

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 632**

51 Int. Cl.:

**C22B 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2013 PCT/IB2013/002540**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14076547**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2013 E 13812067 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2920330**

54 Título: **Recuperación de plomo de un material oxidado mixto**

30 Prioridad:

**13.11.2012 US 201261725824 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**06.03.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y  
THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FASSBENDER, STEFAN;  
DREISINGER, DAVID y  
WU, ZHENGHUI**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 657 632 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Recuperación de plomo de un material oxidado mixto

## ANTECEDENTES

5 El plomo se utiliza en una variedad de aplicaciones, que incluyen, por ejemplo, edificación, baterías para el almacenamiento de energía (por ejemplo, baterías de ácido-plomo), armamento (por ejemplo, balas, perdigones, etc.), y aleaciones (por ejemplo, soldaduras, peltres, aleaciones de bajo punto de fusión, etc.). Con una aplicación tan difundida, la producción anual de plomo se ha expandido hasta más de cuatro millones de toneladas de metal refinado. El plomo se puede recuperar de menas naturales (por ejemplo, en una variedad de formas minerales) o de procesos de reciclaje. Algunos procesos de recuperación de plomo incluyen la minería de menas, flotación con espumas (que produce un concentrado de plomo de alto grado), fundición del concentrado de plomo (que produce plomo metálico crudo), y refinado del plomo metálico crudo. En los procesos de recuperación de plomo que incluyen fundición frecuentemente se utilizan altas temperaturas, que pueden generar productos volátiles que son difíciles de controlar y/o contener.

15 WO 2007/099119 se refiere a un proceso para la digestión en medio ácido de compuestos que contienen metal por lixiviación por medio de un lixivante acuoso, donde el lixivante acuoso: i) contiene un ácido alcanosulfónico y, de ser apropiado, ácido sulfúrico y/o tensioactivo y/o ii) una mezcla de una sal de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico y también, de ser apropiado, un tensioactivo. Además, también se proveen un lixivante acuoso que contiene uno o más ácidos alcanosulfónicos y, de ser apropiado, ácido sulfúrico y/o tensioactivo y también un lixivante acuoso que contiene una o más sales de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico y, de ser apropiado, tensioactivo.

## 20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

25 Características y ventajas de los ejemplos de la presente invención se harán evidentes al referirse a la siguiente descripción detallada y las figuras, en las cuales los números de referencia similares corresponden a componentes similares, aunque quizás no idénticos. En aras de la brevedad, los números de referencia o las características que tienen una función descrita anteriormente pueden describirse o no en conexión con otros dibujos en los que aparecen.

La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que representa un ejemplo de un método para recuperar el plomo de un material de plomo oxidado mixto y

La Figura 2 es una ilustración esquemática de una celda electroquímica no dividida para realizar una etapa de electrólisis de un ejemplo del método para recuperar el plomo de un material de plomo oxidado mixto.

## 30 DESCRIPCIÓN DETALLADA

35 La presente invención se refiere en general a la recuperación de plomo de un material oxidado mixto. En algunos ejemplos del método que se divulga aquí se utiliza ácido metansulfónico (MSA) para la recuperación del plomo de materiales mixtos de plomo oxidado, como por ejemplo materiales que contienen óxido de plomo (es decir, PbO), carbonato de plomo (es decir, cerusita o PbCO<sub>3</sub>), y/o sulfato de plomo (por ejemplo, anglesita o PbSO<sub>4</sub>). Se ha descubierto que el uso de ácido metansulfónico en los métodos que se divulgan aquí permite recuperar el plomo de diversos materiales mixtos de plomo oxidado a la vez que se evita de manera ventajosa la fundición a altas temperaturas y el uso de otros ácidos, que pueden ser inestables o puede introducir otros problemas no deseables de la recuperación del plomo.

40 Ahora con referencia a la Figura 1, se muestra esquemáticamente un ejemplo del método 10 para la recuperación de plomo de un material mixto de plomo oxidado. En los ejemplos que se divulgan aquí, el material mixto de plomo oxidado MOPbM puede ser una mena mixta de plomo oxidado o un concentrado mixto de plomo oxidado, cualquiera de los cuales incluye uno o más de: óxido de plomo, carbonato de plomo, y sulfato de plomo. El concentrado mixto de plomo oxidado se puede formar a partir de una mena mixta de plomo oxidado. Antes de llevar a cabo los métodos de recuperación que se divulgan aquí, el material mixto de plomo oxidado MOPbM se puede someter a un proceso de reducción del tamaño de partícula (es decir, pulverización). Generalmente es deseable que el tamaño de partícula del material mixto de plomo oxidado MOPbM tenga cualquier valor dentro del rango 10 µm y aproximadamente 500 µm. En un ejemplo, el tamaño de partícula reducido puede tener cualquier valor dentro del rango entre 50 µm y aproximadamente 100 µm. La pulverización se puede realizar por trituración, molienda, u otro proceso apropiado de reducción del tamaño. La reducción de tamaño puede permitir la obtención de una mayor reactividad del material de plomo MOPbM y una mayor eficiencia de la extracción de plomo.

