

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 210**

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2014 PCT/EP2014/070630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15044353**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2014 E 14777071 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3049542**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación selectiva de plomo y plata**

30 Prioridad:

27.09.2013 EP 13382373

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

05.03.2020

73 Titular/es:

**TÉCNICAS REUNIDAS, S.A. (100.0%)
C/Arapiles 13. Planta 11
28015 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**ALVAREZ CARREÑO, CARLOS;
PINEDO GONZÁLEZ, MAITE;
PECHARROMÁN MERCADO, EMILIO;
OCAÑA GARCÍA, NURIA y
FRADES TAPIA, MARIA**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 746 210 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

Procedimiento para la recuperación selectiva de plomo y plata

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación selectiva y ecoeficiente de plomo y plata conjuntamente como un producto de concentrado a partir de residuos hidrometalúrgicos, preferiblemente a partir de residuos hidrometalúrgicos de plantas electrolíticas de cinc.

10

Antecedentes

A diferencia de otras revoluciones industriales del pasado, para que cualquier tecnología actual sea innovadora y competitiva al mismo tiempo debe tener en cuenta varios aspectos que son cruciales debido a las actuales circunstancias políticas y sociales. Estos aspectos son principalmente: [i] un uso más racional de las materias primas; [ii] la priorización del reciclado, la reutilización y la recuperación de desechos industrial y [iii] la minimización de la producción de emisiones.

15

En este sentido, se sabe que el procesamiento de minerales tiene graves efectos sobre el medio ambiente no sólo por el gran consumo de energía, agua y productos químicos, sino también debido a las grandes cantidades de productos de desecho generados tras estas actividades industriales. Tales materiales descartados son una fuente de elementos tóxicos que pueden ser problemáticos cuando han de satisfacerse especificaciones de eliminación según las legislaciones locales. Sin embargo, la preocupación no es exclusivamente medioambiental, sino también económica. Estos materiales de desecho también pueden considerarse como materias primas recién generadas valiosas porque se generan intrínsecamente en grandes cantidades como subproductos de actividades industriales existentes, y son una rica fuente de metales valiosos que se han concentrado como resultado del procedimiento con minerales.

20

25

En realidad hoy en día, producir 1 tonelada de cinc genera 300 toneladas de residuos de lixiviación (Peng R.Q., *Metallurgy of Lead-Zinc*, Science Press, Beijing, 2003: 114; y Jiang J.M., *Chinese J. Nonferrous Metals*, 2004, 14(S1): 51). Estos residuos de lixiviación procedentes de plantas electrolíticas de cinc contienen altas cantidades de componentes minoritarios tales como plomo, plata, oro e indio y su recuperación podría representar una mejora sustancial en la rentabilidad de un proyecto metalúrgico o de minería así como la disminución de su impacto ambiental. Esto se debe al hecho de que tras el tratamiento de menas y concentrados a través de procedimientos de extracción convencionales, los componentes minoritarios tales como plomo y plata permanecen en el residuo del procedimiento. Estos residuos normalmente se valoran como el 15-40 % de plomo como sulfato de plomo y plata asociada que en su mayor parte se consideran inadecuados como alimentación para un horno de fundición de plomo, excepto en pequeñas cantidades.

30

35

En el pasado, se han enviado estos residuos de lixiviación a hornos de fundición primarios independientes para la recuperación de los valores metálicos contenidos de los mismos. El coste del envío y procesamiento del residuo sin tratar sustancialmente le resta valor al valor intrínseco del residuo. Por este motivo, se desarrollan numerosos procedimientos para la recuperación de plomo y plata a partir de residuos metalúrgicos. Se centran especialmente en técnicas metalúrgicas, que pueden ser vías o bien pirometalúrgicas o bien hidrometalúrgicas (Zhang, Y. *et al.*; *Rare Metals*, 2012, 31: 4, 402-406).

40

45

En el caso de procesamiento pirometalúrgico, cuando tales residuos sin tratar (principalmente de naturaleza sulfatada) se alimentan directamente, hay un alto consumo de energía y producción de emisiones. Además sólo se recupera hasta el 10 % de plata total, haciendo que esta técnica sea inadecuada la mayoría del tiempo, (Nakamura T. *et al.*; *Fundamentals of the pyrometallurgical treatment of zinc leach residue*, Proc. 2nd International Symposium of Quality in Non-Ferrous Pyrometallurgical. CIM, Montreal, 1995:341).

50

Con respecto al procesamiento hidrometalúrgico, Farahmand *et al.* (*Hydrometallurgy*, 2009, 95: 326) adoptaron la lixiviación con salmuera de residuos de plantas de cinc que portan plomo, en la que la extracción de plomo es del 89 % pero no puede recuperarse plata. El documento EP 0 042 702 B1 describe un método de lixiviación de material que contiene sulfato de plomo en disolución de cloruro de sodio y tras la separación de los residuos, precipitación del Pb a partir de la disolución con lechada de cal. Sin embargo, los precipitados de plomo contienen cantidades considerables de cloruro y sulfato y por tanto no son aceptables para hornos de fundición de plomo convencionales, excepto en pequeña cantidad plomo y a precios reducidos debido a los efectos perjudiciales de los cloruros. El documento US 4.127.639A da a conocer un procedimiento para recuperar plata de residuos que contienen plata y plomo y, opcionalmente, otros metales tales como cobre y cinc, por medio de lixiviación de cloruro de residuos, que incluye polvos volátiles, con, por ejemplo, salmuera.

55

60

Dentro de las vías hidrometalúrgicas, se han descrito procedimientos en los que se recupera el plomo mediante electroobtención a partir de materiales secundarios (Frias C. *et al.*; *Lead-Zinc 2000 Symposium*, 791-801). Aunque la electroobtención es aceptable generalmente para la extracción de metales valiosos, el alto coste de capital de los

65

sistemas electrolíticos parece ser desventajoso para hornos de fundición establecidos en comparación con el precio de mercado del plomo.

5 Por tanto, aunque estos métodos resuelven el problema de separar el plomo pero no siempre la plata a partir de residuos hidrometalúrgicos, también existe una dificultad adicional en la recuperación del plomo y la plata a partir de la disolución en una forma utilizable. Adicionalmente, se introducen estos procedimientos para recuperar metales uno a uno, y por tanto requieren equipo, y por tanto planta, que conlleva mucho capital.

10 Por consiguiente, existe la necesidad de proporcionar un procedimiento para la extracción y recuperación simultáneas de plomo y plata en el mismo producto que será aceptable para hornos de fundición de plomo convencionales con alta pureza, grandes tonelajes y a un precio especial.

Breve descripción de la invención

15 El presente procedimiento puede emplearse directamente para recuperar selectivamente plomo y plata a partir de residuos hidrometalúrgicos y valorizar plomo y plata en un concentrado que puede comercializarse.

