

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	12	AI
		21	477.099		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			22-1-1979		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C22B		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA RECUPERACION DE CANTIDADES VALIOSAS DE PLOMO A PARTIR DE UNA FUENTE QUE LLEVA PLOMO Y QUE CONTIENE AZUFRE"	

71	SOLICITANTE (ES)
UOP INC. (Case 1833)	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.	

72	INVENTOR (ES)
Richard Tae-sung Um	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-71.030)	

jga

1 En los métodos normales para obtener plomo metal
a partir de concentrados, el método normal ha sido tratar
los concentrados de sulfuro de plomo en un horno alto. Sin
embargo, el método pirometalúrgico posee muchas desventa-
5 jas e inconvenientes. Es primordial entre estas desventa-
jas que el procedimiento originará algunos importantes pro-
blemas de contaminación, tales como generación de óxido de
azufre gaseoso junto con sustanciales humos. Los humos lle-
van consigo posibles compuestos carcinógenos que contendrán
plomo, cadmio, etc. Por tanto, es necesario proporcionar
10 métodos mejorados y con menos riesgo para obtener metales
tales como plomo, en forma metálica o elemental, por méto-
dos que no contribuyan a la contaminación del aire o que
sean menos arriesgados de hacer funcionar. Las técnicas de
fusión de plomo antes mencionadas consistirán en sinteri-
15 zar con tostación el concentrado de sulfuro de plomo, con
lo que se eliminará una porción principal del azufre, se-
guido por fundir en un horno alto para obtener el plomo me-
tal.

20 En un esfuerzo para aliviar el problema de conta-
minación, es necesario desarrollar procedimientos nuevos
para obtener plomo, que sean competitivos como alternativa
a las prácticas usuales de fusión. El trabajo anterior en
el campo hidrometalúrgico tuvo como resultado el desarrollo
de una vía de tratamiento no acuosa según la cual los con-
25 centrados de sulfuro de plomo se cloran a temperaturas ma-
yores que 300°C, para producir cloruro de plomo y azufre
volatilizado. Sin embargo, la cloración a estas temperatu-
ras elevadas favorecerá la formación de cloruros volátiles
de elementos contaminadores tales como hierro, magnesio, -
30

1 aluminio, silicio, cinc, así como azufre elemental, que
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 sulfata
5 para formar sulfato de plomo. Esta etapa está seguida
luego por carbonatación del sulfato de plomo, para formar
carbonato de plomo, y luego el carbonato de plomo se somete a disolución en ácido hidrofluosilícico, para electrolisis a plomo metal. Aún otro método hidrometalúrgico que se
10 desarrolla para la recuperación de plomo está basado en el
uso de un medio de cloruro férrico. Este método implica una
etapa de lixiviación por la que el sulfuro de plomo se convierte en cloruro de plomo, y se somete luego a etapas de
solubilización, cristalización y electrolisis.

15 Como se mostrará más adelante en más detalle, se
ha descubierto ahora que se puede producir plomo metal en
estado relativamente puro, de manera simple y económica,
por una serie de etapas en las que las fuentes de plomo se
halogenan, se lavan con agua, se lixivian con salmuera, y
20 la solución resultante se trata con un agente reductor y un
agente oxidante, para eliminar cualesquiera impurezas que
aún puedan estar presentes, permitiendo así la recuperación
del plomo deseado en un estado más puro.

25 La presente invención se refiere a un procedimiento
hidrometalúrgico para recuperar plomo. Más específicamente,
la invención se refiere a una mejora en un procedimiento
para obtener plomo metal a partir de fuentes o concentrados
de sulfuro de plomo, según el cual se elimina una proporción
30 mayor de las impurezas que están presentes en el

1 concentrado, conduciendo así a la producción de una fuente de plomo que está en una forma más pura que la que se ha podido obtener hasta ahora.

5 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de contenidos (valores) de plomo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento hidrometalúrgico para producir contenidos de plomo relativamente puro, a partir de concentrados de sulfuro de plomo.

10 En un aspecto, una realización de la presente invención estriba en un procedimiento para recuperar contenidos de plomo a partir de una fuente que lleva plomo y contiene azufre, que comprende las etapas de: (a) halogenar dicha fuente que lleva plomo, a una temperatura elevada,
15 (b) lavar la mezcla halogenada, (c) lixiviar la mezcla lavada con salmuera, (d) filtrar la solución resultante para separar azufre elemental y residuo del haluro de plomo soluble, y (e) recuperar los contenidos de plomo deseados, la mejora que comprende tratar el haluro de plomo soluble con un agente reductor, filtrar para separar el residuo insoluble, seguir tratando luego el haluro de plomo soluble con un agente oxidante y hierro, y filtrar la solución para separar el residuo insoluble, antes de recuperar dichos contenidos de plomo.

25 Se halla una realización específica de la presente invención en un procedimiento para recuperar contenidos de plomo a partir de una fuente que lleva plomo y contiene azufre, que comprende clorar dicha fuente que lleva plomo,
30 a una temperatura comprendida entre aproximadamente 90° y

1 -aproximadamente 120°C, lavar con agua la mezcla clorada,
lixiviar con salmuera la mezcla lavada, a una temperatura
de aproximadamente 80° a aproximadamente 120°C, filtrar la
solución resultante para separar azufre elemental y resi-
5 duo del cloruro de plomo soluble, tratar dicho cloruro de
plomo soluble con un agente reductor que comprende polvo
de plomo, a una temperatura comprendida entre aproximada-
mente 80° y aproximadamente 120°C, filtrar para separar el
residuo insoluble, seguir tratando el cloruro de plomo so-
luble con un agente oxidante y hierro, comprendiendo aire,
10 a una temperatura comprendida entre aproximadamente 80° y
aproximadamente 120°C, filtrar para separar el residuo insu-
luble, y recuperar los contenidos de plomo por recuperación
electrolítica del cloruro de plomo soluble.

