiente, Columna I, se muestra el análisis de los cristales de cloruro de plomo que se obtuvieron a partir de una lixiviación con salmuera sin lavado previo con agua del sulfuro de plomo clorado antes de la lixiviación. La columna 2 es un análisis de los cristales de cloruro de plomo que se obtuvieron a

25

partir de una etapa de lixiviación con salmuera de un mineral clorado de sulfuro de plomo que se había lavado con agua a una temperatura de 25°C en un punto subsiguiente a la etapa de cloración y antes de la etapa de lixiviación, habiéndose separado el material sólido del líquido de lavado con agua antes de la lixiviación.

TABLA VII

	<u>1</u> ppm *	<u>2</u> ppm *	
10	Fe	0,05	0,024
	Ni	No detectado	No detectado
	Ca	No detectado	No detectado
	Mg	0,11	0,024
	Cu	0,046	<0,01
	Mn	<0,01	<0,01
	Zn	<0,3	No detectado
	Na	<1	<1
	Al	0,09	0,06
15	Si	0,009	0,005
	Ag	Presente	Presente
	Cd	Presente	No detectado
	Sb	Presente	No detectado

\* ppm = partes por millón

Por consiguiente, es claramente evidente a partir de las tablas anteriores que, sometiendo el producto de plomo clorado a un lavado con agua antes de la lixiviación con salmuera del producto, es posible reducir sustancialmente la cantidad de impurezas en forma de elementos traza que están presentes en la alimentación, así como mejorar la pureza del cloruro de plomo que se precipita de la lixiviación con salmuera y permitir así la recuperación

del plomo metálico deseado en una forma sustancialmente más pura.

EJEMPLO VI

5 De una manera similar a la indicada en los ejemplos anteriores, pueden ponerse 500 gramos de alimentación de sulfuro de plomo en una estufa y calentarse a una temperatura de 110°C durante un período de tiempo suficiente para eliminar una porción principal del agua que está presente en la alimentación, siendo la cantidad de agua que queda menor que 2%. Después de ello, la alimentación de sulfuro de plomo puede cargarse a un matraz provisto de medios de calentamiento y medios de rotación. La alimentación puede agitarse continuamente mientras que se introduce flúor gaseoso en el reactor a medida que es necesario. La temperatura del reactor puede mantenerse a aproximadamente 110°C por utilización de los medios de calentamiento para iniciar la subida de la temperatura, a continuación de lo cual la naturaleza exotérmica de la reacción será de un nivel suficiente para permitir el mantenimiento de la temperatura en el nivel deseado. Puede dejarse transcurrir la fluoración de la alimentación de sulfuro de plomo durante un período de 2 horas, al final de cuyo tiempo se puede interrumpir la introducción de flúor gaseoso y puede recuperarse el producto fluorado.

25 Después de ello, el producto de fluoruro de plomo

puede lavarse con agua, empleando 500 cm<sup>3</sup> de ésta, con lo que los fluoruros metálicos solubles se separan del fluoruro de plomo sólido. Después de la separación de sólido y líquido, el producto de fluoruro de plomo sólido puede

5 disolverse en una cantidad suficiente de una solución de salmuera de fluoruro sódico al 25% a una temperatura de 110°C durante un período de 0,5 horas mientras que se mantiene una agitación continua. Durante el tiempo de permanencia de 0,5 horas, el pH de la solución se puede mante-

10 ner en un intervalo comprendido entre aproximadamente 4 y aproximadamente 8 por introducción de una solución de hidróxido sódico, siendo la cantidad de álcali la suficiente para mantener el intervalo de pH deseado. Finalizado el tiempo de permanencia, el producto soluble se filtra a la tempe-

15 ratura elevada de 110°C y el filtrado se pasa a un cristallizador que se mantiene a la temperatura ambiente por medios de enfriamiento externos, dando como resultado la caída de temperatura la precipitación de cristales de fluoruro de plomo. Los cristales de fluoruro de plomo se filtran para

20 separar la solución de salmuera y después de ello, luego de secarlos en una estufa a 110°C durante un período de 1 hora, se mezclan con una sal de fluoruro de calcio. Las sales fundidas se pueden poner luego en una célula de electrolisis y pueden someterse a la electrolisis, con lo que el plomo

25 pasará a un estado fundido y se recuperará de aquéllas.