20 Los autores de la presente invención han mostrado que la lixiviación de residuos hidrometalúrgicos usando una disolución de salmuera de cloruro en condiciones oxidativas seguido por la precipitación con un compuesto de carbonato y por purificación en presencia de una disolución de compuesto de carbonato proporciona un concentrado con un contenido muy alto de plomo y plata y un contenido muy bajo de contaminantes, particularmente un contenido muy bajo de cloruros, que puede comercializarse directamente para hornos de fundición de plomo convencionales como materia prima de calidad óptima y precio especial.

25 Ventajosamente, se recuperan plomo y plata sólo en un concentrado a diferencia de los procedimientos descritos en el estado de la técnica, proporcionando de ese modo un procedimiento viable desde el punto de vista económico que no requiere equipo de alto coste.

30 Por tanto, el principal aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación selectiva de plomo y plata, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

35 a) someter un residuo hidrometalúrgico que comprende al menos plomo y plata a una lixiviación oxidativa en presencia de una disolución de salmuera de cloruro y un agente oxidante, solubilizando de ese modo selectivamente plomo y plata como compuestos solubles de cloruro;

b) hacer reaccionar la disolución de lixiviación cargada obtenida en la etapa a) con un compuesto de carbonato que actúa como agente de precipitación, precipitando de ese modo conjuntamente plomo y plata como concentrado de carbonato;

40 y

c) purificar el concentrado obtenido en la etapa b) poniendo en contacto dicho concentrado con una disolución de compuesto de carbonato,

45 de modo que se obtiene un concentrado de carbonato de plomo y plata que tiene un contenido de cloruro de entre el 0,01 y el 0,5 % en peso basándose en el peso seco.

50 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un concentrado de carbonato de plomo y plata que puede obtenerse según el procedimiento tal como se definió anteriormente, cuya composición principal se selecciona de las siguientes:

- un contenido de plomo del 74 % en peso, un contenido de plata de 1703 ppm, un contenido de cloruro del 0,01 % en peso, un contenido de carbonato del 19 % en peso, un contenido de cobre del 0,5 % en peso y un contenido de cinc del 1,8 % en peso;

55 - un contenido de plomo del 72 % en peso, un contenido de plata de 1622 ppm, un contenido de cloruro del 0,05 % en peso, un contenido de carbonato del 25 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 1,2 % en peso;

60 - un contenido de plomo del 71 % en peso, un contenido de plata de 1681 ppm, un contenido de cloruro del 0,03 % en peso, un contenido de carbonato del 23 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 1,0 % en peso;

65 - un contenido de plomo del 74 % en peso, un contenido de plata de 1633 ppm, un contenido de cloruro del 0,09 % en peso, un contenido de carbonato del 23 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 0,2 % en peso;

- un contenido de plomo del 72 % en peso, un contenido de plata de 1700 ppm, un contenido de cloruro del 0,03 % en peso, un contenido de carbonato del 24 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 0,8 % en peso; y
- un contenido de plomo del 69 % en peso, un contenido de plata de 1760 ppm, un contenido de cloruro del 0,19 % en peso, un contenido de carbonato del 24 % en peso, un contenido de cobre del 0,7 % en peso y un contenido de cinc del 2,7 % en peso.

10 Descripción de los dibujos

La figura 1 muestra curvas de cinco concentraciones de plomo tras la lixiviación oxidativa del residuo hidrometalúrgico usando diferentes salmueras de lixiviación que contienen sulfato y concentración de plomo final objetivo en la disolución de lixiviación cargada resultante.

15 Descripción detallada de la invención

A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta descripción.

Tal como se mencionó anteriormente, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la recuperación selectiva de plomo y plata, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 25 a) someter un residuo hidrometalúrgico que comprende al menos plomo y plata a una lixiviación oxidativa en presencia de una disolución de salmuera de cloruro y un agente oxidante, solubilizando de ese modo selectivamente el plomo y la plata como compuestos solubles de cloruro;
- 30 b) hacer reaccionar la disolución de lixiviación cargada obtenida en la etapa a) con un compuesto de carbonato que actúa como agente de precipitación, precipitando de ese modo conjuntamente el plomo y la plata como concentrado de carbonato;
- y
- 35 c) purificar el concentrado obtenido en la etapa b) poniendo en contacto dicho concentrado con una disolución de compuesto de carbonato,

de modo que se obtiene un concentrado de carbonato de plomo y plata que tiene un contenido de cloruro de entre el 0,01 y el 0,5 % en peso basándose en el peso seco.

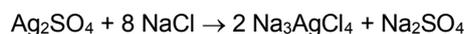
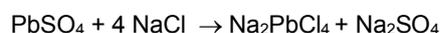
40 La primera etapa del procedimiento de la invención (etapa a) tal como se definió anteriormente requiere un residuo hidrometalúrgico que tenga al menos un contenido de plomo y un contenido de plata. En el contexto de la presente invención, el residuo hidrometalúrgico se refiere preferiblemente a un residuo hidrometalúrgico procedente de plantas electrolíticas de cinc en las que se produce cinc de alto grado especial (SHG, *special high grade*).

45 Los ejemplos de residuos hidrometalúrgicos útiles en el procedimiento de la invención incluyen los residuos procedentes de los procedimientos de plantas electrolíticas de cinc descritos en las patentes europeas EP 1 258 535 B1 y EP 1 361 296 B1.

50 En una realización preferida, el residuo hidrometalúrgico usado en la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente, es un residuo con un contenido de plomo de entre el 10 y el 40 % en peso con respecto al peso seco de residuo total y un contenido de plata de entre 50 y 5000 ppm con respecto al peso seco de residuo total.

55 El residuo hidrometalúrgico se somete entonces a una lixiviación oxidativa en presencia de una disolución de salmuera de cloruro y un agente oxidante, solubilizando de ese modo selectivamente el plomo y la plata como compuestos solubles de cloruro.