15 Otros objetos y realizaciones se hallarán en la
siguiente descripción detallada adicional de la presente
invención.

Como se ha expuesto antes, la presente invención
se refiere a una mejora en un procedimiento hidrometalúrgi-
co para producir plomo metal. El material de alimentación
20 que se utiliza para el presente procedimiento comprenderá
una fuente de sulfuro de plomo, en forma de concentrados
de flotación o menas de alimentación crudas, que son por
naturaleza ricas en sulfuro de plomo, o menas de sulfuro
complejo que contienen sulfuros de plomo, cinc, cobre, etc,
25 aunque se considera que una porción del plomo puede estar
presente en forma de carbonato de plomo u óxido de plomo.
El material de alimentación se puede someter a una etapa
de secado, para eliminar cualquier agua que pueda estar
30 presente en la fuente que lleva plomo, para que el material

1 permanezca en estado fluido durante el tratamiento y no se
apelmace, y también para que no haya desprendimiento de
agua durante la subsiguiente etapa de halogenación, en tal
medida que sea suficientemente grande para formar cantida-
des significativas de un haluro de hidrógeno tal como clo-
5 ruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, fluoruro de hidró-
geno, etc, u otros productos de reacción perjudiciales que
podrían afectar a parámetros químicos o físicos del proce-
dimiento. Tras secar el material de alimentación a tempera-
turas elevadas, que pueden estar comprendidas entre aproxi-
10 madamente 100° y aproximadamente 150°C, durante un periodo
de tiempo que es suficiente para reducir el contenido de
agua en la alimentación a un valor de 2% o menos, la ali-
mentación secada se somete luego a halogenación. A diferen-
cia de los métodos de la técnica anterior antes discutidos,
15 la presente invención utiliza una temperatura de halogena-
ción del sulfuro de plomo con valores relativamente bajos,
comprendidos entre aproximadamente 90° y aproximadamente
120°C. Los métodos de la técnica anterior, tales como tra-
tamiento de sulfuro de plomo con gran exceso de cloruro
20 férrico, darán azufre elemental, y por tanto dejarán un
exceso de cloruro férrico que tiene una naturaleza más co-
rrosiva, exigiendo así el uso de equipo más caro y, además,
no es tan selectivo en la cloración de solo el plomo, pa-
sando a la solución más impurezas metálicas que pasarán en
25 la etapa de filtración junto con el cloruro de plomo solu-
ble. La halogenación del sulfuro de plomo se efectúa a es-
ta temperatura de 90° a aproximadamente 120°C tratando di-
cho sulfuro de plomo con un compuesto de halogenación tal
30 como cloro, bromo, flúor, etc. La halogenación del sulfu

1 ro de plomo con el halógeno gaseoso antes mencionado ten-
drá como resultado la formación de un haluro de plomo tal
como cloruro de plomo, bromuro de plomo o fluoruro de plo-
mo, con la consiguiente formación de azufre elemental.

5 La mezcla halogenada resultante se somete luego
a un lavado por el que las impurezas tales como los halu-
ros metálicos solubles se eliminarán antes de someter la
mezcla a una operación de lixiviación con salmuera. La so-
lución de lavado puede comprender agua o soluciones acuo-
sas de cloruro cálcico, cloruro sódico, cloruro amónico,
10 etc. El lavado de la mezcla halogenada eliminará tales
cloruros metálicos solubles como cloruro férrico, cloruro
de cobre, cloruro de cinc, cloruro de cadmio, etc, con lo
que el plomo que se recupera eventualmente estará en forma
más pura que la que se ha obtenido antes de ahora. El lava-
15 do de la mezcla halogenada se puede efectuar en un interva-
lo de temperaturas relativamente amplio, tal como de apro-
ximadamente 5° a aproximadamente 95°C, variando la cantidad
de agua o solución salina que se utiliza para la etapa de
lavado, según la cantidad de mezcla halogenada. Luego se
20 separa la solución de lavado de la mezcla halogenada sólida,
y se carga a una etapa de tratamiento en la que el agua
o la solución salina de lavado se puede tratar para descar-
ga, o también, si se desea, se puede tratar para recupera-
ción de las impurezas metálicas que han sido eliminadas y
25 separadas de la mezcla de plomo halogenada. Luego se lixi-
vian los sólidos por adición de una solución de salmuera,
a una temperatura elevada, usualmente comprendida entre
aproximadamente 80° y aproximadamente 120°C, comprendien-
30 do usualmente dicha solución de salmuera una solución acuo

1 sa de cloruro sódico que contiene de aproximadamente 20 a
aproximadamente 35% en peso de cloruro sódico. Durante la
etapa de lixiviación con salmuera, el pH de la solución se
5 mantiene en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximada-
mente 6, por adición de solución ácida o cáustica, tal co-
mo los hidróxidos del grupo IA de la tabla periódica, in-
cluyendo hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido
de litio, del grupo IIA, como óxido cálcico o de magnesio,
o ácidos halogenados tales como ácido clorhídrico, ácido
10 bromhídrico, etc. Controlando el pH de la solución de li-
xivación con salmuera en el intervalo antes mencionado,
otras impurezas metálicas que están presentes en la solu-
ción, tales como cobre, plata, cinc, cadmio, antimonio y
posiblemente hierro, junto con algunos sulfuros sin reac-
15 cionar, precipitarán de la solución por hidrólisis o por
reacción, formando sulfuros insolubles bajo las condicio-
nes de la solución. La lixiviación de la mezcla se efectúa
durante un periodo de tiempo que puede variar entre aproxi-
madamente 0,25 y aproximadamente 2 horas o más de duración,
siendo el tiempo de permanencia aquél que sea suficiente
20 para disolver el haluro de plomo.

Una vez completada la etapa de lixiviación, la
solución se somete luego a una etapa de separación o fil-
tración en la que el residuo sólido, que comprende azufre
25 elemental así como cualesquiera impurezas sólidas de gan-
ga, se eliminan por separación del haluro de plomo soluble.
La temperatura durante la etapa de filtración o separación
también se realiza a temperaturas elevadas, comprendidas
entre aproximadamente 80° y aproximadamente 120°C, con lo
30 que el haluro de plomo se mantiene en forma soluble. Luego

1 la porción líquida de la separación se somete a la acción
de un agente reductor, que puede comprender, entre otros,
plomo elemental en forma de polvo de plomo, sulfuro sódico,
sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, etc. Sometiendo
5 la solución a una purificación se pueden eliminar trazas
de impurezas metálicas tales como plata, cobre, mercurio
o cualesquiera otros metales que sean de carácter más no-
ble que el plomo. Si se desea, la etapa de purificación de
la solución por adición de reactivo reductor se puede com-
binar con la etapa de lixiviación con salmuera del residuo
10 lavado.

