



(19) ES	(11) NUMERO (21) 455.324	(10) A 1
(22) FECHA DE PRESENTACION	25.1.1977	

**PATENTE DE INVENCION**

P.- 64.856  
CMB:G121

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
PC 5043	27-2-76	Australia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO, SIN SINTERIZACION PREVIA, DE RESIDUOS DE PLOMO"

(71) SOLICITANTE (S)
1) MITSUBISHI METAL CORPORATION y 2) ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1) 5-2 Ohtemachi, 1-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japon y 2) 390 Lonsdale Street, Melbourne, Victoria, Australia

(72) INVENTOR (ES)
Takashi Suzuki, Hisashi Uchida, Ian George Matthew y Ralph Watt Pickering

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1           Esta invención se refiere a un procedimiento de  
fusión eléctrica directa de residuos de plomo, que pueden  
contener también plata y/u oro, para producir plomo impuro  
fundido de alta riqueza que contiene las proporciones prin-  
5           cipales del plomo, y de dichos metales preciosos cuando es-  
tán presentes.

          El procedimiento de la presente invención es ade-  
cuado para el tratamiento de residuos de plomo que quedan  
sin disolver una vez que los polvos finos de convertidor u  
10          otros polvos finos, producidos durante la producción pirome-  
talúrgica de cobre, se han lixiviado en ácido sulfúrico di-  
luído.

          La invención es particularmente adecuada para el  
tratamiento de residuos tales como los que quedan sin disol-  
15          verse cuando se someten sólidos que contienen ferritas de  
zinc, cobre y cadmio previamente no disueltas, a un trata-  
miento de lixiviación con ácido sulfúrico caliente, como  
parte del procedimiento de producción de zinc electrolítico.

          Durante esta lixiviación con ácido sulfúrico ca-  
20          liente en el procedimiento de zinc electrolítico, la mayor  
parte de las ferritas de zinc, cobre y cadmio se disuelven,  
mientras que la mayor parte del plomo, la plata y el oro  
quedan sin disolver, y pueden separarse juntamente con cual-  
quier otro sólido precipitado o no disuelto. Estos sólidos  
25          separados se denominan frecuentemente residuos de plomo, o  
residuos de plomo y plata, dependiendo de la proporción de  
plata presente. Por conveniencia, en adelante se denominan  
sencillamente residuos de plomo.

          El plomo, la plata y el oro que están contenidos  
30          en estos residuos de plomo proceden usualmente de los concen-

1 trados de flotación de sulfuro de zinc que se usan como ma-  
terias primas para la producción de zinc electrolítico. Las  
concentraciones de plomo, plata y oro en estos residuos de  
plomo dependen de las cantidades de estos elementos que es-  
5 taban presentes en los concentrados originales de sulfuro de  
zinc que se someten a tratamiento.

La mayor parte del plomo que está contenido en los  
concentrados originales de zinc está usualmente en forma de  
galena, bien en forma de partículas individuales o de cons-  
10 tituyentes de partículas más complejas. En el curso del pro-  
cedimiento normal de producción de zinc electrolítico, los  
concentrados de sulfuro de zinc se someten primero a un pro-  
ceso de tostación, para convertir la mayor parte del sulfu-  
ro de zinc en óxido de zinc, que es fácilmente soluble en  
15 ácido sulfúrico diluído.

Durante el proceso de tostación, los compuestos  
de hierro que están presentes en los concentrados de zinc  
tienden a combinarse con parte del zinc, cobre y cadmio que  
están presentes, para formar ferritas que son relativamente  
20 insolubles en ácido sulfúrico diluído. Como se ha descrito  
antes, estas ferritas se disuelven en gran parte cuando se  
someten al tratamiento de lixiviación con ácido caliente.

Tal tratamiento de lixiviación con ácido sulfúri-  
co caliente está incorporado hoy en la mayor parte de las  
25 instalaciones de zinc electrolítico, como parte del proceso  
de la Jarosita, el proceso de la Goethita, o procesos simi-  
lares que se usan en la industria de zinc electrolítico pa-  
ra recuperar el zinc, el cobre y el cadmio a partir de sus  
ferritas. Véase, por ejemplo, el artículo "Improved leaching  
30 technologies in the electrolytic zinc industry", por A.R.

1 Gordon y R.W. Pickering, publicado en Metallurgical Transactions of AIME, Volumen 6B, marzo 1975, pags. 43-53.

En el curso de las etapas de tostación y lixiviación en los procedimientos para producir zinc electrolítico, los compuestos de plomo que estaban originalmente presentes en los concentrados de zinc se convierten en su mayor parte en sulfato de plomo, aunque pueden formarse o quedar inalteradas pequeñas cantidades de compuestos tales como silicato de plomo o sulfuro de plomo.