60 El objetivo de esta fase es solubilizar todo el contenido de plomo y plata del residuo hidrometalúrgico en un medio de salmuera de cloruro, formándose de ese modo complejos solubles de plomo y plata, según las siguientes reacciones químicas:



65 La expresión "salmuera de cloruro" se refiere a una disolución de sal, habitualmente cloruro de sodio, en agua. Se

- 5 ha observado que se requiere preferiblemente un contenido de cloruro mínimo de los medios de lixiviación para garantizar la solubilización total del plomo y la plata, y por tanto los rendimientos de lixiviación de plomo y plata máximos. Por tanto, en una realización preferida, la salmuera de cloruro es una disolución de sal con una concentración de al menos 4 mol/l, preferiblemente de entre aproximadamente 4 y aproximadamente 6 mol/l, más preferiblemente de aproximadamente 5 mol/l.
- En una realización preferida, la salmuera de cloruro de la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente es salmuera de cloruro de sodio.
- 10 Elementos y compuestos que también pueden estar presentes en la matriz química del residuo hidrometalúrgico son, por ejemplo, calcio, potasio, magnesio, sodio, bismuto, aluminio, silicio, cadmio, arsénico, antimonio, fluoruro, cloruro y sulfato. Estas impurezas no tienen ningún efecto perjudicial sobre la eficiencia del procedimiento excepto por la concentración de sulfato, lo que puede tener un efecto negativo sobre la solubilidad del plomo a partir de $PbSO_4$. Se conoce bien en el estado de la técnica que la solubilidad del plomo depende de varios factores, siendo
- 15 los más relevantes la concentración de sulfato en los medios de cloruro y la temperatura.
- Por tanto, en una realización preferida, la concentración de sulfato máxima en los medios de cloruro de la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente es de menos de 20 g/l, más preferiblemente de menos de 5 g/l.
- 20 Con respecto a la temperatura, se detectó que los intervalos de temperatura operativa óptimos son asuntos clave en cada una de las etapas del procedimiento. Estos intervalos óptimos se definen más adelante para cada etapa del procedimiento.
- El plomo y la plata contenidos en los residuos hidrometalúrgicos están presentes normalmente como sulfatos ($PbSO_4$ y Ag_2SO_4). Sin embargo, un determinado porcentaje de la plata asociada en estos residuos puede estar presente en otras formas en vez de sulfatos tales como Ag_2S , Ag_2O o $AgCl$. Si no se añade agente oxidante a los medios de reacción de la etapa de lixiviación, la disolución de la plata no es completa. Por tanto, se ejecuta la etapa de lixiviación en condiciones oxidantes con el fin de lixiviar cuantitativamente la plata asociada.
- 25 En una realización particular, el agente oxidante de la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente es hipoclorito de sodio o peróxido de hidrógeno, más preferiblemente hipoclorito de sodio.
- En otra realización particular, la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se opera a un potencial redox de $Ag/AgCl$ de entre 100 y 350 mV, más preferiblemente a 300 mV.
- 35 En otra realización particular, la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se opera un pH de entre 0,5 y 4, más preferiblemente a un pH de 4.
- En una realización preferida, la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se ajusta su pH usando ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.
- 40 En una realización preferida, la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se opera a una temperatura de entre 60 y 90°C, más preferiblemente a 80°C.
- 45 En otra realización particular, la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se opera durante un tiempo de residencia de entre 1 y 6 horas, más preferiblemente durante 2 horas.
- Ha de indicarse que tras la etapa de lixiviación, se genera una disolución de lixiviación cargada (PLS, *pregnant leaching solution*) que contiene el plomo y la plata lixiviados, y un residuo en forma de una torta que contiene un contenido minoritario en plomo. Este sólido puede eliminarse fácilmente ya que presenta una proporción muy baja de otro elemento tóxico en su composición.
- 50 En una realización preferida, la etapa a) del procedimiento tal como se definió anteriormente genera una disolución de lixiviación cargada con un contenido de plomo de entre 12 y 18 g/l y un contenido de plata de entre 7,5 y 750 ppm.
- Entonces, una PLS tal como se definió anteriormente que porta todo el contenido de plomo y plata procedente del residuo hidrometalúrgico alimenta la siguiente etapa, la etapa de precipitación (etapa b)). Por tanto, en la segunda etapa del procedimiento de la invención (etapa b)) tal como se definió anteriormente, la disolución de lixiviación cargada obtenida en la etapa a) se hace reaccionar con un compuesto de carbonato que actúa como agente de precipitación, precipitando de ese modo conjuntamente el plomo y la plata como carbonatos.
- 60 El objetivo de esta etapa es precipitar completamente plomo y plata a partir de la PLS generada anteriormente para producir un concentrado de plomo y plata en forma de carbonato.
- 65 En una realización particular, la etapa b) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza porque

se opera en un pH de entre 6 y 8, más preferiblemente en un pH de 7,5.

En una realización preferida, el pH se ajusta usando el contenido del compuesto de carbonato.

5 La reacción de precipitación puede realizarse añadiendo el compuesto de carbonato a la disolución de lixiviación cargada, añadiendo la disolución de lixiviación cargada a una disolución del compuesto de carbonato o añadiendo tanto la disolución de lixiviación cargada como el compuesto de carbonato a una disolución tamponada.

10 Sin embargo, en una realización preferida, la reacción tiene lugar añadiendo la disolución de lixiviación cargada a una disolución del compuesto de carbonato, preferiblemente una disolución acuosa, o añadiendo tanto la disolución de lixiviación cargada como el compuesto de carbonato a una disolución tamponada.

15 Ventajosamente, usando estas dos alternativas en la etapa de precipitación, junto con la etapa de purificación posterior, se obtienen productos finales con un contenido muy bajo de contaminantes cloruro. Más particularmente, se obtienen productos finales que tienen un contenido de contaminantes de cloruro por debajo del 0,3 % basándose en el peso seco.

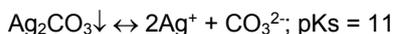
20 Incluso más preferiblemente, la reacción se lleva a cabo añadiendo tanto la disolución de lixiviación cargada como el compuesto de carbonato a una disolución tamponada.

De hecho, tal como se muestra en la sección experimental, la adición de los reactivos a una disolución tamponada junto con la etapa de purificación posterior, proporciona un producto final con el contenido más bajo de contaminantes de cloruro, preferiblemente por debajo del 0,1 % basándose en el peso seco.

25 Según una realización preferida, el pH de la disolución tamponada es de aproximadamente 7 a 8, más preferiblemente es de aproximadamente 7,5. Más preferiblemente, la disolución tamponada es una disolución de NaCl que tiene un pH de 7,5.

30 En otra realización preferida, el compuesto de carbonato usado como agente de precipitación es la etapa b) del procedimiento de la invención es carbonato de sodio ya que también proporciona un precipitado que tiene un contenido más bajo de contaminantes de cloruro tal como puede mostrarse también en la sección experimental.

La precipitación en forma de carbonato tiene lugar según los siguientes equilibrios químicos:



40 Sin embargo, aunque la precipitación de plomo en la etapa b) es cuantitativa con la mera reacción con el compuesto de carbonato, la plata no se precipita totalmente. Según esta etapa, precipita entre el 90 y el 99 % del contenido de plomo presente en la PLS obtenida en la etapa a), mientras que precipita entre el 70 y el 80 % del contenido de plata presente en dicha PLS.

45 Por tanto, en una realización particular, la etapa b) del procedimiento tal como se definió anteriormente comprende además la adición de un agente de cementación o agente de precipitación adicional a la disolución resultante obtenida tras hacer reaccionar el compuesto de carbonato con la disolución de lixiviación cargada. La adición de este agente de cementación o precipitación adicional permite la precipitación de la plata restante.