La solución resultante, que ha sido tratada con
un reactivo reductor del tipo antes expuesto, aunque tam-
bién se considera dentro del ámbito de la invención que se
pueda usar también cualquier otro compuesto que actúe como
15 agente reductor, se somete luego a otra etapa de filtra-
ción por la que se elimina el residuo sólido que se forma
por reacción con el agente reductor. De nuevo, la porción
líquida se pasa a una segunda etapa de purificación de la
solución, donde la solución se somete a la acción de un
20 reactivo oxidante. Ejemplos de agentes oxidantes que se
pueden emplear en esta segunda etapa de purificación in-
cluirían compuestos tales como cloro gaseoso, peróxido de
hidrógeno, peróxido de plomo, peróxido sódico, peróxido
potásico, permanganato potásico, permanganato sódico, aire,
25 oxígeno, etc. Además del agente oxidante, también se aña-
de a la solución hierro férrico. En esta segunda zona de
purificación de la solución se eliminarán con los compues-
tos insolubles de hierro cualesquiera trazas de antimonio,
30 bismuto, arsénico, etc, mientras se mantiene el pH de la

1 solución a un valor mayor que aproximadamente 3. La solu-
ción resultante se somete luego a una segunda etapa de se-
paración o filtración, por la que se elimina el residuo
que es de naturaleza insoluble, debido a la oxidación de
las impurezas metálicas, y la solución resultante, que con-
5 tiene el haluro de plomo, aún soluble, se pasa a una etapa
de recuperación de plomo. Se ha de observar que la tempera-
tura de la solución durante la primera etapa de purifica-
ción, filtración, segunda etapa de purificación y segunda
filtración se mantiene en un intervalo elevado, de aproxi-
10 madamente 80 a aproximadamente 120°C, para mantener el -
haluro de plomo en forma soluble.

El filtrado que se recupera se puede tratar lue-
go de cualquiera de dos maneras, para recuperar el conteni-
do de plomo que es sustancialmente puro y está exento de
15 cualesquiera impurezas metálicas. Un método para recuperar
el contenido de plomo deseado es pasar el haluro de plomo
soluble a una zona de cristalización, donde el haluro de
plomo soluble cristaliza debido a una disminución de la
temperatura, es decir, a menos de aproximadamente 60°C,
20 disminuyendo la solubilidad del haluro de plomo a medida
que disminuye la temperatura.

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 aún pueda
25 estar presente, pudiéndose efectuar el secado, si así se
desea, disponiendo el haluro de plomo en un horno y some-
tiendo el haluro de plomo a una temperatura de aproxima-
mente 100°C en atmósfera de aire, durante un periodo com-
prendido entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4 -
30

1 horas o más, siendo la duración del periodo de secado aque-
lla que sea suficiente para eliminar todas las trazas de
agua. Después del secado del haluro de plomo, se dispone
luego en un aparato apropiado y se somete a una tempera-
tura suficiente para fundir dicho haluro, hasta que adopte
5 una forma fundida. Esta temperatura puede estar comprendi-
da entre aproximadamente 380°C, que es suficiente para fun-
dir el bromuro de plomo, y hasta aproximadamente 875°C,
que es suficiente para fundir el fluoruro de plomo. El ha-
luro de plomo en forma fundida se mezcla luego con una sal
10 de un metal elegido del grupo que consta de metales alcali-
nos y metales alcalinotérreos. Entre los ejemplos de estas
sales de metales de los grupos IA y IIA de la tabla periód-
ica se incluirán el cloruro de litio, cloruro sódico, clo-
ruro potásico, cloruro de rubidio, cloruro de cesio, cloru-
15 ro de berilio, cloruro de magnesio, cloruro cálcico, clo-
ruro de estroncio, cloruro de bario, bromuro de litio, bro-
muro sódico, bromuro potásico, bromuro de rubidio, bromuro
de cesio, bromuro de berilio, bromuro de magnesio, bromuro
cálcico, bromuro de estroncio, bromuro de bario, fluoruro
20 de litio, fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro de
rubidio, fluoruro de cesio, fluoruro de berilio, fluoruro
de magnesio, fluoruro cálcico, fluoruro de estroncio, fluo-
ruro de bario, etc, en un baño de sal fundida. En la reali-
zación preferida, la sal de un metal de los grupos IA o
25 IIA de la tabla periódica tendrá un contenido de haluro
comparable al del haluro de plomo que ha de experimentar
electrolisis, es decir, si el haluro de plomo es cloruro
de plomo la sal sólida comprenderá un cloruro tal como clo-
30 ruro sódico, cloruro potásico, cloruro de litio, cloruro

1 cálcico, etc. En general, la sal del metal de los grupos
IA o IIA de la tabla periódica estará presente en la mez-
cla de sal fundida en cantidad comprendida entre aproxima-
damente 20% y aproximadamente 40% en peso de la mezcla. -
También se considera dentro del ámbito de la presente in-
5 vención que el haluro de plomo experimente electrolisis en
presencia de una mezcla de al menos dos sales de los meta-
les de los grupos IA y IIA de la tabla periódica, compren-
diendo los ejemplos de estas mezclas una mezcla de cloruro
sódico-cloruro de litio, una mezcla de cloruro potásico-
10 -cloruro de litio, una mezcla de cloruro de magnesio-cloru-
ro cálcico, una mezcla de bromuro de litio-bromuro potási-
co, etc. En el baño de sal fundida, la mezcla de sales se
someterá a electrolisis utilizando una tensión suficiente
para efectuar dicha electrolisis, con lo que se deposita
15 plomo metal como líquido que se puede separar de la sal
fundida. El plomo se puede retirar continua o discontinua-
mente.