10 Como las partículas individuales de los concentrados de flotación de sulfuro de zinc son necesariamente muy pequeñas, los residuos de plomo que se separan después de la lixiviación con ácido caliente tienden también a constar de partículas pequeñas.

15 Los residuos de plomo que se tratan en el procedimiento de esta invención contienen en general menos de 60% de plomo, del que más del 70% está presente en forma de sulfato de plomo.

20 Las concentraciones de plomo, plata y oro en estos residuos de plomo están comprendidas usualmente en los intervalos de

plomo	10 a 60 por ciento
plata	10 a 2000 gramos por tonelada
oro	1 a 100 gramos por tonelada.

25 Si se considera necesario, los residuos de plomo que contienen bajas concentraciones de plomo, plata y oro pueden concentrarse por procedimientos muy conocidos, por ejemplo por flotación por espuma, antes de someterlos al procedimiento de esta invención.

30 Se han tratado pequeñas cantidades de residuos de

1 plomo como una parte minoritaria de los materiales de ali-  
mentación tratados en los hornos de fusión de plomo existen-  
tes en los que se usa sinterización y alto horno.

5 La presente invención proporciona un procedimien-  
to para el tratamiento de residuos de plomo, sin sinteriza-  
ción previa, residuos en los que más del 70% del plomo está  
presente en forma de sulfatos de plomo, que comprende la  
adición de dichos residuos, juntamente con un reductor que  
10 contiene carbono y junto a fundentes que reaccionan dando  
escorias que contienen  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ , directamente a un  
horno eléctrico que trabaja a una temperatura de 1000 a  
1500°C en la capa de escoria, para producir en el horno un  
plomo impuro fundido. Ha de entenderse que la expresión "sul-  
fatos de plomo" incluye el sulfato de plomo y otros compues-  
15 tos que contienen plomo y el ión sulfato, por ejemplo los  
sulfatos básicos de plomo.

El procedimiento de la presente invención propor-  
ciona un método nuevo y elegante de tratamiento de residuos  
de plomo en los que el plomo está presente en concentracio-  
20 nes relativamente bajas, y en su mayoría está presente en  
forma de sulfato de plomo. El procedimiento tiene la ventaja  
de tratar los residuos de plomo sin necesidad de sinteri-  
zación previa, y el procedimiento es esencialmente continuo.  
Los productos principales del procedimiento son un plomo  
25 impuro fundido de alta riqueza que contiene las proporciones  
principales de plomo, plata y oro, y una escoria que contie-  
ne la proporción principal de los demás constituyentes, sal-  
vo el azufre, de los residuos de plomo. Una vez enfriadas,  
estas escorias son muy inertes, y eminentemente adecuadas  
30 para prescindir de ellas de modo aceptable desde el punto de

1 vista ambiental.

Los gases que se desprenden del procedimiento constan esencialmente de óxidos de carbono y óxidos de azufre mezclados con aire. Estos desprendimientos gaseosos pueden  
5 someterse a procedimientos estándares de separación del polvo y humos contenidos o arrastrados, y a procedimientos normales de absorción y tratamiento de los óxidos de azufre.

El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo adecuadamente en un horno eléctrico, con los electrodos parcialmente sumergidos en las fases de escoria. Los  
10 hornos del tipo Héroult son muy adecuados, con tres o más electrodos.

El horno se hace trabajar a una velocidad de alimentación, y con una aportación de energía eléctrica, tales  
15 que la capa de escoria fundida se mantiene a una temperatura de 1000 a 1500 grados centígrados, y preferiblemente en el intervalo de 1100 a 1350 grados centígrados.

Como los residuos de plomo se separan usualmente de los líquidos del proceso por procedimientos estándares  
20 tales como espesamiento, filtración y lavado, tienden a contener más del 15% de humedad. Es recomendable secar los residuos de plomo hasta un contenido de humedad de menos de 10%, y preferiblemente menos de 5%, antes de introducirlos en el horno eléctrico, eliminando así el riesgo de explosiones que aparecerían en caso contrario por desprendimiento  
25 de cantidades excesivas de vapor de agua. Sin embargo, el residuo de plomo no ha de secarse hasta tal punto que surja el problema del desprendimiento de polvo.