50 En la presente invención, podrían usarse un agente de precipitación o un agente de cementación como precipitante. La expresión "agente de precipitación" se refiere al producto químico que provoca la formación de un sólido sin modificar el estado de oxidación del material de partida del que se forma el sólido, mientras que "agente de cementación" se refiere al producto químico que provoca la formación de un sólido modificando el estado de oxidación del material de partida del que se forma el sólido.

55 En una realización preferida, el agente de precipitación adicional se selecciona de sulfuro de sodio e hidrosulfuro de sodio. Más preferiblemente, el agente de precipitación adicional es sulfuro de sodio. Incluso más preferiblemente, se añaden cantidades en exceso entre 30 y 150 veces con respecto a las cantidades estequiométricas de sulfuro en forma de sulfuro de sodio, precipitando de ese modo la plata restante según la siguiente reacción



En otra realización preferida, el agente de cementación es polvo de plomo metálico. Más preferiblemente, se añaden entre 1 y 3 g/l de polvo de plomo metálico, precipitando de ese modo la plata restante.

65 Con la adición del agente de cementación o precipitación suplementario, precipita entre el 75 y el 99 % del contenido de plata presente en la PLS de la etapa a), más preferiblemente entre el 80 y el 99 %, incluso más preferiblemente el

99 % del contenido de plata.

En otra realización particular, la etapa b) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se opera a una temperatura de entre 40 y 80°C, más preferiblemente a 60°C.

5 En otra realización particular, la etapa b) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se opera durante un tiempo de residencia entre 1 y 4 horas, más preferiblemente durante 1 hora.

10 Puesto que el procedimiento de la invención se opera en medios de salmuera de cloruro, los contaminantes más perjudiciales de los precipitados de plomo y plata son especies químicas que contienen cloruro. Las fuentes de contaminación de cloruro se identifican como:

15 - Especies de cloruro que corresponden a la salmuera de precipitación/lixiviación por empapado tales como NaCl, KCl, CaCl₂ y Na₂PbCl₄/Na₃AgCl₄. Estas especies de cloruro se solubilizan fácilmente y se eliminan mediante la nueva formación de la pasta del precipitado de Pb/Ag con agua, calentando la pasta entre 60 y 80°C.

20 - Cloruros correspondientes a especies químicas que precipitan conjuntamente con carbonatos de Pb y Ag tales como PbClOH, Pb₂Cl₂CO₃ o similares. Estas especies se consideran "especies de cloruro insolubles". Con el fin de purificar PbCO₃ a partir de estos compuestos, a la vez que no se pierde ninguna cantidad de plomo, estas especies pueden transformarse en hidróxidos de plomo, óxidos de plomo o carbonatos de plomo.

25 Por tanto, el procedimiento de la invención se caracteriza además porque comprende una etapa c) de purificación del precipitado obtenido en la etapa b) poniendo en contacto dicho precipitado con una disolución acuosa de un compuesto de carbonato para reducir el contenido de contaminantes procedentes del producto de concentrado de plomo y plata final.

30 Tal como se estableció previamente, el fin de la fase de purificación (etapa c) del procedimiento como se define anteriormente, es reducir el contenido de contaminantes tanto como sea posible, particularmente el contenido total de cloruros, de modo que se produce un carbonato de plata y plomo comercializable.

35 Sin embargo, debe señalarse que la pureza del producto final, y en particular el contenido de contaminantes de cloruro, no solo depende de la etapa de purificación final sino también de la combinación de las tres etapas del procedimiento de la invención. Tal como se mencionó anteriormente, y tal como se muestra en la sección experimental, las condiciones en las que la lixiviación oxidativa y la precipitación tienen lugar también tienen una influencia en la pureza del producto final.

En una realización preferida, el compuesto de carbonato usado en la etapa c) es carbonato de sodio. En tal caso, se propone que tiene lugar la siguiente reacción química:



En otra realización particular, la etapa c) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se opera a una temperatura de entre 40 y 90°C, más preferiblemente a 80°C.

45 En otra realización particular, la etapa c) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se opera durante un tiempo de residencia de entre 1 y 6 horas, más preferiblemente durante 1 hora.

50 En otra realización particular, la etapa c) del procedimiento tal como se definió anteriormente se caracteriza además porque se ejecuta consecutivamente entre 2 y 5 veces, más preferiblemente dos veces.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un concentrado de carbonato de plomo y plata que puede obtenerse según el procedimiento tal como se definió anteriormente, cuya composición principal se selecciona de las siguientes:

55 - un contenido de plomo del 74 % en peso, un contenido de plata de 1703 ppm, un contenido de cloruro del 0,01 % en peso, un contenido de carbonato del 19 % en peso, un contenido de cobre del 0,5 % en peso y un contenido de cinc del 1,8 % en peso;

60 - un contenido de plomo del 72 % en peso, un contenido de plata de 1622 ppm, un contenido de cloruro del 0,05 % en peso, un contenido de carbonato del 25 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 1,2 % en peso;

65 - un contenido de plomo del 71 % en peso, un contenido de plata de 1681 ppm, un contenido de cloruro del 0,03 % en peso, un contenido de carbonato del 23 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 1,0 % en peso;

- un contenido de plomo del 74 % en peso, un contenido de plata de 1633 ppm, un contenido de cloruro del 0,09 % en peso, un contenido de carbonato del 23 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 0,2 % en peso;
- 5 - un contenido de plomo del 72 % en peso, un contenido de plata de 1700 ppm, un contenido de cloruro del 0,03 % en peso, un contenido de carbonato del 24 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 0,8 % en peso; y
- 10 - un contenido de plomo del 69 % en peso, un contenido de plata de 1760 ppm, un contenido de cloruro del 0,19 % en peso, un contenido de carbonato del 24 % en peso, un contenido de cobre del 0,7 % en peso y un contenido de cinc del 2,7 % en peso.

Ejemplos

15 La presente invención se describirá ahora a modo de ejemplos que sirven para ilustrar la construcción y las pruebas de realizaciones ilustrativas. Sin embargo, se entenderá que la presente invención no se limita en modo alguno a los ejemplos expuestos a continuación.

Ejemplo 1. Funcionamiento a gran escala continuo del procedimiento de la invención

20

1.1. Etapa a) - Lixiviación oxidativa

Se procesa según la invención una muestra de residuo hidrometalúrgico generado a partir de un procedimiento electrolítico de cinc y se somete a ensayo una composición según la tabla 1.