Como método alternativo para la recuperación del
contenido de plomo deseado, la solución de cloruro de plo-
20 mo soluble se puede someter a un procedimiento acuoso de
recuperación electrolítica, por el que se extrae el plomo
de la solución de cloruro de plomo por electrolisis, con
lo que el plomo metal se separa por deposición en el cáto-
do de la cuba.

25 La presente invención se ilustrará más con refe-
rencia al dibujo adjunto, que ilustra un diagrama de flu-
jo simplificado del presente procedimiento. Diversas vál-
vulas, enfriadores, condensadores, bombas, controladores,
etc, han sido eliminados, por no ser esenciales para el

1 completo entendimiento de la presente invención. La ilustración de ellos, así como de otros elementos esenciales, será evidente al describir el dibujo.

5 Haciendo referencia al dibujo, un material de carga de concentrados que contienen plomo, tras ser secado a una temperatura elevada comprendida entre aproximadamente 100° y 150°C, con lo que el contenido de agua en la mena se reduce a un valor de 2% o menos, se carga por la tubería 1 a una zona 2 de halogenación. Un agente de halogenación, tal como cloro gaseoso, fluor gaseoso, bromo gaseoso, etc, se carga por la tubería 3 a la zona 2 de halogenación, durante un periodo de tiempo suficiente para convertir el sulfuro de plomo en haluro de plomo. La halogenación del sulfuro de plomo se efectúa a una temperatura comprendida entre aproximadamente 90° y aproximadamente 120°C. En la zona 2 de halogenación, el tratamiento del sulfuro de plomo con el agente de halogenación se efectúa de manera tal como agitación, mezcla, sacudida, fluidización, etc, con lo que todo el sulfuro de plomo se pone en contacto con el agente de halogenación. La mezcla resultante de azufre elemental y haluro de plomo se pasa luego por la tubería 4 a la zona 5 de lavado. La mezcla se pone en contacto en la zona 5 de lavado con una aportación de agua o una solución salina acuosa, del tipo antes expuesto, por la tubería 6, con lo que las impurezas tales como haluros metálicos solubles, incluyendo compuestos tales como cloruro de hierro, cloruro de cobre, cloruro de cinc, cloruro de cadmio, etc, junto con el azufre elemental y haluro de plomo, se pasan por la tubería 7 a la zona 8 de filtración. La porción soluble de la solución se separa del azufre elemental y halu

1 ro de plomo sólido, y se retira por la tubería 9 para re-
circulación a la zona 5 de lavado, siendo sangrada una por-
ción de la recirculación por la tubería 10, y eliminada,
Los sólidos, que comprenden azufre elemental y haluro de
5 plomo, se retiran luego de la zona 8 de filtración por la
tubería 11, y se pasan a la zona 12 de lixiviación con sal-
muera. En la zona 12 de lixiviación, el producto sólido se
trata con una solución acuosa de salmuera que contiene de
aproximadamente 20% a aproximadamente 30% en peso de clo-
10 ruro sódico, efectuándose la adición de la solución de
salmuera pasando dicha solución de salmuera a la zona 12
de lixiviación por la tubería 13. La etapa de lixiviación
de este procedimiento se efectúa a temperaturas elevadas
comprendidas entre aproximadamente 80° y aproximadamente
15 120°C. Además, el pH de la solución de lixiviación con
salmuera se mantiene en un intervalo de aproximadamente 4
a aproximadamente 6, durante la etapa de lixiviación, por
adición de una solución cáustica tal como hidróxido sódico,
hidróxido potásico, etc, o un ácido halohídrico tal
20 como ácido clorhídrico, si se requiere, por la tubería 14.
Una vez completada la etapa de lixiviación, la mezcla se
pasa por la tubería 15 a una zona 16 de separación o fil-
tración, con lo que el haluro de plomo soluble se separa
del azufre elemental, así como cualesquiera impurezas sólidas
de ganga. La separación de la solución de haluro de
25 plomo soluble y azufre sólido se puede efectuar por fil-
tración o por flotación y sedimentación, con lo que, tras
dejar sedimentar el residuo sólido que contiene azufre -
elemental y/o impurezas, el líquido se separa por medios
30 usuales, tales como decantación, etc. El azufre sólido y

1 el residuo se separan de la zona 16 de filtración por la
tubería 17, a una zona de recuperación que no se muestra
en los dibujos, donde el residuo que contiene ganga, sul-
furos sin reaccionar de los metales de impureza, tales co-
mo sulfuro de cinc, sulfuro de cobre y sulfuro de hierro,
5 así como azufre elemental, se somete a un tratamiento de
recuperación. El azufre elemental se puede separar de las
impurezas y recuperar por cualquier método conocido en la
técnica, comprendiendo un ejemplo de tal método de recupe-
ración, que se puede emplear, un método de flotación de
10 espuma en el que el azufre flota preferencialmente. Además,
también se puede efectuar una etapa de lavado para liberar
más completamente azufre del resto del residuo, en presen-
cia de un favorecedor de flotación tal como compuestos or-
gánicos fácilmente disponibles, por ejemplo queroseno. El
15 material tratado se transfiere luego a una célula de flo-
tación, se añade un agente de formación de espuma, se ini-
cia la aireación, y la espuma cargada de azufre se retira
de la célula. Como método alternativo para separar y recu-
perar azufre elemental de las impurezas, el residuo se pue-
20 de también tratar con sulfuro amónico acuoso, donde el po-
lisulfuro amónico que se forma permite la recuperación de
azufre elemental en forma cristalina. De manera análoga,
las impurezas que comprenden diversos metales que están
presentes en el concentrado de sulfuro de plomo se pueden
25 recuperar también por medios usuales, tal como cianuración
del residuo en una operación de lixiviación, para recupe-
rar plata u otros metales preciosos.