La naturaleza y cantidad de los fundentes que hay  
30 que añadir a los residuos de plomo antes de la carga en el

1 horno eléctrico, o durante la misma, se determinan con vistas a obtener una escoria de tal composición que tenga

5 (a) una fluidez que permita velocidades adecuadas de transferencia de masas y de reacción, y permita una velocidad adecuada de sedimentación de la fase de plomo impuro fundido,

10 (b) una conductividad que permita unas velocidades adecuadas de calentamiento cuando la corriente eléctrica pasa entre los electrodos y el plomo impuro fundido a través de la escoria fundida,

(c) un grado bajo de ataque al revestimiento refractario del horno,

15 (d) una eliminación aceptable de plomo y plata hacia la fase de plomo impuro fundido.

20 Las escorias basadas en el sistema  $\text{CaO-FeO-SiO}_2$ , y que contienen también hasta 17,4% de  $\text{ZnO}$  y 12,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , han mostrado unas características adecuadas de trabajo a temperaturas de 1100 a 1380 grados centígrados. Las composiciones de algunas escorias que se usaron durante el desarrollo y comprobación del procedimiento de la invención se enumeran en la Tabla 1 siguiente.

25 Las cantidades de los elementos presentes en la escoria se han expresado, por conveniencia, en forma de sus óxidos, pero ésto no significa que los elementos están presentes necesariamente en forma de óxidos.



1            Para obtener escorias de composiciones adecuadas,  
los fundentes a añadir han de ser, por lo tanto, fuentes de  
CaO, FeO y SiO<sub>2</sub>, después de tener en cuenta las cantidades  
de compuestos de calcio, hierro, silicio, aluminio y zinc  
5 que hay presentes en los residuos de plomo, en los funden-  
tes, y en el reductor que contiene carbono que también se  
añade.

La caliza es una fuente adecuada del CaO requeri-  
do. Preferiblemente, la caliza es de menos de 5 mm. o se tri-  
10 tura hasta este tamaño.

Como fuentes de FeO pueden usarse menas de hierro,  
chatarra de acero suave, residuos de instalaciones de zinc  
que contienen ferrita de zinc, jarositas, goetita, hematit-  
tes, o cenizas de piritas. Preferiblemente se emplea mena  
15 de hierro de un tamaño de menos de 5 mm. o se tritura a es-  
te tamaño. La arena de sílice o el cuarzo triturado son fuer-  
tes adecuadas de SiO<sub>2</sub>. Preferiblemente, la sílice es de me-  
nos de 5 mm. o se tritura a este tamaño.

Las escorias que se han producido en otras opera-  
20 ciones metalúrgicas ferrosas o no ferrosas pueden usarse  
también como fuente de uno o más de los fundentes requeri-  
dos. Las escorias de altos hornos de plomo son particularmen-  
te adecuadas. En ciertas circunstancias, puede ser beneficio  
so reciclar parte de la escoria producida durante la fusión  
de residuos de plomo en el horno eléctrico.

25            Son fuentes adecuadas del necesario reductor que  
contiene carbono, materiales tales como el coque, cisco de  
coque (es decir coque finamente dividido), grafito, escoria  
de hulla, carbón vegetal, antracita o hulla. El consumo de  
30 electrodos que contienen carbono contribuye también al requere-

1 rimiento global de reductor que contiene carbono. Preferi-  
blemente, el reductor que contiene carbono es de menos de 5  
mm o se tritura a este tamaño.

5 La cantidad de reductor que contiene carbono que  
se usa en el procedimiento de esta invención se ajusta pre-  
feriblemente de modo que se mantengan ciertas reacciones y  
condiciones en el horno eléctrico.

10 La cantidad de reductor requerida puede calcular-  
se de acuerdo con el siguiente esquema, que se ha ideado co-  
mo norma empírica, suponiendo que la cantidad de carbono  
que tiene que reaccionar con el oxígeno disponible en los  
residuos, los fundentes, y la fuente de material que contie-  
ne carbono (denominado en adelante "la carga") es la siguien-  
te:

- 15 (a) se requieren 24 gramos de carbono por cada  
207 gramos de plomo presente en forma de sul-  
fato de plomo en la carga;
- (b) se requieren 12 gramos de carbono por cada 112  
gramos de hierro presente en forma de óxido  
20 férrico o ferritas en la carga;
- (c) se requieren 12 gramos de carbono por cada 44  
gramos de dióxido de carbono desprendido por  
descomposición de carbonatos presentes en la  
carga;
- 25 (d) se requieren 12 gramos de carbono por cada mol-  
-gramo de los sulfatos de zinc, manganeso, mag-  
nesio e hierro ferrosos en la carga;
- (e) se requieren 48 gramos de carbono por cada  
335 gramos de hierro presente en forma de ja-  
30 rositas en la carga;

- 1 (f) se requieren 12 gramos de carbono por cada  
mol-gramo de sulfato de calcio en la carga, y  
(g) 32 gramos de azufre elemental en la carga eli-  
minarán 32 gramos de oxígeno disponible de la  
5 carga.