Al principio del método 10 que se muestra en la Figura 1, el ácido metansulfónico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, que aquí también se denomina MSA) se selecciona como agente de lixiviación para el proceso. En la Figura 1, la selección del ácido

metansulfónico se muestra como "MSA". El ácido metansulfónico es un ácido orgánico fuerte que está virtualmente libre de iones de metal y sulfatos. Se ha descubierto que el plomo es altamente soluble en ácido metansulfónico. Por ejemplo, el plomo tiene una solubilidad de 143 g por cada 100 g de ácido metansulfónico en solución. Por lo tanto, es particularmente deseable seleccionar este ácido para los métodos de recuperación del plomo 10 que se divulgan aquí. Además, los métodos de recuperación del plomo 10 en los que utiliza MSA sorprendentemente incluyen una rápida extracción por lixiviación (por ejemplo, de entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 120 minutos) y completitud de la reacción.

En los ejemplos que se divulgan aquí, el ácido metansulfónico se utiliza en una solución acuosa que incluye entre aproximadamente 0,01 % en peso de MSA y aproximadamente 30 % en peso de MSA, y el resto de agua. En otros ejemplos, la solución acuosa puede incluir agua y entre aproximadamente 0,05 % en peso de MSA y aproximadamente 10 % en peso de MSA, o agua y entre aproximadamente 0,25 % en peso de MSA y aproximadamente 5 % en peso de MSA. La solución acuosa se puede hacer diluyendo una forma concentrada del MSA con una cantidad deseable de agua. En un ejemplo, el ácido metansulfónico es MSA LUTROPUR® o MSA LUTROPUR® 100 (ambos se pueden obtener comercialmente de BASF Corp., situada en Florham Park, NJ), y se agrega una cantidad apropiada de agua a la forma más concentrada de MSA para obtener la solución con el porcentaje en peso de MSA que se desea. Aquí, la solución que incluye ácido metansulfónico se puede denominar una solución de MSA.

En la Figura 1, con el numeral de referencia 12, el material mixto de plomo oxidado MOPbM se expone a la solución de MSA. La exposición del material mixto de plomo oxidado MOPbM a la solución de MSA incluye el contacto del material mixto de plomo oxidado MOPbM sólido con la solución líquida de MSA. El contacto sólido-líquido se puede realizar by lixiviación en pila, lixiviación en bateas, lixiviación en vertederos, o por producción de una pasta con el material mixto de plomo oxidado MOPbM y la solución de MSA. El material mixto de plomo oxidado MOPbM se mezcla con la solución de MSA para producir una suspensión. La exposición del material mixto de plomo oxidado MOPbM a la solución de MSA inicia la lixiviación del plomo en medio ácido del óxido de plomo y/o el carbonato de plomo presente en el material mixto de plomo oxidado MOPbM, y genera un lixiviado líquido.

La cantidad del material mixto de plomo oxidado MOPbM y la cantidad de la solución de MSA que se utiliza puede depender de una concentración objetivo de plomo para el lixiviado líquido que se forma durante el paso del método 10 que se muestra con el numeral de referencia 12. En un ejemplo, la proporción sólido:líquido (es decir, proporción entre MOPbM y solución de MSA) se selecciona de manera tal que el lixiviado líquido que se obtiene como resultado tiene una concentración de plomo que es suficiente para llevar a cabo la electrólisis del plomo. En un ejemplo, la concentración objetivo de plomo en el lixiviado líquido se encuentra dentro del rango entre aproximadamente 5 g Pb/L del lixiviado y la saturación. Como un ejemplo, la concentración objetivo de plomo en el lixiviado líquido es de 50 g Pb/L del lixiviado. La concentración objetivo de plomo puede variar dependiendo, por lo menos en parte, de la fuerza de la solución de MSA que se va a utilizar y de la temperatura que se vaya a utilizar durante la lixiviación. Para conseguir la concentración objetivo de plomo, la proporción de sólido a líquido se selecciona de manera tal que la suspensión de MOPbM en la solución de MSA incluya entre aproximadamente 1 % de sólidos y aproximadamente 50% de sólidos.

Se debe entender que la composición de la solución de MSA se puede seleccionar también para que coincida con la concentración objetivo de plomo. Como un ejemplo, se puede proveer una molécula de MSA por cada molécula de plomo que se deba disolver. También puede ser deseable que haya presente un exceso de MSA para conservar un nivel mínimo de ácido libre en solución. Por lo tanto, se pueden utilizar aproximadamente 0,47 g de MSA por gramo de plomo que se desea lixiviar. En un ejemplo, si el material mixto de plomo oxidado MOPbM incluye aproximadamente 50% de plomo y la concentración objetivo es de 500 g de plomo por litro de lixiviado, entonces la cantidad de MSA en la solución de MSA puede ser de aproximadamente 118 g MSA/L. La cantidad de MSA se puede calcular usando la siguiente ecuación:

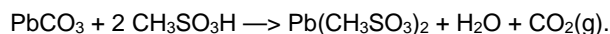
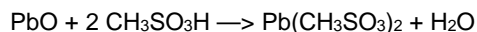
$$500 \text{ g Pb/L} \times 50\% \text{ (es decir, } 50/100) \times 0,47 \text{ g MSA/g Pb} = 117,5 \text{ g MSA/L.}$$

La suspensión del material mixto de plomo oxidado MOPbM y solución de MSA se puede mantener a una temperatura predeterminada durante un tiempo predeterminado mientras se deja formar el lixiviado líquido. La temperatura predeterminada puede tener cualquier valor dentro del rango entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 100°C o el punto de ebullición del agua. En un ejemplo, la temperatura predeterminada se encuentra dentro del rango entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 80°C. En otro ejemplo, la temperatura predeterminada puede tener cualquier valor dentro del rango entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 50°C. La temperatura de la suspensión se puede aumentar hasta alguna temperatura en el extremo superior de los rangos que se acaban de mencionar para acelerar la velocidad y la extensión de la lixiviación del plomo. El tiempo durante el que se debe mantener la suspensión puede ser cualquier tiempo suficiente para extraer una cantidad deseable del plomo soluble del material mixto de plomo oxidado MOPbM. En un ejemplo, el tiempo se encuentra dentro del rango entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 120 minutos.

Mientras se está formando el lixiviado líquido, también se puede agitar la suspensión. La agitación se puede realizar

usando cualquier mecanismo apropiado que incluya a reactor con deflectores y agitación, un agitador magnético, etc.

- 5 El lixiviado líquido que se forma incluye agua y una sal metanosulfonato de plomo que es soluble en agua. La sal metanosulfonato de plomo es el producto de la lixiviación con ácido del óxido de plomo y/o el carbonato de plomo que originalmente estaban presentes en el material mixto de plomo oxidado MOPbM. Las reacciones que pueden suceder durante la formación del lixiviado líquido incluyen:

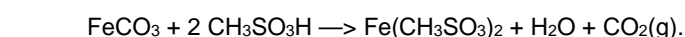


- 10 La primera reacción incluye a la reacción del óxido de plomo (PbO) con el ácido metansulfónico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) para generar la sal metanosulfonato de plomo (Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y agua. La segunda reacción incluye la reacción del carbonato de plomo (PbCO<sub>3</sub>) con el ácido metansulfónico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) para generar la sal metanosulfonato de plomo Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, agua, y dióxido de carbono (en forma gaseosa).

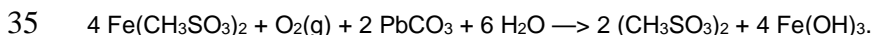
- 15 El lixiviado líquido también puede incluir un material sólido, es decir, un sólido o residuo de lixiviación. Por lo tanto, el lixiviado líquido se puede exponer a un proceso de separación sólido-líquido (que en la Figura 1 se muestra con el numeral de referencia 14). La separación sólido-líquido se puede realizar usando espesamiento, filtración, centrifugación, tratamiento con ciclón, u otra técnica similar en combinación con lavado. La separación sólido-líquido da como resultado la separación del lixiviado sólido/residuo del lixiviado líquido. El uso del lixiviado sólido/residuo se expondrá en mayor profundidad más adelante en el presente documento con referencia a los numerales de referencia 22 a 26 de la Figura 1.

- 20 Después de la separación sólido-líquido, el lixiviado líquido aún puede contener impurezas. Por lo tanto, el paso que se muestra con el numeral de referencia 16 de la Figura 1 incluye purificar el lixiviado líquido. Los reactivos R se pueden agregar al lixiviado líquido de manera tal de eliminar las impurezas I. algunos ejemplos del reactivo R incluyen agentes para el ajuste del pH o plomo metálico en polvo o en fragmentos.

- 25 En un ejemplo, la purificación del lixiviado líquido se consigue usando ajuste del pH, con aireación o sin ella, para oxidar e hidrolizar las impurezas, como por ejemplo hierro, aluminio, cromo, etc. En este ejemplo, los agentes para el ajuste del pH apropiados incluyen carbonato de plomo, hidróxido de sodio, óxido de calcio, carbonato de calcio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, y carbonato de sodio. El agente para el ajuste del pH se puede agregar en cualquier cantidad suficiente para conseguir un valor de pH deseable. Por ejemplo, el agente para el ajuste del pH se puede agregar al lixiviado líquido hasta que el pH del lixiviado llegue al valor objetivo. Como un ejemplo, si en el material mixto de plomo oxidado MOPbM hay carbonato de hierro presente antes de la lixiviación con la solución de MSA, el hierro se extraerá con el plomo hacia el líquido lixiviado, según se muestra en la siguiente reacción:



El hierro se puede eliminar por ajuste del pH usando un exceso de carbonato de plomo y oxidación con aire o oxígeno. En la siguiente reacción se muestra la eliminación de hierro por ajuste del pH:



- 40 En otro ejemplo, para purificar el lixiviado líquido se puede utilizar una cementación. Durante la cementación, se utiliza el plomo metálico en polvo o en fragmentos para precipitar otros metales nobles, como por ejemplo cobre. La cantidad de plomo metálico en polvo o en fragmentos que se utilice dependerá, por lo menos en parte, de la cantidad de impurezas que se deban eliminar. En un ejemplo, la cantidad de plomo metálico en polvo o en fragmentos es proporcional a la cantidad de impurezas que se deban eliminar. Por lo tanto, puede ser deseable usar cantidades casi estequiométricas. Dependiendo de la impureza metálica que se deba eliminar, también puede ser deseable incluir un exceso del plomo metálico en polvo o en fragmentos (es decir, una cantidad mayor que la cantidad estequiométrica).

- 45 En aún otro ejemplo, la purificación también se puede realizar con extracción con solventes, intercambio iónico, o precipitación (por ejemplo, precipitación con sulfuros) de manera tal de eliminar las impurezas I y producir un lixiviado líquido purificado que es apropiado para la electrólisis.

- 50 La extracción con solventes se puede realizar mezclando una solución orgánica que contiene el extractante con el lixiviado líquido acuoso. Al mezclar se extrae la impureza a la fase orgánica. Los reactivos para la extracción con solventes pueden variar, dependiendo del tipo de impureza que se deba eliminar. Algunos ejemplos de reactivos apropiados para la extracción con solventes incluyen: ácido di-2-etil-hexilfosfórico y ácidos fosfónicos o fosfónicos similares, salicilaldoxima, mezclas que incluyen salicilaldoxima, ácidos VERSATIC™ (es decir, moléculas ricas en

- 5 carbono altamente ramificadas con funcionalidades éster vinílico, éster glicídico, acrilato, hidroxilo y/o carboxílicas, de Momentive Specialty Chemicals, Gahanna, OH), etc. Después de mezclar la solución orgánica y el lixiviado líquido acuoso, las dos soluciones se separan, por ejemplo, mediante sedimentación por gravedad. En este punto, la solución orgánica está cargada de la impureza, y esta solución se puede exponer a una depuración. Luego, el lixiviado líquido acuoso purificado se puede utilizar en una electrólisis.
- 10 Para la purificación del lixiviado líquido por intercambio iónico, se pone en contacto una resina de intercambio iónico con el lixiviado líquido impuro en una columna o en un reactor con agitación. Las resinas de intercambio iónico apropiadas pueden incluir intercambiadores ácidos fuertes o intercambiadores del tipo quelante. Cuando se utiliza precipitación para purificar el líquido lixiviado, al lixiviado líquido se le agrega un precipitante químico para precipitar la impureza como una partícula sólida. Las impurezas que se encuentran como partículas sólidas se eliminan usando cualquier técnica apropiada, como por ejemplo filtración, espesamiento (por ejemplo, sedimentación por gravedad y lavado), u otro método similar. Algunos ejemplos de precipitantes químicos que forman precipitados de sulfuros incluyen sulfuro de hidrógeno gaseoso, sulfhidrato de sodio, sulfuro de calcio, sulfuro de sodio, etc.
- 15 Aunque aquí se han dado diversos ejemplos, se debe entender que se puede utilizar cualquier método de purificación que sea apropiado para eliminar selectivamente las impurezas que estén presentes en el líquido lixiviado, con la condición de que la sal soluble metanosulfonato de plomo permanezca en solución.
- 20 Luego, el lixiviado líquido purificado se expone a una electrólisis para recuperar el plomo. Esto se muestra en el paso 18 de la Figura 1. Según se muestra en la Figura 2, se puede realizar una electrólisis en una celda electroquímica no dividida 30 que contiene un ánodo 32 y un cátodo 34. Aunque se muestran un único ánodo 32 y un cátodo 34, se debe entender que una única celda 30 puede incluir múltiples ánodos 32 y cátodos 34. Algunos ejemplos de materiales apropiados para los ánodos 32 incluyen grafito, estructuras de titanio recubiertas con óxidos de metal precioso (es decir, ánodos de tipo DSA), o cualquier otro material de ánodo. Algunos ejemplos de materiales apropiados para los cátodos 34 incluyen plomo, acero inoxidable, materiales reciclables similares, o cualquier otro material de cátodo.
- 25 El lixiviado líquido purificado se introduce en la celda 30 y funciona como un electrolito 36.
- 30 Los electrodos 32, 34 se pueden conectar a un suministro de energía 38 a través de un circuito externo 40. Durante la operación, el suministro de energía 38 y el circuito 40 permiten que la corriente eléctrica y los electrones ( $e^-$ ) fluyan entre los electrodos 32, 34. En un ejemplo, se suministra corriente al ánodo 32 con una densidad de corriente dentro del rango entre aproximadamente  $100 \text{ A/m}^2$  y aproximadamente  $1000 \text{ A/m}^2$ . La densidad de corriente se puede variar dependiendo, por lo menos en parte, de la configuración de la celda 30.
- 35 Cuando se hace funcionar la celda 30, el suministro de energía 38 suministra una corriente continua (DC) al ánodo 32, y se inicia la extracción electrolítica. En la extracción electrolítica, la corriente se hace pasar desde el ánodo 32 a través del lixiviado líquido purificado (es decir, el electrolito 36) que contiene el plomo. Se debe entender que una corriente de iones fluye en las soluciones. Los cationes son atraídos hacia el cátodo 34 y los aniones son atraídos hacia el ánodo 32, y de sea manera son conducidos por el gradiente de tensión que hay en la solución entre los electrodos 32, 34. El plomo se extrae a medida que se deposita, en un proceso de electrodeposición, sobre el cátodo 34. La reacción química total en la celda 30 es:
- $$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pb} + 2 \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$$
- donde las siguientes reacciones tienen lugar en el ánodo y el cátodo, respectivamente:
- 40  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$
- $$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 2 e^- \longrightarrow \text{Pb} + 2 \text{CH}_3\text{SO}_3^-.$$
- Como se ilustra en las ecuaciones químicas, al electrolizar la solución de metanosulfonato de plomo (es decir,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ) purificada, el plomo se recupera en forma metálica en el cátodo 34 y en el ánodo 32 hay evolución de oxígeno.
- 45 Al completar la electrólisis (y extracción electrolítica), se empobrece el contenido de plomo presente en el electrolito 36 (es decir, el lixiviado líquido purificado) que contiene ácido metansulfónico. En este punto (numeral de referencia 20 en la Figura 1) el electrolito 36 que contiene ácido metansulfónico empobrecido en plomo, se puede reciclar y se puede utilizar en la solución de MSA en otro ciclo de recuperación del plomo. Cuando el MSA reciclado se utiliza en otro ciclo de recuperación del plomo, se puede agregar cierta cantidad de MSA concentrado para generar una nueva solución de MSA que incluye entre aproximadamente 0,01 % en peso de ácido metansulfónico y aproximadamente 30 % en peso de ácido metansulfónico.
- 50