30 La solución que contiene haluro de plomo solu-
ble, tal como cloruro de plomo, se retira de la zona 16

1 de filtración por la tubería 18 y se pasa a una primera
zona 19 de purificación de la solución. En esta zona de
purificación de la solución, la solución se somete a la
acción de un agente reductor del tipo antes expuesto, que
se pasa a la zona 19 de purificación de la solución por
5 la tubería 20. Se ha de observar que la temperatura duran
te las etapas de lixiviación con salmuera, filtración y
ambas purificaciones de la solución, así como la separa-
ción de los residuos insolubles, se mantiene en un inter-
valo de aproximadamente 80° a aproximadamente 120°C para
10 mantener al haluro de plomo en forma soluble. Tras someter
la solución a la acción del agente reductor, la mezcla re-
sultante se pasa por la tubería 21 a una zona 22 de separa-
ción o filtración, con lo que el residuo se separa de la
solución de haluro de plomo soluble por la tubería 23. -
15 Luego se pasa la solución desde la zona 22 de filtración,
por la tubería 24, a una segunda zona 25 de purificación
de la solución. En esta segunda zona de purificación de la
solución, el haluro de plomo soluble en solución se somete
a la acción de un agente oxidante y hierro elemental, que
20 se pasan a la zona 25 por la tubería 26. Tras mezclar ín-
timamente, la solución, que contiene el residuo soluble
de metales de impureza que han sido oxidados, se retira
de la zona 25 de purificación de la solución, por la tube-
ría 27, a la zona 28 de filtración, con lo que el residuo
25 sólido se retira por la tubería 29 y la solución soluble
pasa por la tubería 30 a una zona 31 de recuperación de
plomo. En la zona 31 de recuperación de plomo, la solu-
ción de haluro de plomo soluble se puede someter a un pro-
cedimiento acuoso de recuperación electrolítica tras sepa-
30

1 rar de la misma la solución de lixiviación con salmuera,
siendo retirada dicha solución de lixiviación con salmue-
ra, que contiene cloruro sódico así como cualquier mate-
5 rial cáustico o ácido, de la zona 31 de recuperación de
plomo, por la tubería 32, y siendo recirculada a la zona
12 de lixiviación, siendo sangrada por la tubería 33 una
porción de la solución. Alternativamente, la solución de
haluro de plomo soluble se puede pasar por la tubería 34
a una zona de cristalización con lo que se formarán cris-
tales de haluro de plomo debido a la caída de temperatura,
10 y luego se separan los cristales de la solución de lixivía-
ción agotada, siendo recirculada de nuevo dicha solución
de lixiviación agotada a la zona 12 de lixiviación, para
seguir usándola allí. Tras separación de los cristales de
haluro de plomo de la solución de lixiviación, los crista-
15 les se pueden pasar a una zona de secado tal como un horno,
donde todas las trazas de agua se eliminan por calentamien-
to a una temperatura elevada mayor que 100°C, durante un
periodo de tiempo predeterminado. Los cristales de haluro
de plomo secados antes mencionados se pueden retirar luego
20 de la zona de secado y pasar a un baño de sal fundida, don-
de dichos cristales se someten a electrolisis en presencia
de una sal del tipo antes expuesto. Efectuando la electro-
lisis a una temperatura elevada que sea suficiente para
mantener condiciones de fusión, se puede separar y recupe-
25 rar plomo metal de la zona de electrolisis con sal fundi-
da, mientras que las moléculas de halógeno se pueden recir-
cular, si se desea, de nuevo a la zona de halogenación. Se
ha de observar que utilizando tal sistema de flujo, tras
lixiviar la cantidad estequiométrica de halógeno que es
30

1 necesaria para reaccionar con el sulfuro de plomo, se pue-
de volver a usar el halógeno en un sistema de recircula-
ción o cerrado, evitando así la necesidad de añadir una
cantidad adicional de halógeno en cualquier cantidad gran-
de. Esta última etapa contribuirá al menor coste del pro-
cedimiento global usado para obtener plomo metal a partir
5 de materiales de alimentación de haluro de plomo.

Aunque la anterior discusión ha sido descriptiva
de un método continuo para hacer funcionar el procedimien-
to de la presente invención, también se considera que la
recuperación de plomo metal a partir de una fuente de sul-
furo de plomo se pueda efectuar también en un tipo de fun-
cionamiento discontinuo. Cuando se usa este tipo de fun-
cionamiento, se pone una cierta cantidad del material de
carga en un aparato de secado, tal como un horno, y se so-
mete a una etapa de secado a una temperatura dentro del
10 intervalo antes expuesto. Una vez completada la etapa de
secado, el material de carga se pone luego en un aparato
apropiado, y se somete después a la acción de un agente
de halogenación. En la medida en que la halogenación del
sulfuro de plomo es de naturaleza exotérmica, el calor de
reacción que se desprende se controlará dentro del inter-
valo de funcionamiento deseado antes indicado, aunque se
contempla que se pueden disponer medios de calentamiento
o enfriamiento para estabilizar la temperatura de la reac-
ción. Una vez completada la conversión del sulfuro de plo-
mo al haluro deseado, el producto halogenado se lava lue-
go para disolver cualesquiera compuestos de haluro de me-
tal soluble distinto del plomo, que pueden estar presentes
como impurezas en el material de carga. El producto sólido
20
25
30

1 lavado se separa del agua por medios usuales, tal como
filtración, decantación, etc, y luego se pone en un apa-
rato apropiado, donde se somete a la acción de una solu-
ción de lixiviación con salmuera, siendo solubilizado el
5 haluro de plomo. Tras agitar la solución durante un pe-
rioro de tiempo predeterminado, suficiente para disolver
el haluro de plomo, mientras se mantiene el pH de la so-
lución en un intervalo de aproximadamente 4 a aproxima-
mente 6, por adición de una cantidad controlada de solu-
ción cáustica o ácido halohídrico, si es necesario, el
10 haluro de plomo soluble se separa del azufre elemental y
residuo, y luego se recupera. Después se pone el filtra-
do en un aparato y se somete a la acción de un agente re-
ductor, mientras se mantiene la temperatura en el interva-
lo de aproximadamente 80° a aproximadamente 120°C, para
15 mantener el haluro de plomo en forma soluble. De nuevo,
el residuo sólido resultante de la acción del agente re-
ductor se separa de la solución líquida, por medios usua-
les, tras lo cual la solución líquida se pone en otro apa-
rato y se somete a la acción de un agente oxidante y hie-
20 rro, mientras se mantiene la temperatura en el intervalo
antes mencionado. Tras separar el residuo sólido que re-
sulta de la reacción de oxidación, la solución se enfría
después, para separar por cristalización en compuesto -
haluro de plomo, seguido por una electrolisis con baño de
25 sal fundida, o bien se somete a un procedimiento acuoso
de recuperación electrolítica, para recuperar plomo metal.