El requerimiento de carbono así calculado puede ajustarse después para compensar el aire que penetra en la atmósfera del horno, y previendo la cantidad de carbono que procede del consumo de los electrodos en el horno eléctrico dando así la necesidad empírica de carbono.

10 El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo con éxito con adiciones de carbono menores, iguales o mayores que el requerimiento de carbono calculado; se dispone de datos acerca de operaciones del procedimiento con buenos resultados en un intervalo de 94 al 130% del requerimiento empírico de carbono, calculado como se ha dicho.

15 La mezcla de los residuos de plomo, los fundentes, y el reductor que contiene carbono, se añade continuamente al horno eléctrico. Por mayor conveniencia, los constituyentes individuales de la carga que han de añadirse al horno pueden almacenarse en recipientes separados, y llevarse desde estos recipientes a un transportador colector, a una velocidad regulada, y después a un transportador de alimentación del horno, tal como un alimentador de tornillo. Puede  
20 usarse más de un alimentador para ayudar a la distribución de la mezcla en el horno; o bien el horno puede girar alrededor de un eje vertical.

25 La alimentación del horno eléctrico es continua; pero, si se desea, la alimentación puede interrumpirse brevemente antes del sangrado de las fases líquidas, o durante  
30

1 el mismo, de modo que pueda efectuarse una separación más completa de las fases.

5 A intervalos seleccionados, las fases líquidas se sangran del horno. Alternativamente, el horno puede construirse de modo que las fases líquidas se sacan continuamente del horno, y de modo que la superficie (o superficies) de separación entre capas líquidas superpuestas esté (estén) mantenidas a niveles seleccionados. Al menos se producen en el horno dos fases líquidas, una fase de plomo impuro fundido y una fase de escoria.

10 El plomo impuro fundido producido por el procedimiento de esta invención es de alta riqueza, con un contenido de azufre total bajo, generalmente de menos del 1%. Más del 70% del plomo, la plata y el oro que están contenidos en los residuos de plomo que se tratan, se recuperan en el plomo impuro fundido.

15 Este plomo impuro fundido puede tratarse después, por procedimientos conocidos de purificación, para separar y recuperar el oro y la plata, y para producir plomo metálico de la pureza deseada.

20 En la Tabla II que sigue se dan análisis típicos de plomo impuro fundido producido usando el procedimiento de la presente invención para tratar residuos de plomo de la composición dada en el Ejemplo 1.

25

30

30 25 20 15 10 5

Tabla II

Composiciones de plomo impuro fundido.

Ensayo No.	Toneladas en seco de cisco de coque añadido/100 toneladas de residuo de plomo seco	Adición de carbón como porcentaje del requerido empíricamente	Plomo peso %	Azufre total peso %	Plata gramos/tonelada	Oro gramos/tonelada
1	8,4	108	97,55	0,92	5310	25
2	8,1	102	97,20	0,14	4730	18
3	6,0	119	97,16	0,46	4570	19
4	4,1	94	97,38	1,04	5320	25
5	8,2	130	97,80	0,17	4680	18

1 Los fundentes y cantidades añadidas, las temperaturas medias de la escoria, y las composiciones de la misma para cada ensayo, se han dado previamente en la Tabla I.

5 La recuperación real de plomo, plata y oro en el plomo impuro fundido, cuando se usa el procedimiento de la presente invención, se dan en la Tabla III siguiente.

Tabla III

Recuperación de metales en el plomo impuro fundido: tanto  
10 por ciento

<u>Ensayo nº</u>	<u>Plomo</u>	<u>Plata</u>	<u>Oro</u>
1 y 2 combinados	96,1	94,6	100
3	79,2	73,5	74
15 4	71,7	71,6	87
5	92,0	88,6	100

Las condiciones de trabajo de estos ensayos se han dado en las Tablas I y II anteriores.