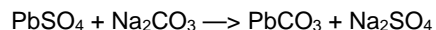
La electrólisis (y extracción electrolítica) se puede llevar a cabo durante cualquier lapso de tiempo que se desee para extraer el plomo del electrolito 36. En un ejemplo, la electrodeposición se deja suceder durante un período dentro del rango entre aproximadamente 1 día y aproximadamente 7 días. Esto puede generar depósitos relativamente espesos de plomo puro sobre el cátodo 34.

- 5 Durante la electrólisis, la temperatura de la celda 30 puede encontrarse dentro del rango entre la temperatura ambiente (por ejemplo, 20°C) y aproximadamente 80°C. En un ejemplo, la temperatura de la celda 30 se mantiene entre aproximadamente 35°C y aproximadamente 45°C.

10 A la celda 30 se le pueden agregar aditivos electroquímicos, como por ejemplo una cola animal, sulfonatos de lignina, áloes, etc. Para suavizar el depósito en el cátodo y minimizar la contaminación. La cantidad de todo el aditivo electroquímico que se agregue puede ser menor de 1 g/L de solución y menor de 1 kg/t (es decir, toneladas o toneladas métricas) de metal electrodepositado.

15 Nuevamente con referencia al paso que se muestra con el numeral de referencia 14 en la Figura 1, después de que ocurre la separación sólido-líquido, el método 10 puede incluir además unos pasos adicionales en las cuales se utiliza el lixiviado sólido/residuo separado. Dichos pasos adicionales pueden ser particularmente deseables cuando hay sulfato de plomo presente en el material mixto de plomo oxidado MOPbM original. El sulfato de plomo no se lixivia durante la lixiviación con ácido (es decir, en el paso que se muestra con el numeral de referencia 12 en la Figura 1), por lo menos en parte debido a que sulfato de plomo es esencialmente insoluble en la solución de MSA. En los pasos del método 10 que se muestran con los numerales de referencia 22 a 26, el sulfato de plomo se puede convertir en carbonato de plomo, que se puede reciclar en una solución de MSA en otro ciclo de recuperación del plomo.

20 Con el numeral de referencia 22 en la Figura 1, el lixiviado sólido/residuo separado que se recupera como resultado de la separación sólido-líquido del lixiviado líquido se trata con una fuente de carbonato soluble (que en la Figura 1 se muestra como CO<sub>3</sub>). algunos ejemplos de la fuente de carbonato soluble incluyen carbonato de sodio, potasio carbonato, o amonio carbonato. Durante este tratamiento, se hace una pasta del lixiviado sólido/residuo con una solución acuosa que contiene la fuente de carbonato soluble. La producción de la pasta se puede llevar a cabo i) con una alta densidad de sólidos y una cantidad suficiente del carbonato soluble, y ii) durante un tiempo y a una temperatura tal que las fases de sulfato de plomo /minerales en el lixiviado sólido/residuo se conviertan en carbonato de plomo. En un ejemplo, la proporción entre el carbonato en solución y el sulfato en los sólidos es de por lo menos 1:1 sobre una base mol:mol. Un ejemplo de la reacción que puede suceder cuando se trata el lixiviado sólido/residuo (que contiene sulfato de plomo, PbSO<sub>4</sub>) con carbonato de sodio como fuente de carbonato soluble es la siguiente:



35 El tratamiento del lixiviado sólido/residuo genera un segundo lixiviado líquido que incluye un segundo lixiviado sólido/residuo. El segundo lixiviado líquido es una solución de sulfato que contiene un carbonato de plomo sólido (es decir, el segundo lixiviado sólido/residuo). El segundo lixiviado líquido se puede exponer a un proceso de separación sólido-líquido (que se muestra con el numeral de referencia 24 de la Figura 1), que se puede llevar a cabo usando cualquiera de las técnicas descritas anteriormente. La separación sólido-líquido da como resultado la separación del segundo lixiviado sólido/residuo del segundo lixiviado líquido.

40 La solución de sulfato (es decir, el segundo líquido lixiviado, que se muestra como SO<sub>4</sub> en la Figura 1) se puede utilizar de cualquier manera que se desee. En el ejemplo provisto anteriormente, la solución de sulfato sodio se puede comercializar como un subproducto separado o se puede utilizar en otros procesos (tales como la fabricación de detergentes, o en el proceso Kraft para la producción de pasta de papel, etc.).

45 En este punto (es decir, con el numeral de referencia 26 en la Figura 1), se puede reciclar el segundo lixiviado sólido/residuo que contiene carbonato de plomo que se formó a partir del sulfato de plomo. Por ejemplo, el segundo lixiviado sólido/residuo se puede incorporar a una solución de MSA (con una cantidad adicional de material mixto de plomo oxidado MOPbM o sin ella) en otro ciclo de recuperación del plomo.

Aquí se dan ejemplos para ilustrar adicionalmente la presente invención. Se debe entender que dichos ejemplos se dan con el propósito de ilustrar y no se deben considerar como limitaciones al alcance de la presente invención.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1: Lixiviación de plomo usando MSA

50 Se obtuvo un concentrado de plomo que contenía 67,12% de Pb, 0,03% de Zn, 1,52% de Fe, 1,57% de Al, 11,12% de C (inorgánico) y 1,5% de S (total) de la mina Magellan (Australia). Se llevó a cabo una difracción de rayos X con análisis de Rietveld para identificar los minerales presentes en el concentrado. Dicho análisis reveló que el

concentrado incluía 67,8% de cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ), 1 % de galena ( $\text{PbS}$ ), 10,3% de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), 7,1 % de susanita ( $\text{Pb}_4(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ ), 3,3% de leadhillita ( $\text{Pb}_4(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ ), 8% de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y 2,6% de caolinita ( $\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).

5 El tamaño de partícula del concentrado de plomo fue de -150 + 74 micrones (es decir, mayor de 74 micrones y menor de 150 micrones), y se usó una solución con una concentración de ácido metansulfónico de 0,036 mol/L. Se agregaron 2 g del concentrado de plomo a 500 ml del ácido metansulfónico solución en un reactor de 1 L con deflectores y agitación sumergido en un baño de agua. Se agitó la mezcla a 400 rpm, y la temperatura mantuvo a 25°C. La mezcla se dejó en reposo en dichas condiciones. Se formó un lixiviado líquido, y se tomó una muestra del lixiviado después de 30 minutos. Esta muestra se analizó para determinar el plomo. Esta prueba reveló que después de 30 minutos de lixiviación, se extrajo a la solución un 85% del plomo presente en el concentrado.

10 El residuo del lixiviado líquido se recuperó y se analizó usando difracción de rayos X con análisis de Rietveld. El residuo contenía 0,5% de cerusita, 1,5% de galena, 62,4% de anglesita, 24,5% de cuarzo, 4,8% de caolinita, y 6,3% de moscovita. Dichos resultados confirman que la lixiviación con ácido metansulfónico extrajo del concentrado la mayor parte del plomo disponible.

### 15 **Ejemplo 2: Lixiviación con carbonato de sodio durante el proceso de lixiviación del plomo**

Se llevó a cabo otra prueba de lixiviación con MSA usando 10 g del concentrado de plomo descrito en el Ejemplo 1, excepto que el tamaño de partícula fue de -45 +38 micrones (es decir, mayor de 38 micrones y menor de 45 micrones). Se utilizó la solución de MSA de Ejemplo 1, excepto que se agregó un exceso del 50% de MSA. Esta prueba de lixiviación se llevó a cabo a 25°C durante 1 hora.

20 Se recuperó un residuo de lixiviación, se lavó, y se secó. Se llevó a cabo un proceso de lixiviación con carbonato de sodio durante 1 hora a 50°C con una proporción de líquido a sólido 10:1 y un exceso del 20% de carbonato de sodio. De este proceso se recuperó un residuo de lixiviación, se lavó, y se secó. La extracción total de plomo para este ejemplo fue del 98,04%.