Los siguientes ejemplos se dan con el fin de -
ilustrar el procedimiento de la presente invención. Sin
30 embargo, estos ejemplos se dan simplemente con fines de

1 ilustración, y no están destinados a limitar el ámbito, en general amplio, de la presente invención, a un acuerdo estricto con ellos.

5 EJEMPLO I

En este ejemplo, 10 kilogramos de un concentrado de sulfuro de plomo con contenido relativamente alto de impurezas de antimonio, cinc, cobre, hierro y plata, se hicieron reaccionar con 2,7 kg de cloro gaseoso durante un periodo de 5,4 horas, mientras se mantenía la temperatura del reactor entre 93 y 101°C. Tras ello, el material se envejeció durante un periodo adicional de 1 hora, a una temperatura de aproximadamente 85°C. Un análisis del concentrado de plomo, antes y después de clorar, se expone a continuación:

15

Elemento	<u>Análisis, % en peso</u>		
	<u>Antes de clorar</u>	<u>Después de clorar</u>	<u>% conversión</u>
Plomo	67,8	54,4	98
Hierro	5,45	4,41	--
Cobre	0,72	0,78	--
Cinc	4,00	3,1	--
Plata	1,4 [*]	-----	--
Antimonio	0,30	-----	--
Bismuto	<0,10	-----	--
Azufre	17,8	14,6	--
Cloro	-----	21,0	--

* g/kg

30

Tras ello, 30 gramos del producto clorado se la-

1 varon con agua, por tratamiento con 150 cc de agua durante un periodo de 30 minutos a una temperatura de 25°C, mientras se mantenía el pH en el intervalo de 2,05 a 6,0. El filtrado de la solución acuosa se analizó con los siguientes resultados:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
5 <u>Plomo</u>					
ppm	2325	3350	1125	3175	2075
Extracción, %	2,84	4,1	1,4	3,9	7,54
<u>Hierro</u>					
ppm	2050	1950	645	1900	1800
10 Extracción, %	31,0	29,5	6,7	28,7	27,2
<u>Cinc</u>					
ppm	875	875	400	925	800
Extracción, %	18,8	18,8	8,6	20,0	17,2
<u>Cobre</u>					
15 ppm	550	550	0	545	570
Extracción, %	47	47	0	46,6	45,3

Tras ello, el concentrado procedente del lavado con agua se sometió a lixiviación con salmuera, usando como lixiviación con salmuera una solución de cloruro sódico al 25%. Se analizaron 100 cc de filtrado tras mantener el pH en un intervalo de 4,7 a 5,9. Los resultados se exponen en la tabla siguiente:

25

30

080279

1

<u>Hierro</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
ppm	110	140	15	160	110
Extracción, %	0,8	1,0	0,1	1,2	0,8
<u>Cinc</u>					
ppm	50	31,3	75	37,5	62,5
Extracción, %	0,5	0,3	0,80	0,40	0,7
<u>Cobre</u>					
ppm	0	0	0	0	0
Extracción, %	0	0	0	0	0

5

10

El filtrado o solución procedente de la lixiviación con salmuera se sometió luego a una etapa de purificación, por tratamiento con polvo de plomo. El análisis de la solución mostró que contenía 10 partes por millón de plata. Para separar la plata, 500 cc de la solución de lixiviación con salmuera se trataron durante un periodo de 1 hora, a una temperatura de 100°C, con 200 miligramos de polvo de plomo. La plata se separó por precipitación durante el ensayo, y se halló que, tras separación del precipitado, la porción líquida que había contenido 10 partes por millón antes del tratamiento contenía no más de 1 parte por millón de plata, y menos de 10 partes por millón de antimonio, tras tratamiento con polvo de plomo.

15

20

25

30

El líquido que contiene cloruro de plomo en solución, junto con otros posibles contaminantes tales como antimonio, bismuto y arsénico, se puede tratar luego con hierro y un agente oxidante, tal como aire, por paso de aire a través de la solución mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 100°C. Tras un periodo de apro-

080279

1 aproximadamente 1 hora, la solución se puede filtrar para separar las impurezas precipitadas, y el cloruro de plomo, relativamente puro, se puede precipitar pasando dicha solución a un aparato de cristalización a una temperatura menos de aproximadamente 60°C. El cloruro de plomo precipitado se
5 puede mezclar luego con cloruro sódico, seguido por electrolisis, efectuándose dicha electrolisis de las sales fundidas a una temperatura de aproximadamente 550°C, usando una tensión de 2,4 voltios. El plomo metal deseado se puede recuperar por sangrado del aparato de electrolisis.

10

EJEMPLO II

En este ejemplo, un concentrado de sulfuro de plomo que no contiene un tanto por ciento tan alto de contaminantes tales como antimonio, cinc, hierro, cobre y plata,
15 fué clorado secando 10 kilogramos del concentrado en un horno a 110°C, durante un periodo de 4 horas. El concentrado así secado fué clorado luego por tratamiento a una temperatura de aproximadamente 95°C, durante un periodo de
20 4,5 horas, usando 2400 gramos de cloro gaseoso. El concentrado así tratado se envejeció durante un periodo de 1,5 horas a 85°C. El análisis del producto clorado dió un tanto por ciento en peso de:

25	Pb	58,6%
	Cu	0,42%
	Fe	2,4%
	Zn	1,1%

Además se halló que el 95,0% del plomo se había convertido en cloruro de plomo.