20 Como puede verse en los valores dados en la Tabla I, las escorias producidas según el procedimiento de la invención tienen generalmente una baja concentración de plomo. Las pérdidas de plomo en la escoria son pequeñas. El alto contenido de PbO de 4,3% obtenido en la cuarta escoria es atribuible a que la adición de carbono es sólo del 94% del  
25 requerimiento empírico, mientras que las demás escorias se produjeron con adiciones de carbono en el intervalo de 100 a 130% del requerimiento empírico.

30 Los residuos de plomo que se producen en las fábricas de zinc electrolítico, y que se tratan según el procedi-

1 miento de esta invención, pueden contener impurezas en for-  
ma de elementos o compuestos, tales como azufre elemental,  
yeso o jarosita, que pueden causar la formación de una fase  
líquida en forma de mata, además de la fase del plomo impu-  
5 ro fundido y la fase de escoria.

Si los residuos de plomo contienen una cantidad  
apreciable de arsénico o antimonio, puede formarse, en cier-  
tas circunstancias, una fase líquida de arseniuros y antimo-  
niuros.

10 Si se forma en el proceso una tercera fase líqui-  
da, esta fase se saca por separado del horno. Los pesos es-  
pecíficos de las fases líquidas son muy diferentes, siendo  
típicamente 3,5 para la escoria, 5 para la mata, 6 para los  
arseniuros y antimoniuros, y 11 para el plomo impuro fundi-  
15 do, de modo que en el horno tiene lugar fácilmente una sepa-  
ración en capas independientes.

En los hornos eléctricos del tipo Héroult, en los  
que el calor suministrado eléctricamente procede fundamental-  
mente de un calentamiento por resistencia por el paso de la  
corriente eléctrica a través de la fase de escoria, sólo  
20 hay una mínima agitación de origen inductivo. Esta agita-  
ción inductiva ayuda a lograr velocidades de transferencia  
de masa y velocidades de reacción satisfactorias dentro de  
las fases y entre unas y otras, pero no interfiere con la  
separación satisfactoria de las fases líquidas. Esta es una  
25 ventaja importante que se deriva del uso de un horno eléc-  
trico en el procedimiento de la presente invención, en com-  
paración con un alto horno o un horno giratorio, en los que  
la agitación es demasiado violenta, y en comparación con un  
horno de reverbero, en el que la agitación es demasiado li-  
30

1 gera.

5 Cuando las impurezas presentes en los residuos de plomo tienden a causar o acentuar la formación de una fase de mata, se ha comprobado que una disminución en la cantidad de carbono añadido hace disminuir la cantidad de mata formada.

10 Se ha encontrado que la adición de chatarra de acero suave desplaza el plomo, la plata y el oro de cualquiera de estas fases en forma de mata, aumentando así la recuperación de estos metales en el plomo fundido impuro.

15 El tamaño preferido de los trozos de chatarra de acero suave es de 0,5 a 50 cm, y más preferiblemente de 1 a 25 cm. Este tamaño asegura que la chatarra se hunde fácilmente atravesando las fases líquidas superiores, hasta flotar sobre el plomo impuro fundido y ponerse en contacto directo con la fase de mata líquida, con lo que está en una posición deseable para desplazar el plomo, la plata y el oro de la mata hacia el plomo impuro fundido. La comparación de los resultados (Tabla III) de los ensayos 3 y 4 con los del 1 y 2 (combinados) y 5 demuestra este efecto: sólo se añadió chatarra de hierro en los ensayos 1, 2 y 5. Sin embargo, en el ensayo nº 4, y como se ha dicho anteriormente, la inferior recuperación de plomo en el plomo impuro fundido puede atribuirse parcialmente a una mayor concentración de plomo en la escoria, debida al uso de una menor cantidad de carbono.

25 Si los residuos de plomo contienen más de 0,1% de arsénico, se prefiere añadir chatarra de acero suave al horno eléctrico en cantidad suficiente para favorecer la formación de una fase líquida de arseniuro y antimoniuro en la que se concentra el arsénico, permitiendo así la formación

30

1 de plomo impuro fundido con menor contenido de arsénico.

Es deseable añadir suficiente chatarra de acero suave para que la concentración de hierro en la fase de arseniuros y antimoniuros resultante sea lo bastante alta para extraer arsénico de las gotitas de plomo impuro fundido a medida que descienden a través de la fase líquida de arseniuros y antimoniuros, entrando en la fase de plomo impuro fundido.

10 Cuando se sangra la fase líquida de antimoniuros y arseniuros del horno eléctrico, se deja enfriar, preferiblemente en cajas, para obtener terrones grandes de una fase sólida similar a un metal, resistente al medio ambiente, que puede eliminarse almacenándola sobre la tierra sin peligro para el medio ambiente.