25 Se debe entender que los rangos que se proveen aquí incluyen al rango que se especifica y a cualquier valor o subrango dentro del rango que se especifica. Por ejemplo, se debería interpretar que un rango entre aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  incluye no solo a los límites mencionados explícitamente de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , sino que también incluye valores individuales, como por ejemplo 15  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$ , etc., y subrangos, como por ejemplo entre aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 450  $\mu\text{m}$ , entre aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ , etc. Además, cuando se utiliza el término "aproximadamente" para describir un valor, esto quiere decir que se desea abarcar variaciones menores (de hasta +/- 10%) del valor que se especifica.

35 Durante toda la memoria descriptiva, las referencias a "un ejemplo", "otro ejemplo", etcétera, se refieren a que un elemento en particular (por ejemplo, una característica; estructura, y/o peculiaridad) descrito en conexión con el ejemplo se incluye en por lo menos uno de los ejemplos que se describen aquí, y puede estar presente en otros ejemplos o no. Además, se debe entender que, a menos que el contexto indique claramente otra cosa, los elementos descritos para cualquier ejemplo se pueden combinar en los diversos ejemplos de cualquier manera adecuada.

40 Debe entenderse que, a menos que el contexto indique claramente otra cosa, el uso de las palabras "un" y "una" y otros referentes singulares también pueden incluir el plural, tanto en la memoria descriptiva como en las reivindicaciones.

Aunque se han descrito en detalle varios ejemplos, para aquellos con experiencia en la técnica será evidente que los ejemplos que se divulgan se pueden modificar. Por lo tanto, la descripción anterior debe considerarse no limitativa.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la recuperación de plomo de un material mixto de plomo oxidado, donde dicho método comprende:
- seleccionar al ácido metansulfónico como un ácido para la lixiviación para el material mixto de plomo oxidado;
- 5 exponer al material mixto de plomo oxidado a una solución que incluye el ácido metansulfónico, para lixiviar de esa manera el plomo de cualquiera de: un óxido de plomo o un carbonato de plomo presentes en el material mixto de plomo oxidado, y generar un lixiviado líquido que incluye una sal de metanosulfonato de plomo,
- purificar el lixiviado líquido; y
- recuperar el plomo del lixiviado líquido purificado usando electrólisis.
- 10 2. El método que se define en la reivindicación 1 donde:
- la solución es una solución acuosa que incluye entre aproximadamente 0,01 % en peso de ácido metansulfónico y aproximadamente 30 % en peso de ácido metansulfónico; y
- el material mixto de plomo oxidado es una mena de plomo o un concentrado de plomo.
- 15 3. El método que se define en la reivindicación 2 donde antes de exponer el material mixto de plomo oxidado a la solución acuosa, el método además comprende:
- identificar una concentración objetivo de plomo para el lixiviado líquido; y
- seleccionar una composición de la solución acuosa para que coincida con la concentración objetivo de plomo.
- 20 4. El método que se define en la reivindicación 1 donde la exposición del material mixto de plomo oxidado a la solución que incluye el ácido metansulfónico genera además un lixiviado sólido que incluye sulfato de plomo, y donde el método además comprende:
- separar el lixiviado sólido del lixiviado líquido;
- tratar el lixiviado sólido con una fuente de carbonato soluble, para generar de esa manera un segundo lixiviado sólido que incluye al carbonato de plomo que se formó a partir del sulfato de plomo;
- separar un subproducto de sulfato del segundo lixiviado sólido; y
- 25 luego llevar a cabo la exposición, la purificación, y la recuperación con el segundo lixiviado sólido.
5. El método que se define en la reivindicación 1, que además comprende exponer al material mixto de plomo oxidado a un proceso de reducción del tamaño de partícula antes del paso de exposición, para generar de esa manera partículas del material mixto de plomo oxidado con un tamaño de partícula dentro del rango entre aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ .
- 30 6. El método que se define en la reivindicación 1 donde la exposición del material mixto de plomo oxidado a la solución que incluye el ácido metansulfónico incluye:
- producir una pasta del material mixto de plomo oxidado con la solución que incluye el ácido metansulfónico para formar una suspensión; y
- 35 mantener la suspensión a una temperatura predeterminada dentro del rango entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 100°C durante un tiempo predeterminado.
7. El método que se define en la reivindicación 1 donde antes del paso de purificación, el método además comprende llevar a cabo una separación sólido-líquido para separar los sólidos del lixiviado líquido.
8. El método que se define en la reivindicación 1 donde el paso de purificación se consigue mediante uno de:
- ajuste del pH en combinación con aireación; cementación con plomo metálico;



extracción con solventes;

intercambio iónico; o

precipitación.