25

Elemento	Unidad	Composición
Pb	%	10-40
Ag	ppm	50-5000
Zn	%	1-10
Fe	%	5-25
Cu	%	0,1-10

Entonces se lixivió el residuo en un reactor de lixiviación dispuesto en un modo de cascada y alimentado con una disolución de salmuera de cloruro de sodio con una concentración de 159 g/l, una disolución de hipoclorito de sodio y ácido sulfúrico para cumplir con los parámetros operativos (potencial redox a 300 mV y pH 4). Se llevó el residuo de lixiviación a 80°C durante 2 horas.

30

La lixiviación generó un residuo que se permitió que sedimentara, entonces se filtró y se eliminó, y una disolución de lixiviación cargada que contenía el plomo y la plata lixiviados. La composición de la PLS se muestra en la tabla 2. Se obtuvo una eficiencia de lixiviación del 99 % para el plomo y la plata.

35

Tabla 2

Elemento	Unidad	Concentración
Pb	g/l	12-18
Ag	ppm	7,5-750
Zn	g/l	0,7-1
Fe	ppm	4-20
Cu	g/l	0,1-2
Ca	g/l	0,3-0,5
Na	g/l	80-90
Mg	g/l	2-4
K	g/l	25-30
Si	ppm	10-30
SO4	g/l	14-17

Cl	g/l	150-160
F	ppm	10-30

1.2. Etapa b) – Fase de precipitación

5 Se trató la PLS de la etapa a) en reactores de precipitación dispuestos en un modo de cascada y alimentados con carbonato de sodio, de modo que se cumpliera con el parámetro operativo de pH 7,5. En concreto, la PLS de la etapa a) y una disolución de carbonato de sodio (60-200 g/l) se añaden a una disolución tamponada de NaCl que tiene un pH de 7,5. La temperatura y el tiempo de reacción fueron de 60°C y 1 hora. Al final de la reacción, se añadió un agente de precipitación adicional, sulfuro de sodio, para precipitar totalmente la plata restante.

10 La etapa de precipitación generó un concentrado que contenía el plomo y la plata precipitados como carbonatos. Se permitió que sedimentasen los precipitados y se filtró el precipitado espesado. Se obtuvo una eficiencia del 99 % para el plomo y la plata.

15 1.3. Etapa c) – Fase de purificación

Se lavó el concentrado de la etapa b) con una cantidad estequiométrica de una disolución de carbonato de sodio. La temperatura y el tiempo de reacción fueron de 80°C y 1 hora, respectivamente. Se repitió el procedimiento.

20 La purificación generó un concentrado libre de cloruro que contenía el plomo y la plata precipitados.

La siguiente tabla resume la composición principal de algunos concentrados de plomo y plata finales representativos producidos por medio del procedimiento de la invención en las condiciones descritas en las etapas a)-c).

25 Tabla 3

Producto	Pb (%)	Ag (ppm)	Cl (%)	CO ₃ (%)	Cu(%)	Zn (%)
Muestra 1	74	1703	0,01	19	0,5	1,8
Muestra 2	72	1622	0,05	25	0,4	1,2
Muestra 3	71	1681	0,03	23	0,4	1,0
Muestra 4	74	1633	0,09	23	0,4	0,2
Muestra 5	72	1700	0,03	24	0,4	0,8
Muestra 6	69	1760	0,19	24	0,7	2,7

Tal como puede observarse, la combinación de todas las etapas del procedimiento tal como se definen en la invención proporciona un concentrado final con un contenido muy bajo de contaminantes de cloruro.

30 La tabla 4 resume los resultados más relevantes de un funcionamiento a gran escala continuo del procedimiento de la invención.

Tabla 4

Etapa de procedimiento	Rendimientos (%)		Tiempo (h)	Consumos	
	Rendimiento de Pb	Rendimiento de Ag		H ₂ SO ₄	NaClO
<i>Lixiviación oxidativa</i>	95-99	95-99	105	20-30 g/kg residuo seco	20-30g/kg residuo seco
<i>Precipitación</i>	95-99	70-99	105	Na ₂ CO ₃	Na ₂ S
				300-700 g/kg Pb	30-60 g/kg Pb
<i>Purificación</i>	Rendimiento de retirada de Cl		45	Na ₂ CO ₃	
	95-99			0,1-0,2 kg/kg Pb	

35 Ejemplo 2. Monitorización de la influencia de impurezas en la lixiviación oxidativa de plomo.

Con el fin de evaluar el efecto de impurezas en la eficiencia de lixiviación de plomo, se realizaron varias pruebas. El centro de atención de estos experimentos estaba en los aniones sulfato ya que se sabe que tienen un efecto

negativo sobre la disolución de plomo a partir de $PbSO_4$.

5 Se realizaron varias pruebas de lixiviación (n.ºs 1-7) sobre un residuo hidrometalúrgico monitorizando el efecto de SO_4 , Mg, Si, F, K y Ca sobre la eficiencia de lixiviación de una disolución de NaCl 4,5 M. Los resultados de estas pruebas de resumen en la tabla 5 que muestra que impurezas tales como Mg, Si, F, K y Ca no tienen un efecto perjudicial sobre la lixiviación de plomo (n.º 1) mientras que la concentración de sulfato en la salmuera proporciona una eficiencia de lixiviación más baja cuando es de más de 5 g/l (n.ºs 2-7).

10 Tabla 5

PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	n.º1	n.º2	n.º3	n.º4	n.º5	n.º6	n.º7
CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO							
Salmuera de medios de lixiviación:							
NaCl (M)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
$[SO_4^{2-}]$ (g/l)	0	5	5	5	7.5	10	15
Impurezas (Sí/No)	Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
pH	4	4	4	4	4	4	4
Tiempo de residencia (h)	2	2	2	2	2	2	2
T (°C)	80	80	80	80	80	80	80
Oxidante	NO						
RESULTADOS							
PLS:							
Pb (g/l)	17	13,4	15,6	15,5	14,5	11,6	8,59
Ag (g/l)	0,012	0,007	0,01	0,013	0,011	0,012	0,011
Zn (g/l)	1,51	0,312	0,323	0,353	1,08	1,44	2,35
Residuo:							
Pb (%)	1,35	0,446	0,512	0,737	1,72	1,96	4,9
Ag (ppm)	26	47	41	33	44	28	37
Zn (%)	13,7	13,3	13,2	13,1	12,3	13,3	12,6
Eficiencias de lixiviación:							
Pb (%)	95	98	98	98	94	93	82
Ag (%)	89	82	82	87	82	88	82
Zn (%)	18	5	3	6	10	19	15

Ejemplo 3. Monitorización de la influencia del contenido de cloruro en la salmuera de lixiviación.

15 Una vez que se estableció la mejor concentración de sulfato para la salmuera de lixiviación, se realizaron todos los experimentos (pruebas n.ºs 8-13) para establecer el contenido de cloruro óptimo para garantizar rendimientos de lixiviación de Pb y Ag máximos.