15 Durante el tratamiento de los residuos de plomo según el procedimiento de esta invención, parte de los sólidos finos que se cargan en el horno eléctrico son extraídos del mismo en suspensión en los gases que se emiten. Estos sólidos o polvos finos pueden recuperarse por métodos normales. Además de los polvos finos, los gases desprendidos llevarán también algunas cantidades de humo procedentes de metales o compuestos volatilizados, particularmente zinc, plomo y cadmio. Estos humos pueden recuperarse también por métodos normalizados. Los polvos y humos pueden recircularse al horno, o, si sus composiciones son tales que lo permiten con garantía, pueden lixiviarse primero en ácido para la extracción de zinc y cadmio, y el residuo resultante reciclarse se al horno como parte de los materiales de alimentación.

25 La invención se ilustra por medio de los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

28,06 toneladas (peso de materia seca) de un residuo de plomo de una instalación de zinc electrolítico se introdujeron continuamente y directamente en un horno eléctrico de tipo Héroult de 800 kVA, a una velocidad media de alimentación de 0,4 toneladas (peso de materia seca) de residuo de plomo por hora.

El residuo de plomo, tal como se introducía en el horno, contenía 3,5% de humedad, y, expresada en materia seca, tenía la composición siguiente:

Plomo	24,9%	6,99 toneladas
Plata	973 gramos/tonelada	27,3 kilogramos
Oro	3 gramos/tonelada	84 gramos
Zinc	5,4%	1,515 toneladas
Hierro	8,0%	2,245 toneladas
CaO	5,5%	1,543 toneladas
SiO <sub>2</sub>	6,9%	1,936 toneladas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8%	0,505 toneladas
Cobre	0,17%	0,048 toneladas
Cadmio	0,05%	0,012 toneladas
Arsénico	0,06%	0,017 toneladas
Antimonio	0,05%	0,014 toneladas
Magnesio	0,12%	0,034 toneladas
Bario	0,1%	0,028 toneladas
Potasio	0,30%	0,084 toneladas
Sodio	0,02%	0,005 toneladas
NH <sub>4</sub>	0,76%	0,213 toneladas

La concentración total de azufre en el residuo era de 14,75%, distribuída como sigue:

azufre elemental 3,5%

1           azufre de sulfuros           0,7%  
             azufre de sulfatos       10,55%

Más del 90% del plomo del residuo estaba presente en forma de sulfato de plomo.

5           El horno eléctrico usado era de aproximadamente 2,1 metros de diámetro interior, y estaba provisto de tres electrodos de grafito precocidos que entraban por arriba, dispuestos en forma de triángulo equilátero. La energía eléctrica real consumida durante el ensayo por el horno eléctrico fué de aproximadamente 400 kw.

10           Los pesos de fundentes y de cisco de coque que se introdujeron en el horno eléctrico juntamente con el residuo de plomo eran como se indican en la tabla IV siguiente.

15                           Tabla IV

Materiales de alimentación añadidos al horno

	Toneladas, peso en seco	Toneladas/ día peso en seco	Toneladas/ /100 ton. de residuo de plomo seco
20   Residuo de plomo	28,06	9,6	100
Cisco de coque (1)	2,31	0,79	8,2
Sílice (roca silí- cea triturada)	0,42	0,14	1,5
Galiza	2,33	0,80	8,3
25   Mena de hierro tri- turada	3,23	1,10	11,5
Chatarra de acero suave (2)	1,04	0,36	3,7
Total	<u>37,39</u>	<u>12,79</u>	<u>133,2</u>

30                           (1) Se aportó más carbono, a una velocidad aproxi-

1 mada de 5 kg/h., por el lento consumo de los electrodos de grafito precocidos en el horno eléctrico; la adición global de carbono fué del 130% del requerimiento empírico.

5 (2) La chatarra de acero suave, de un tamaño en el intervalo de 5 a 25 cm, se añadió intermitentemente al horno, al menos una vez cada ocho horas.

La aportación de energía al horno eléctrico se  
10 ajustó de modo que la temperatura en la fase de escoria líquida estaba en el intervalo de 1220 a 1380 grados centígrados. Se formaron tres fases líquidas durante el ensayo: plomo impuro fundido, escoria y mata. Se sangraron intermitentemente y por separado del horno. En el horno se mantuvo una  
15 fase de escoria líquida de al menos 10 cm de profundidad. La escoria tenía la composición: 22,0% de CaO, 25,5% de FeO, 29,1% de SiO<sub>2</sub>, 7,9% de ZnO, 5,1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,2% de PbO, expresándose por conveniencia, en forma de estos óxidos, las cantidades de los elementos presentes en la escoria.