### EJEMPLO VII

De una manera similar a la indicada anteriormente en esta memoria, 300 cm<sup>3</sup> de un concentrado de sulfuro de plomo pueden ponerse en una estufa y calentarse a una temperatura de 110°C durante un período de tiempo suficiente para eliminar sustancialmente la totalidad del agua que pueda estar presente en el concentrado de sulfuro de plomo. El concentrado se pone luego en un reactor que se calienta a una temperatura de 110°C y se somete a bromación en presencia de bromo gaseoso que puede prepararse por calentamiento de bromo a una temperatura elevada por encima del punto de ebullición del mismo y haciendo pasar dicho bromo gaseoso al interior del reactor. Se hace girar continuamente el reactor con objeto de asegurar un mezclado completo del concentrado de sulfuro de plomo con el bromo gaseoso durante un período de 2 horas. Finalizado este período, se recupera el producto bromado y se lava con agua, empleándose 500 cm<sup>3</sup> de agua a una temperatura de 80°C. Se separa el agua del producto sólido y se hace pasar este último a un aparato de lixiviación con salmuera en el que se pone en contacto con una solución de salmuera similar a la indicada en el Ejemplo I anterior. La lixiviación en la solución de salmuera puede efectuarse a temperaturas elevadas de aproximadamente 110°C, manteniéndose el pH de dicha solución de salmuera en un intervalo comprendido entre

aproximadamente 4 y aproximadamente 8 por medio de la adición de una cantidad suficiente de hidróxido sódico para lograr este fin. Después de la lixiviación, la solución madre de lixiviación se hace pasar a una temperatura elevada a un cristalizador que se mantiene a la temperatura ambiente. La caída de temperatura dará como resultado la precipitación de cristales de bromuro de plomo, separándose dichos cristales de la solución de salmuera por filtración. Después de secar los cristales de bromuro de plomo, pueden fundirse los mismos luego con bromuro sódico, y la mezcla fundida bromuro sódico-bromuro de plomo se puede someter después a electrolisis a un voltaje de 2,4 voltios mientras que se mantiene la temperatura de la célula a 550°C. El plomo fundido se puede recuperar por vaciado de dicha célula y envío del mismo al almacenamiento.

## REIVINDICACIONES

5

1ª.- Un procedimiento para la producción de plomo metálico que comprende las etapas de: (1) halogenar sulfuro de plomo con cloro, bromo o flúor gaseoso a una temperatura comprendida entre 90º y 120ºC, (2) 10 lixiviar la mezcla tratada con salmuera, (3) filtrar la solución resultante para separar el azufre elemental, el residuo y el haluro de plomo soluble, (4) cristalizar dicho haluro de plomo, y (5) recuperar el plomo metálico por electrolisis.

15

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª que comprende las etapas adicionales de secar dicho sulfuro de plomo antes de dicha primera etapa de halogenación, y lavar con agua dicho sulfuro de plomo halogenado antes de dicha segunda etapa de lixiviación con salmuera.

20

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª en el que dicho secado de dicho sulfuro de plomo se efectúa a una temperatura comprendida entre 100º y 150ºC.

25

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª ó 3ª en el que el pH de dicha salmuera se mantiene en un intervalo comprendido entre 4 y 8.

5ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª en el que dicho sulfuro de plomo se somete a cloración por tratamiento con cloro gaseoso.

5 6ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª en el que dicha mezcla tratada se lixivia a una temperatura comprendida en un intervalo de 80º a 120ºC con una solución de cloruro sódico.

10 7ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª en el que dicha filtración se efectúa a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 80º a 120ºC.

15 8ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª en el que dicha electrolisis se efectúa utilizando una mezcla de sales fundidas.

20 9ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª en el que dicha mezcla de sales fundidas se selecciona a partir de una mezcla cloruro sódico-cloruro de plomo, una mezcla cloruro potásico-cloruro de plomo, y una mezcla bromuro sódico-bromuro de plomo.

25 10ª.- El procedimiento que se ha indicado en la reivindicación 9ª en el que dicho cloruro sódico está presente en una cantidad comprendida dentro del intervalo que va desde 20 a 40% en peso de dicha mezcla, y dicho cloruro de plomo está presente en una cantidad comprendida dentro

del intervalo que va desde 80 a 60% en peso de dicha mezcla.