Tabla 6

PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	n.º8	n.º9	n.º10	n.º11	n.º12	n.º13
CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO						
Salmuera de medios de lixiviación:						
NaCl (M)	4,2	4,4	4,5	4,6	4,8	5
[Cl] (g/l)	150	155	159	162	170	176
$[SO_4^{2-}]$ (g/l)	5	5	5	5	5	5
Impurezas (Sí/No)	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
pH	4	4	4	4	4	4

Tiempo de residencia (h)	2	2	2	2	2	2
T (°C)	80	80	80	80	80	80
Oxidante (500mV)	NaClO	NaClO	NaClO	NaClO	NaClO	NaClO
RESULTADOS						
Eficiencias de lixiviación:						
Pb (%)	97,73	97,91	97,73	98,05	98,19	98,4
Ag (%)	99,5	99,60	99,60	99,60	98,04	99,8

De acuerdo con los resultados de la tabla 6, puede derivarse que se requiere preferiblemente un contenido de cloruro mínimo de los medios de lixiviación para garantizar la solubilización total del plomo y la plata.

5 Ejemplo 4. Optimización del potencial oxidante durante la etapa de lixiviación oxidativa (etapa a)).

Los siguientes ejemplos resumidos en la tabla 7 ilustran que para una disolución completa de plata procedente del residuo hidrometalúrgico, es necesario realizar la etapa de lixiviación en condiciones oxidantes.

10

Tabla 7

PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	n.º14	n.º15	n.º16	n.º17	n.º18	n.º19	n.º20	n.º21
CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO								
Salmuera de medios de lixiviación:								
Cl (g/l)	159	159	159	159	159	159	159	159
[SO ₄ ²⁻] (g/l)	5	5	5	5	5	5	5	5
Impurezas (Sí/No)	Sí							
pH	4	4	4	4	4	4	4	4
Tiempo de residencia (h)	2	2	2	2	2	2	2	2
T (°C)	80	80	80	80	80	80	80	80
Oxidante	0	0	NaClO	NaClO	NaClO	NaClO	NaClO	NaClO
mV (Ag/AgCl)	122	113	150	200	200	250	300	350
RESULTADOS								
Eficiencias de lixiviación:								
Pb (%)	99	99	97	98	98	97	98	98
Ag (%)	75	63	80	96	98	98	99	99

15 Puede derivarse de las pruebas n.ºs 14-21 que si no se añade oxidante a los medios de reacción, la disolución de plata no es completa. Por otro lado, se detectó que puede lograrse la disolución total de la plata cuando se mantienen los medios de reacción en un potencial redox oxidante.

20 Ejemplo 5. Estudio de la concentración de plomo operativa máxima.

También se evaluó la concentración de plomo óptima en la PLS que iba a producirse durante la fase de lixiviación. Para estos fines, se realizaron varias pruebas de lixiviación (n.ºs 22-36) con un residuo hidrometalúrgico variando:

- el objetivo de concentración de plomo que ha de lograrse, y
- la concentración de sulfato de la salmuera de cloruro de lixiviación.

25 La figura 1 resume los resultados obtenidos. Según la figura 1, se obtienen concentraciones de plomo objetivo de 20 y 15 g/l. No obstante, se observa que cuanto mayor es el contenido de sulfato de la salmuera de lixiviación, mayor es la desviación con respecto a la concentración de plomo objetivo.

30 Ejemplo 6. Caracterización de la disolución de líquido cargado.

Este ejemplo corresponde a una prueba de lixiviación (n.º 37) sobre un residuo hidrometalúrgico en la que se realizó una caracterización completa de la disolución de líquido cargado (PLS) (tabla 2).

Tabla 8

5

PRUEBA DE LIXIVIACIÓN	n.º37
CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO	
Salmuera de medios de lixiviación:	
Cl (g/l)	159
[SO ₄ ²⁻] (g/l)	5
Impurezas (Sí/No)	Sí
pH	4
Tiempo de residencia (h)	2
T (°C)	80
Oxidante	NaClO
mV (Ag/AgCl)	300
RESULTADOS	
Eficiencias de lixiviación:	
Pb (%)	99
Ag (%)	99

Ejemplo 7. Pruebas de precipitación

Para una recuperación total tanto del plomo como de la plata procedentes de la PLS en forma de carbonato, se requiere preferiblemente añadir un reactivo adicional para recuperar completamente la plata. Se realizaron varias pruebas de precipitación (n.ºs 38-40) usando diferentes reactivos. Los resultados se resumen en la tabla 9.

10

Tabla 9

PRUEBAS DE PRECIPITACIÓN	Reactivo	% Prec. de Pb	% Prec. de Ag
n.º38	NaHS	99	99
n.º39	Na ₂ S	99	99
n.º40	Polvo de plomo metálico	98	99

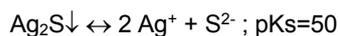
15

Ejemplo 8. Estudio de la dosis óptima para los agentes de recuperación de plata.

Para optimizar la dosis de cualquiera de Na₂S como agente de precipitación de plata y polvo de plomo metálico como agente de cementación de plata, se realizaron varias pruebas (n.ºs 41-48).

20

Se realizó una serie de pruebas de precipitación en las condiciones de la fase de precipitación descritas anteriormente (ejemplo 1.2) variando la dosis de Na₂S en los medios de reacción según la siguiente reacción:



25

Se sometió a ensayo la adición de Na₂S en relación con la dosis estequiométrica teórica del equilibrio químico anterior.

Tabla 10

30

PRUEBAS DE PRECIPITACIÓN	Adición de Na₂CO₃	Dosis de Na₂S (veces estequio.)	% Prep. de Pb	% Prep. de Ag
---------------------------------	--	---	----------------------	----------------------

ES 2 746 210 T3

n.º41	pH 7,5	x30	99	77
n.º42	pH 7,5	x50	98	98
n.º43	pH 7,5	x150	99	99

Puede derivarse de las pruebas n.ºs 41-43 que se requiere preferiblemente una razón estequiométrica de Na₂S con respecto a plata de entre 30 y 150 para recuperar la plata restante en la fase de precipitación.

- 5 Adicionalmente, se realizó un total de cinco pruebas de precipitación (n.ºs 44-48) para optimizar la adición de polvo de plomo metálico como reactivo de cementación para recuperar plata en la fase de precipitación. Estas pruebas se ejecutaron en las condiciones descritas anteriormente (ejemplo 1.2).