20 Los gases desprendidos del horno eléctrico se enfriaron por mezcla con aire, y se hicieron pasar a través de ciclones y una cámara de bolsas para separar los polvos y los humos.

25 Los pesos de los productos obtenidos del horno eléctrico en el curso del ensayo se exponen en la Tabla V siguiente, juntamente con sus contenidos de plomo y plata y la distribución, en tanto por ciento, del plomo y la plata en cada producto.

Tabla V

Productos: Contenidos de plomo y plata. Distribución de plomo y plata

	Total tone- ladas	Peso (seco)		Distribución	
		Pb tone- ladas	Ag tone- ladas	Pb, %	Ag, %
Alimentación:					
10 Residuo de plomo	28,06	6,99	27,3	100	100
Productos:					
Plomo impuro	5,25	5,16	25,54	72,8	83,5
Escoria	9,69	0,17	0,47	2,4	1,6
Mata	4,62	0,25	2,65	3,5	9,0
15 Polvos y humos:					
Ciclones	1,39	0,42	0,82	5,9	2,8
Cámara de bolsa	2,00	1,09	0,92	15,4	3,1
Total	22,95	7,09 <sup>(1)</sup>	29,40	100,0	100,0

20 (1) Las cifras que no se han contado se deben a errores de muestreo o a errores analíticos.

El plomo impuro fundido que se produjo contenía sólo 0,17% de azufre total, y se sometió a procedimientos normales de tratamiento y purificación para recuperar la plata y el oro y para producir plomo metálico de una pureza de 25 99,99%.

EJEMPLO 2

30 El residuo de plomo se trató según el procedimiento de la invención a una velocidad de 7 toneladas (peso en seco) por día en el mismo horno eléctrico Héroult usado en.

1 el Ejemplo 1.

La composición del residuo de plomo usado en este ejemplo era la siguiente:

	Plomo	39,0%
5	Cobre	2,5%
	Arsénico	4,0%
	Estaño	3,2%
	Zinc	9,5%
	Cadmio	1,0%
10	Hierro	0,8%
	CaO	0,6%
	SiO <sub>2</sub>	1,4%
	Bismuto	0,86%

15 El total de azufre era de 9,0%, todo presente en forma de sulfato, y más del 70% del plomo del residuo de plomo estaba presente en forma del sulfato.

20 Este residuo de plomo era el residuo que quedaba, después de la lixiviación en una disolución que contenía ácido sulfúrico, de los polvos y humos separados de los gases que salen de los convertidores usados en la producción pirometalúrgica de cobre.

25 Este residuo de plomo, sin previa sinterización ni otro tratamiento complejo, juntamente con las cantidades de fundentes y cisco de coque que se indica en la Tabla VI, se introdujo directamente y de modo continuo en el horno eléctrico de 800 kVA, excepto durante breves períodos, antes del sangrado de las fases líquidas del horno, o durante el mismo.

30

Tabla VI

Materiales de alimentación añadidos al horno

	Velocidad de alimentación, toneladas (materia seca)/día	Toneladas (materia seca)/100 toneladas de residuo de plomo
Residuo de plomo	7,00	100,0
Cisno de coque	0,82	11,7
10 Caliza	1,21	17,4
Roca silícea triturada	0,54	7,7
Escoria de alto horno de plomo	2,50	35,9
Chatarra de acero suave	1,11	15,9
15 Total	13,18	188,6

La chatarra de acero suave empleada era similar a la usada en el Ejemplo 1, y se añadió intermitentemente al horno eléctrico, al menos una vez cada ocho horas.

20 Se aportó un total de alrededor de 4 kg. de carbono adicional por hora de los tres electrodos de grafito precocidos del horno eléctrico; la adición global de carbono era del 104% del requerimiento empírico.

25 El horno se hizo trabajar con temperaturas de escoria medidas en el intervalo de 1120 a 1300 grados centígrados. Se produjeron en el horno tres fases líquidas, plomo impuro fundido, escoria y fase arseniuros y antimoniuros, y se sangraron intermitentemente y por separado. La capa de escoria se mantuvo siempre en una profundidad mínima de 10 cm.