9. El método que se define en la reivindicación 1 donde la electrólisis se consigue mediante el procedimiento de:

- 5 introducir el lixiviado líquido purificado en una celda electroquímica no dividida que contiene un ánodo y un cátodo; y  
hacer pasar una corriente desde el ánodo a través del lixiviado líquido purificado, de manera tal de realizar la electrodeposición sobre el cátodo del plomo presente en el lixiviado líquido purificado;

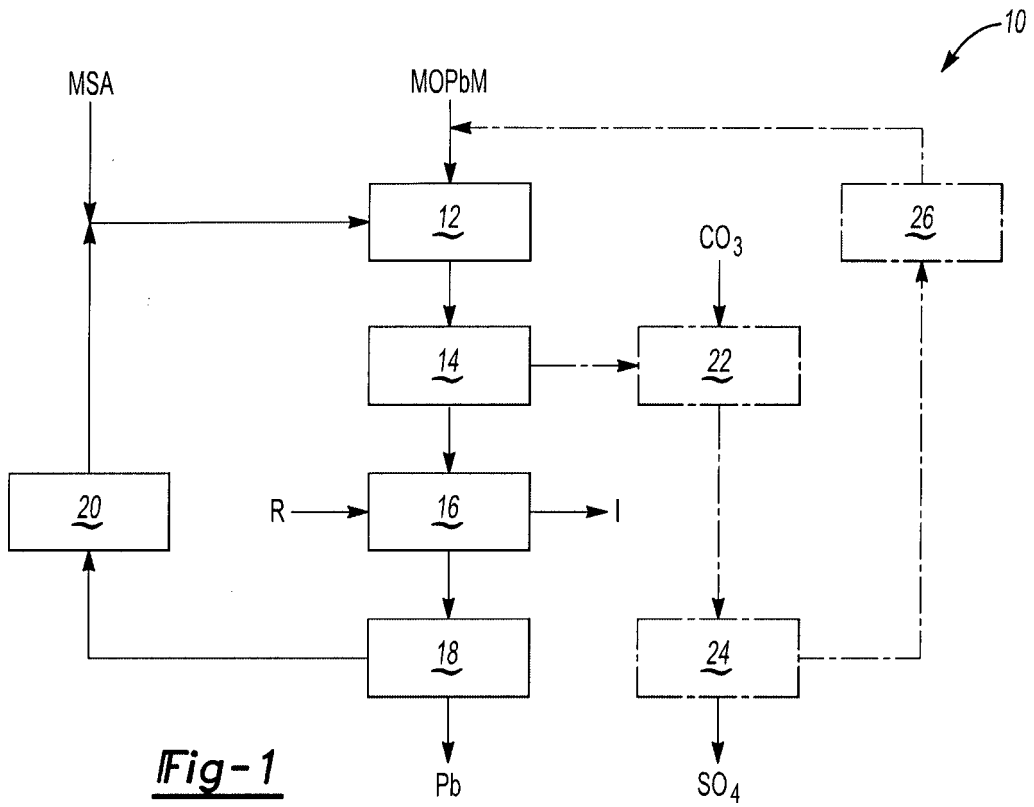
y donde:

- 10 la densidad de la corriente se encuentra dentro del rango entre aproximadamente 100 A/m<sup>2</sup> y aproximadamente 1000 A/m<sup>2</sup> y

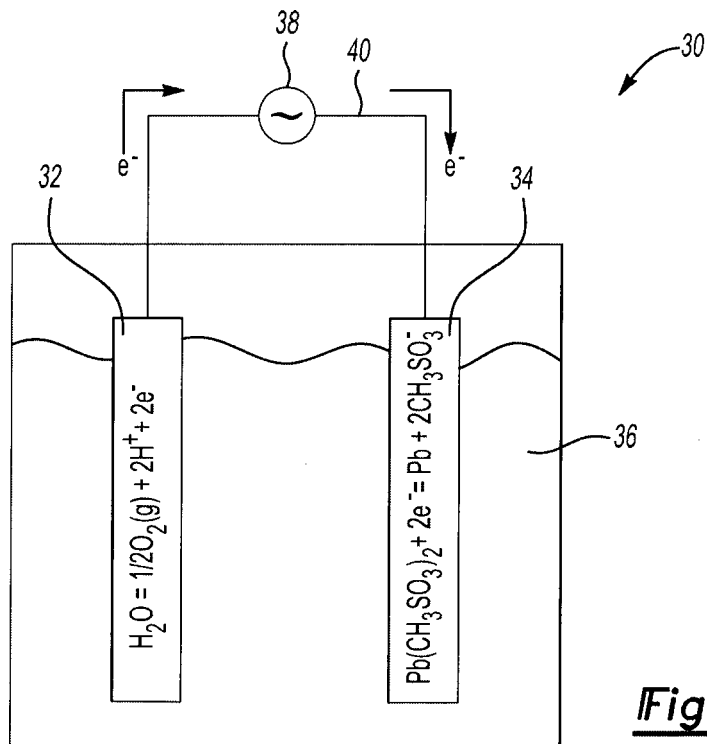
la temperatura de la electrólisis se encuentra dentro del rango entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 80°C.

10. El método que se define en la reivindicación 9, que además comprende agregar un aditivo electroquímico a la celda electroquímica no dividida.

15



**Fig-1**



**Fig-2**