30

1 Después, cuatro porciones de 50 gramos del concentrado de cloruro de plomo se lavaron con agua, y el filtrado se llevó a 200 cc. El filtrado se analizó con los siguientes resultados:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
5 Vol. de agua de lavado, cc	150	150	150	150
Temp. de lavado, °C	25	100	100	25
Agua de lavado, % de NaCl	0	0	5	5
Vol. de filtrado, cc	200	200	200	200
10 pH del filtrado	2,2	3,9	4,1	2,6
Pb conc. en filtrado, ppm	5000	4000	3500	3000
Extracción de Pb en filtrado, %	3,4	2,7	2,4	2,0
15 Fe conc. en filtrado, ppm	1800	750	340	1700
Extracción de Fe en filtrado, %	30	12,5	5,6	28,3
Zn conc. en filtrado, ppm	210	250	255	215
Extracción de Zn en filtrado, %	7,6	9,1	9,3	7,8
20 Cu conc. en filtrado, ppm	375	50	75	450
Extracción de Cu en filtrado, %	35,7	4,8	7,1	43

25 El concentrado que se recuperó del lavado con agua se sometió luego a una lixiviación con salmuera, usando una solución de cloruro sódico al 25%, efectuándose dicha lixiviación a una temperatura de 100°C. El filtrado procedente de la lixiviación con salmuera, tras separación

30

080279

1 de azufre elemental y ganga, se analizó con los siguientes resultados:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Filtrado de lixiviación con salmuera, cc	300	300	300	300
5 Filtrado de lixiviación con salmuera, pH	4,5	4,5	4,8	4,8
Fe conc. en filtrado, ppm	14	10	12	12
10 Extracción de Fe en filtrado, %	0,8	0,6	0,7	0,7
Zn conc. en filtrado, ppm	4,6	6,0	2,8	3,8
Extracción de Zn en filtrado, %	0,6	0,7	0,3	0,5
15 Cu conc, en filtrado, ppm	0,0	0,0	0,0	0,0
Extracción de Cu en filtrado, %	0,0	0,0	0,0	0,0

20 Tras ello, la solución se puede someter luego a una reacción de reducción, por tratamiento con 200 miligramos de polvo de plomo mientras se mantiene la temperatura de la solución a aproximadamente 100°C durante un periodo de 1 hora. Luego, el residuo que se forma por separación de plata y otras impurezas se puede separar de dicho residuo y someter a una reacción de oxidación, donde la solución se trata con un agente oxidante, tal como peróxido

25 sódico más hierro férrico, mientras se mantiene la temperatura de la solución a aproximadamente 80 a 120°C durante un periodo adicional de aproximadamente 1 hora. Tras sepa-

1 ración de las impurezas sólidas, el líquido que contiene cloruro de plomo purificado en solución se trata luego de manera similar a la expuesta en el Ejemplo I, con lo que se puede recuperar plomo metal relativamente puro por un procedimiento de electrolisis.