30 La composición de la escoria era de 18,0% de CaO, 30,0% de

1 FeO, 18,0% de SiO<sub>2</sub>, 17,4% de ZnO, 3,4% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 2,5% de PbO, expresándose por conveniencia en forma de estos óxidos las cantidades de los elementos presentes en la escoria. Los gases desprendidos del horno eléctrico se enfriaron por mezcla con aire, y se hicieron pasar a través de ciclones y una cámara de bolsas para separar los polvos y los humos.

5 Los pesos de los productos obtenidos del horno eléctrico se indican en la Tabla VII siguiente, juntamente con sus contenidos de plomo, plata, oro y arsénico. Se da también la distribución, en tanto por ciento de los elementos en los productos.

Tabla VII

15 Productos: Contenidos de Metales: Distribución de Metales

	Toneladas por día	Pb t/d	Ag kg/d	Au g/d	As t/d	Pb Ag Au As distribución, %			
20 Plomo impuro fundido	2,79	2,48	1,04	2,79	0,03	87,3	86,1	86,7	9,9
Escoria	6,29	0,14	0,025	Trazas	0,05	5,0	2,1	Trazas	16,0
Arsenios y antimonio	0,64	0,04	0,11	0,14	0,19	1,4	8,9	4,4	66,7
Polvos finos	0,71	0,18	0,035	0,29	0,02	6,3	2,9	8,9	7,4
25 Totales	10,43	2,84	1,21	3,22	0,29	100	100	100	100

30 El plomo impuro fundido contenía menos de 0,5% de azufre.

El plomo impuro fundido contenía aproximadamente

1 10% del arsénico del residuo de plomo, en una concentración  
de alrededor del 1%. Sin embargo, los arseniuros y antimoniu  
ros contenían alrededor del 67% del arsénico del residuo de  
5 la principal proporción del arsénico que estaba contenido  
en el residuo se había separado en la fase inerte de arseniu  
ros y antimoniueros que se había formado.

El plomo impuro fundido se sometió a procedimien-  
tos normales de tratamiento y purificación para recuperar la  
10 plata y el oro y para producir plomo metálico de la pureza  
requerida.

Como los expertos en la técnica pueden realizar  
fácilmente otras modificaciones comprendidas en el espíritu  
y objeto de la invención, ha de entenderse que esta solici-  
15 tud no se limita a las realizaciones particulares descritas  
anteriormente como ejemplos.

20

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
25 sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-  
gen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para el tratamiento, sin sin-  
terización previa, de residuos de plomo en los que más del  
30 70% del plomo está presente en forma de sulfatos de plomo,

1 que comprendé la introducción de dichos residuos, juntamente  
con un reductor que contiene carbono, y juntamente con fun-  
dentes que reaccionan para dar una escoria que contiene  $\text{FeO}$ ,  
5  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ , directamente en un horno eléctrico que funciona  
a una temperatura de 1000 a 1500°C en la capa de escoria,  
para producir un plomo impuro fundido en el horno.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
en el que la temperatura de la capa de escoria se mantiene  
en el intervalo de 1100 a 1350°C.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª  
o la reivindicación 2ª, en el que el plomo impuro fundido  
contiene menos de 1,1% de azufre.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones anteriores, en el que hay presentes plata y/u  
15 oro en los residuos de plomo, y el plomo impuro fundido con-  
tiene al menos el 70% del plomo y dichos metales preciosos  
presentes en los residuos citados.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones anteriores, en el que el plomo impuro fundido  
20 contiene más de 90% de plomo.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones anteriores, en el que el residuo de plomo es  
un residuo de plomo separado después de la lixiviación con  
ácido de ferritas en un procedimiento de producción de zinc  
25 electrolítico.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1ª a 4ª, en el que el residuo de plomo es un  
residuo de plomo separado después de la lixiviación con áci-  
do de polvos producidos en un procedimiento de producción  
30 de cobre.

1           8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade chatarra de hierro al horno eléctrico para desplazar el plomo, la plata y el oro de la fase de mata al plomo impuro fundido.

5           9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade chatarra de hierro al horno eléctrico para favorecer la formación de una fase de arseniuros y antimoniuros en la que se extrae el arsénico, produciendo así un plomo impuro fundido con una concentración de arsénico inferior a 1,5%.

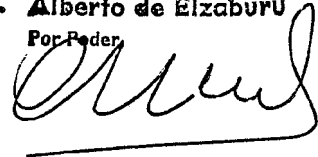
10          10ª.- Un procedimiento para el tratamiento, sin sinterización previa, de residuos de plomo.

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

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

Madrid, 25.FEB.1977

P.A. **Alberto de Elzaburu**  
Por Poder



20

25