11ª.- Un procedimiento para la producción de plomo metálico.


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

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21.3.1933

P.A.

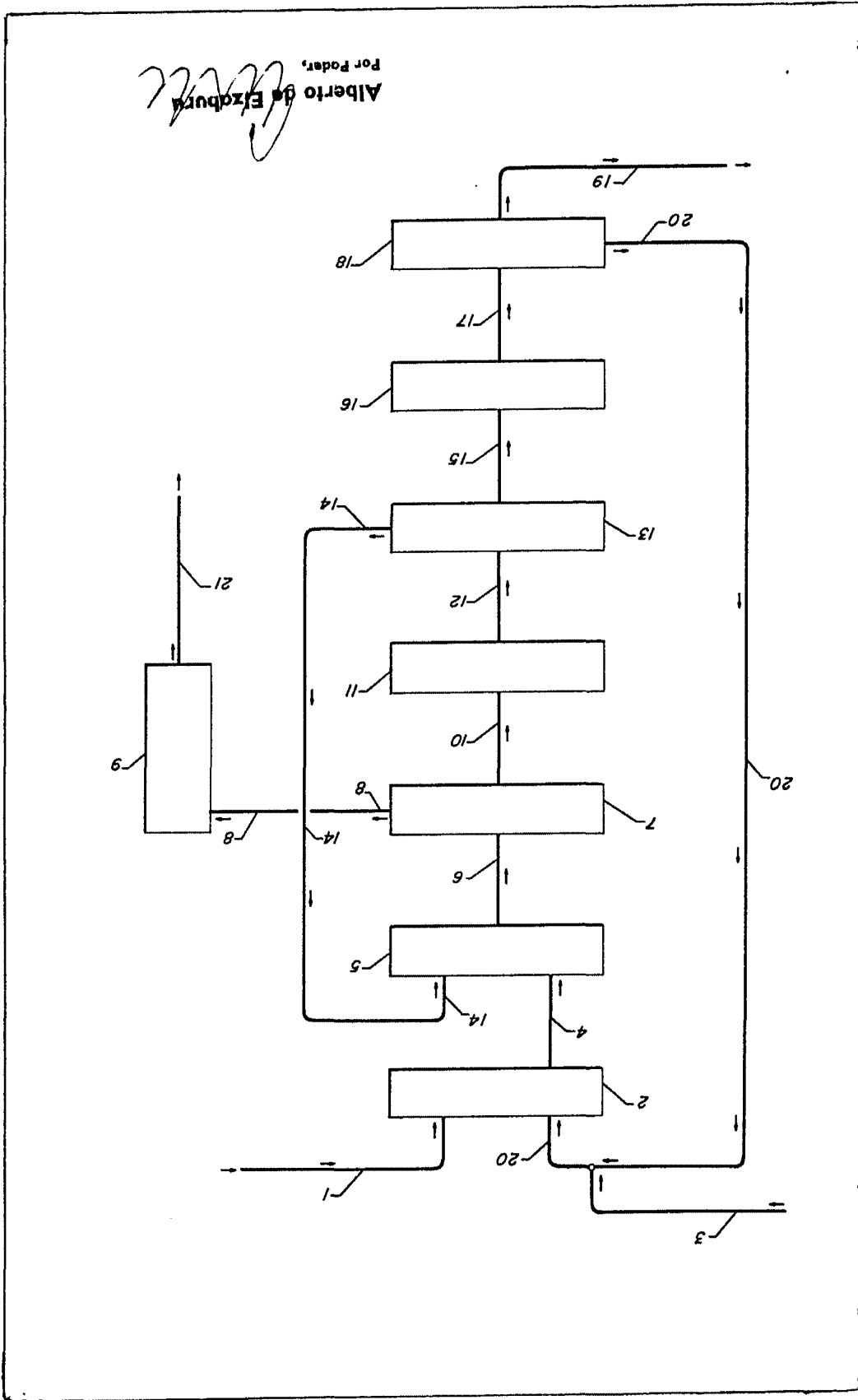
Alberto de Elzaburu  
Por Poder,



IAG/.

- 37 -





Alberto de Elizburu  
 For Podes,