Tabla 11

10

PRUEBAS DE PRECIPITACIÓN	Adición de Na ₂ CO ₃	Adición de Pb0	Dosis de Pb0	% Prep. de Pb	% Prep. de Ag
n.º44	Primeros 45´	Últimos 15´	1 g/l	99	85
n.º45	Primeros 30´	Últimos 30´	1 g/l	99	92
n.º46	Últimos 30´	Primeros 30´	1 g/l	98	76
n.º47	Primeros 30´	Últimos 30´	2 g/l	98	95
n.º48	Primeros 30´	Últimos 30´	3 g/l	99	99

Puede derivarse de las pruebas n.ºs 44-48 que se requieren preferiblemente entre 1 y 3 g/l de polvo de plomo metálico para recuperar la plata restante en la fase de precipitación.

- 15 Ejemplo 9. Pruebas para determinar las condiciones de purificación óptimas.

Se realizaron varias pruebas con el fin de abordar las condiciones óptimas para la fase de purificación (n.ºs 49-57). Estas pruebas se dedicaron a monitorizar el efecto de:

- 20 - Temperatura;
- Número de fases;
- 25 - Dosis de Na₂CO₃.

Las pruebas de purificación se llevaron a cabo comenzando a partir de concentrados obtenidos siguiendo las etapas a) y b) del ejemplo 1.

Tabla 12

30

PRUEBAS DE PURIFIC.	Alimentación	Condiciones de funcionamiento				Producto
	Cl** (%)	Nº Fases	Temperatura	Tiempo	Dosis de Na ₂ CO ₃ *	Cl** (%)
n.º49	5,17	1	80°C	1h	0x	0-0,5
n.º50		1	80°C	3h	1x	0-0,3
n.º51		1	25°C	3h	1x	0-1
n.º52		1	60°C	3h	1x	0-0,5
n.º53		1	60°C	3h	1,5x	0-0,5
n.º54		1	60°C	3h	0,5x	0-0,5
n.º55		2	80°C/80°C	1h + 1h	1x	0-0,3

ES 2 746 210 T3

n.º56		3	60°C/35°C/30°C	3h+3h+3h	1x	0-0,5
n.º57		3	60°C/60°C/60°C	3h+3h+3h	0,5x/1x/2x	0-0,3

*Según la reacción química:



5 y suponiendo que todo el cloruro está en forma de PbClOH.

** base de peso seco

10 De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 12, las condiciones operativas óptimas para la fase de purificación para un agotamiento cuantitativo de contaminantes los de cloruro del producto de precipitación de plomo y plata precipitación son:

- 15 - Temperatura preferiblemente de 80°C;
- Tiempo de residencia preferiblemente de 1 hora por fase;
- Número de fases preferiblemente de 2; y
- 20 - Adición de Na₂CO₃ entre 0,5 y 2 veces estequiométricas.

Ejemplo 10. Pruebas para determinar las condiciones de precipitación óptimas

25 Debido al hecho de que la fuente principal de contaminantes de cloruro viene de la presencia de PbClOH que se genera en la etapa de precipitación b), se llevaron a cabo algunos ensayos experimentales con el fin de reducir tanto como fuera posible la producción de esta especie.

1) Efecto de agente de precipitación

30 Se usaron dos agentes de precipitación en la etapa b): Na₂CO₃ y NaHCO₃.

Los ensayos se realizaron llevando a cabo la etapa de precipitación añadiendo la disolución del compuesto de carbonato y la PLS a una disolución tamponada que tiene un pH de 7,5. Los resultados se muestran en la tabla 13 a continuación:

35 Tabla 13

Prueba de precipitación	Características de etapa de precipitación	% de Cl de torta intermedia	Prueba de purificación	% de Cl de producto de purificación
n.º 58	Adición de disolución tamponada de pH 7,5 y Na ₂ CO ₃	6	n.º 60	0,149
n.º 59	Adición de disolución tamponada de pH 7,5 y NaHCO ₃	15	n.º 61	1,8

40 Tal como puede observarse, el uso de carbonato de sodio proporciona menos contenido de cloruro tras las etapas de precipitación y purificación. Se ha conjeturado que la contaminación por PbClOH podría estar directamente relacionada con el contenido de hidroxilo existente en el medio de reacción de precipitación. Cuanto más contenido de [OH⁻], más probable es que OH⁻ se una a Pb formando PbClOH. En vistas de estos resultados, parece que el equilibrio implicado en la hidrólisis de NaHCO₃ proporciona más contenido de iones de OH⁻ que se incorporan a PbClOH, produciendo así más contaminantes de cloruro.

2) Efecto del orden de adición de reactivos durante la etapa de precipitación

Se realizaron varias pruebas con el fin de evaluar el efecto del orden de adición de reactivos durante la etapa de precipitación.

50 Se usaron las siguientes condiciones:

ES 2 746 210 T3

- contenido de Pb^{2+} en la PLS: 12-15 g/l;
 - fuente de CO_3^{2-} : disolución de Na_2CO_3 (60-204 g/l)
- 5 - disolución de salmuera: 160 g/l de Cl⁻; 300 mV (Ag/AgCl); pH=4

Caso 1

En este ejemplo, la disolución de lixiviación cargada se añade a la disolución de Na_2CO_3 .

La adición de disolución de lixiviación cargada disminuye gradualmente el pH desde 11 hasta 7,5 al tiempo que se precipita $PbCO_3$ y otras especies tales como $Pb(OH)_2$ y $PbClOH$.

El precipitado obtenido se sometió después a una etapa de purificación poniendo en contacto dicho concentrado con una disolución de carbonato de sodio. Los resultados se muestran en la tabla 15:

Tabla 15

Precipitación					Purificación	
Prueba	Na ₂ CO ₃ g/l	Perfil de pH	Na ₂ CO ₃ kg/ kg Pb	Cl (%)	Prueba	Cl (%)
n.º 62	60	11-7,5	0,639	3,16	n.º 66	0,3
n.º 63		10,8-7,21	0,698	3,27	n.º 67	0,193
n.º 64		11,01-7,55	0,610	10,8	n.º 68	<0,050
n.º 65		10,76-7,53	0,626	6,52	n.º 69	0,034

Estos resultados señalan que la adición de la disolución de lixiviación cargada a una disolución del compuesto de carbonato proporciona buenos resultados ya que se obtiene un precipitado que tiene un contenido de cloruro final inferior al 0,3 %.

Caso 3

En este ejemplo, el agente de precipitación (la disolución de Na_2CO_3) y la disolución de lixiviación cargada se añaden a una disolución tamponada que consiste en una disolución de salmuera que tiene un pH de 7,5.