5

10

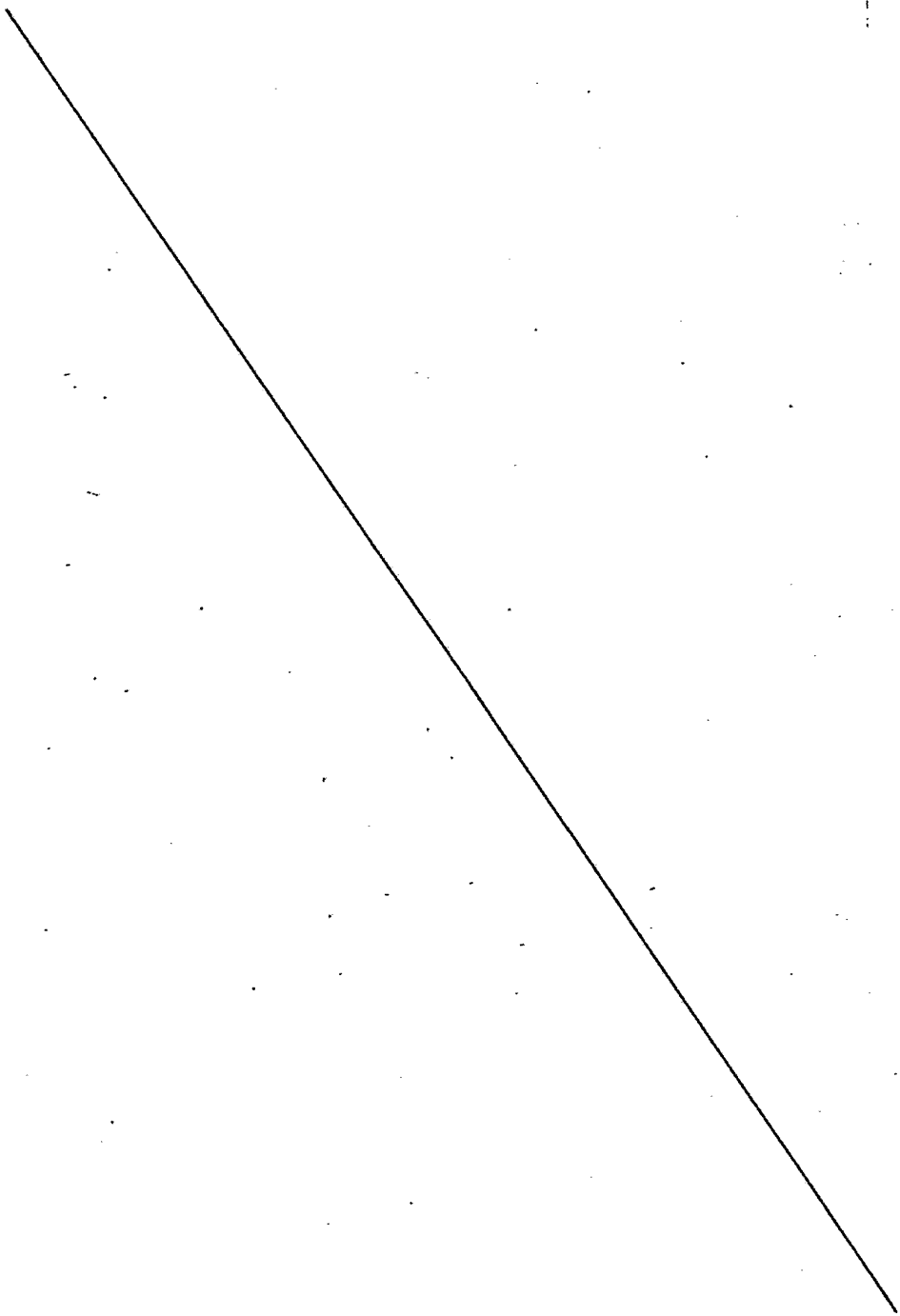
15

20

25

30

080279



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

1ª.- Un procedimiento mejorado para la recuperación de cantidades valiosas de plomo de una fuente que lleva plomo y que contiene azufre, que comprende las etapas de: (a) halogenar dicha fuente que lleva plomo, a una temperatura elevada, (b) lavar la mezcla halogenada, (c) lixiviar la mezcla lavada con salmuera, (d) filtrar la solución resultante para separar azufre elemental y residuo del haluro de plomo soluble, y (e) recuperar los contenidos de plomo deseado, en el que la mejora comprende tratar el haluro de plomo soluble con un agente reductor, filtrar para separar el residuo insoluble, seguir tratando luego el haluro de plomo soluble con un agente oxidante y hierro, y filtrar la solución para separar el residuo insoluble, antes de recuperar dichos contenidos de plomo.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicha halogenación se efectúa a una temperatura comprendida entre aproximadamente 90 y aproximadamente 120°C.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o 2ª, donde la halogenación de la fuente que lleva plomo se efectúa tratando dicha fuente con cloro gaseoso.

30

080279

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, donde dicha lixiviación de la mezcla de lavado se efectúa a una temperatura comprendida en

1 tre aproximadamente 80 y aproximadamente 120°C.

5 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, donde dicho tratamiento con un agente reductor y el tratamiento con un agente oxidante se efectúan, ambos, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 80° y aproximadamente 120°C.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, donde dicho agente reductor se selecciona del grupo que consta de polvo de plomo, sulfuro sódico, y sulfuro de hidrógeno.

10 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, donde dicho agente oxidante se elige del grupo que consta de cloro, peróxido de hidrógeno y aire.

15 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, donde la recuperación de los contenidos de plomo se efectúa por recuperación electrolítica acuosa del haluro de plomo soluble.

20 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, donde la recuperación de los contenidos de plomo se efectúa por cristalización del haluro de plomo, y luego recuperación de plomo metal por electrolisis con sal fundida.

25 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, donde dicha electrolisis se efectúa utilizando una mezcla de sal fundida.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, donde dicha mezcla de sal fundida es una mezcla de cloruro sódico-cloruro de plomo.

30 12ª.- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA RECUPERACIÓN

1 RACION DE CANTIDADES VALIOSAS DE PLOMO A PARTIR DE UNA
FUENTE QUE LLEVA PLOMO Y QUE CONTIENE AZUFRE".

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

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

Madrid, 19.FEB.1979

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.

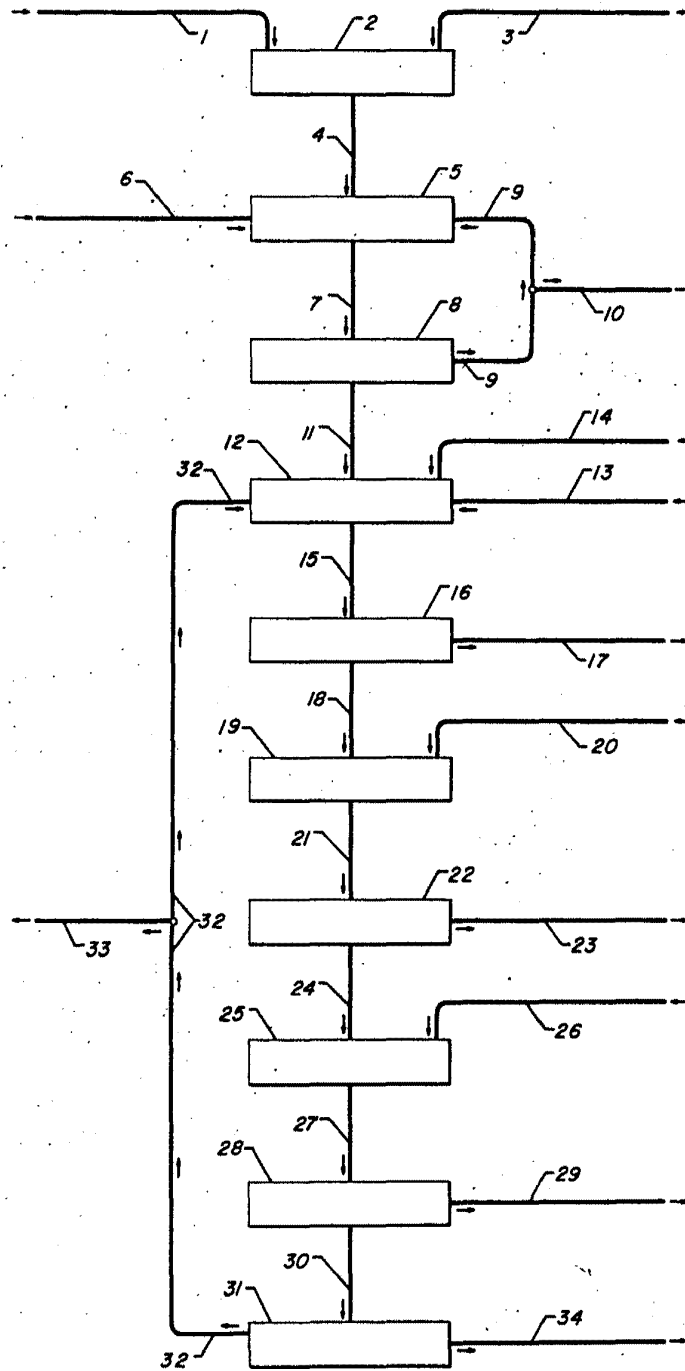
10

15

20

25

,30



Oscar E. Elzaburo
For [Signature]