El precipitado obtenido se sometió entonces a una etapa de purificación poniendo en contacto dicho concentrado con una disolución de carbonato de sodio. Los resultados se muestran en la tabla 16:

Tabla 16

PRECIPITACIÓN					PURIFICACIÓN	
Prueba	[Na ₂ CO ₃]g/l	Perfil de pH	Na ₂ CO ₃ kg/ kg Pb	Cl (%)	Prueba	Cl (%)
n.º 70	135	8,21-7,2-7,69	0,573	5,09	n.º 75	<0,01
n.º 71		7,47-7,66- 7,89	0,619	6,12	n.º 76	0,05
n.º 72		7,21-7,49- 7,59	0,597	6,6	n.º 77	0,034
n.º 73	204	7,86-7,28- 7,41	0,673	5,78	n.º 78	0,026

Los resultados señalan que cuando la etapa de precipitación se realiza en una disolución tamponada de modo que se fija el pH y no varía desde 4 hasta 7,5 o desde 11 hasta 7,5, la incorporación de iones de OH⁻ al producto final en forma de $PbClOH$ es mucho más baja, obteniendo así un producto final con un contenido más bajo de cloruros cuando han de purificarse cloruros insolubles inferiores.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación selectiva de plomo y plata, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
 - a) someter un residuo hidrometalúrgico que comprende al menos plomo y plata a una lixiviación oxidativa en presencia de una disolución de salmuera de cloruro y un agente oxidante, solubilizando de ese modo selectivamente el plomo y la plata como compuestos solubles de cloruro;
 - b) hacer reaccionar la disolución de lixiviación cargada obtenida en la etapa a) con un compuesto de carbonato que actúa como un agente de precipitación, precipitando de ese modo conjuntamente el plomo y la plata como concentrado de carbonato;
 - y
 - c) purificar el concentrado obtenido en la etapa b) poniendo en contacto dicho concentrado con una disolución de compuesto de carbonato,

de modo que se obtiene un concentrado de carbonato de plomo y plata que tiene un contenido de cloruro de entre el 0,01 y el 0,5 % en peso basándose en el peso seco.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo hidrometalúrgico de la etapa a) es un residuo con un contenido de plomo de entre el 10 y el 40 % en peso con respecto al peso seco de residuo total y un contenido de plata de entre 50 y 5000 ppm con respecto al peso de residuo total.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la salmuera de cloruro de la etapa a) es salmuera de cloruro de sodio.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente oxidante de la etapa a) es hipoclorito de sodio.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa a) se opera a un potencial redox de Ag/AgCl de entre 100 y 350 mV.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa a) se opera a un pH de entre 0,5 y 4.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente de precipitación de la etapa b) es carbonato de sodio.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa b) se realiza añadiendo la disolución de lixiviación cargada obtenida en la etapa a) y una disolución que contiene el compuesto de carbonato a una disolución tamponada.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa b) comprende además la adición de un agente de cementación o agente de precipitación adicional a la disolución resultante obtenida tras hacer reaccionar el compuesto de carbonato con la disolución de lixiviación cargada.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el agente de precipitación adicional se selecciona de sulfuro de sodio e hidrosulfuro de sodio.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el agente de cementación es polvo de plomo metálico.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa b) se opera a un pH de entre 6 y 8.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el compuesto de carbonato de la etapa c) es carbonato de sodio.
14. Concentrado de carbonato de plomo y plata que puede obtenerse según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, cuya composición principal se selecciona de las siguientes:
 - un contenido de plomo del 74 % en peso, un contenido de plata de 1703 ppm, un contenido de cloruro del 0,01 % en peso, un contenido de carbonato del 19 % en peso, un contenido de cobre del 0,5 % en peso y un contenido de cinc del 1,8 % en peso;

ES 2 746 210 T3

- un contenido de plomo del 72 % en peso, un contenido de plata de 1622 ppm, un contenido de cloruro del 0,05 % en peso, un contenido de carbonato del 25 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 1,2 % en peso;
- 5 - un contenido de plomo del 71 % en peso, un contenido de plata de 1681 ppm, un contenido de cloruro del 0,03 % en peso, un contenido de carbonato del 23 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 1,0 % en peso;
- un contenido de plomo del 74 % en peso, un contenido de plata de 1633 ppm, un contenido de cloruro del 0,09 % en peso, un contenido de carbonato del 23 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 0,2 % en peso;
- 10 - un contenido de plomo del 72 % en peso, un contenido de plata de 1700 ppm, un contenido de cloruro del 0,03 % en peso, un contenido de carbonato del 24 % en peso, un contenido de cobre del 0,4 % en peso y un contenido de cinc del 0,8 % en peso; y
- 15 - un contenido de plomo del 69 % en peso, un contenido de plata de 1760 ppm, un contenido de cloruro del 0,19 % en peso, un contenido de carbonato del 24 % en peso, un contenido de cobre del 0,7 % en peso y un contenido de cinc del 2,7 % en peso.
- 20

Medios de lixiviación	Impurezas	[SO ₄ ²⁻]g/l
A	Sí	0
B	Sí	5
C	Sí	12
D	Sí	14,5
E	Sí	17

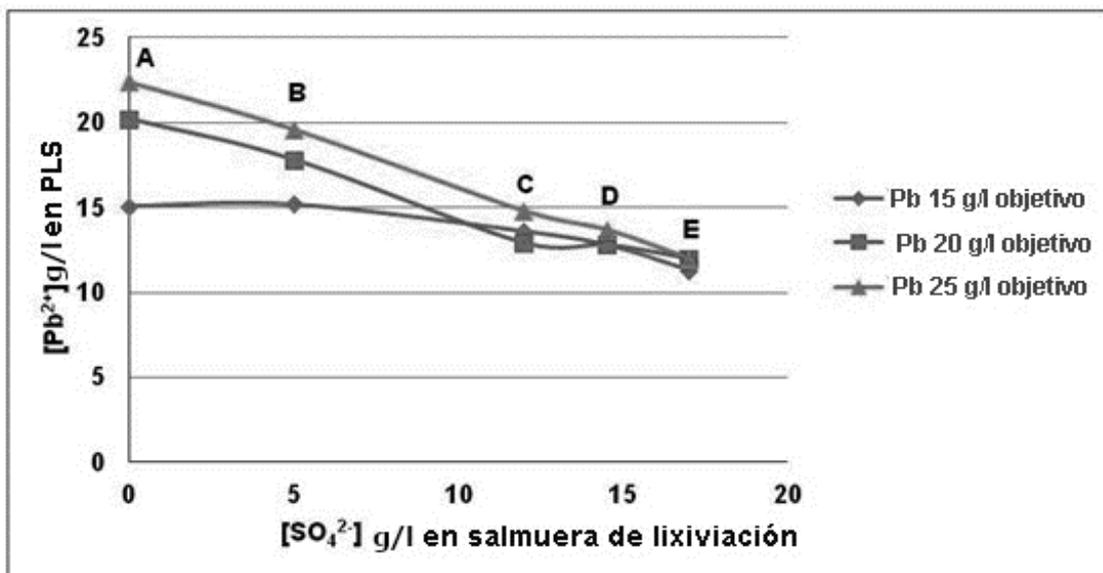


Figura 1