

"High Temperature Reduction"

Patente Española

96962

MEMORIA

descriptiva sobre *Un procedimiento perfeccionado para
beneficiar y concentrar minerales de cobre por el
calor.*

POR

Metals Production Limited

DE

Londres

Inglaterra



El presente invento se relaciona con el tratamiento y concentración de minerales oxidados de cobre, por medio del calor, o sean minerales tales como la crisocola (silicato de cobre, la malaquita y la azurita, (carbonato de cobre), la cuprita y la melaconita, (que son óxidos de cobre) y sus análogos, y tiene por finalidad hacer que el cobre que encierran dichos minerales sea fácilmente recuperable.

En la memoria que acompaña a la patente española nº 79.144, se describe un procedimiento para la consecución de este resultado, mediante calentamiento de los minerales en la atmósfera de un gas reductor puesto a una temperatura de unos 400º C. Al tratar de efectuar una reducción semejante de un determinado mineral de crisocola, mediante mezcla del mineral con un combustible sólido, en la proporción de un 2 y medio por ciento con exclusión de oxígeno, pero sin introducir en la mezcla gas reductor alguno generado separadamente, hemos podido comprobar que al calentarse ésta mezcla a una temperatura de 400º C, no mostraba la crisocola en su aspecto haber sufrido cambio señalado alguno; conservaba su aspecto característico, y a veces presentaba tener una ligera capa superficial de color rojizo. Este material resultó ser escasamente soluble en una solución de carbonato de amonio y amoniaco, y cuando fué lixiviado mediante agitación, la cantidad máxima que pudo llegar a disolverse ascendió a un 36-39%.

En cambio, cuando la mezcla de mineral y materia carbonosa hubo de ser calentada por espacio de una hora y a una temperatura de 700º C en un recipiente aislado del oxígeno, se pudo observar un cambio muy notable en el material. Las partículas de crisocola habían adquirido un matiz pardo o grisáceo, quedando el cobre con su color de rosa típico, en estado de división muy fina por fuera de las partículas del mineral. Desde luego, saltaba a la vista que el cobre había abandonado las partículas de mineral, quedando en estado de polvo fino por fuera de ellas.

Cuando el mineral fué calentado en un horno de manga



giratorio, el cobre mostró una señalada tendencia a segregarse en forma de bolitas o terroncitos friables rojizos, a veces del tamaño de un cuarto de pulgada de diámetro.

No se observó que parte alguna del material mostrase el aspecto característico de silicato reducido en la forma y condiciones que se especifican en la memoria descriptiva de la patente española nº 79.144 antedicha.

Se observó que el cobre friable reunía condiciones de ser muy fácilmente soluble en una solución de amoníaco y de carbonato de amonio, obteniéndose una extracción de 97.6% del metal.

El mineral reducido fué puesto a enfriar en la atmósfera de un gas reductor o anti-oxidante a una temperatura a la cual no pudiera experimentarse oxidación alguna apreciable en el aire; en los ensayos hechos, el enfriamiento fué llevado a cabo a una temperatura de unos 100° C, o menos.

El mineral con el cual se llevaron a cabo estos ensayos fué obtenido de la mina Sagasca, en Chile, y se pudo observar que contenía una pequeña proporción de cloruro de sodio. Al ser eliminado este cloruro mediante lavado en agua, antes del tratamiento por el calor, se observó que evitaba el efecto o resultado antedicho, o sea la formación de cobre friable.

En el curso de nuestros estudios y experimentos hemos podido observar que cuando aquellos minerales que contienen cobre oxidado, no combinado con azufre, (y a los que designaremos ue aquí en adelante con el nombre de "minerales de cobre oxidados"), son calentados a una temperatura conveniente mezclados con materia carbonosa sólida y en presencia de un haloide, el cobre emigra de las partículas de mineral que lo encerraban en un principio, quedando al lado de ellas y por fuera mezclado con la carga, cuando el mineral contiene compuestos de cobre oxidados que no sean cloruros u oxiclорuros, y el haloide se halla presente en forma de sal de un metal distinto del cobre, la reacción



- 3 -

puede ser llevada a cabo hasta tal punto que prácticamente todo el cobre que encierren dichos compuestos oxidados se halle en el producto en estado metálico. El cobre contenido en el producto, se podrá extraer mediante lavado o lixiviación con un disolvente amoniacal.

En su consecuencia, el invento comprende un procedimiento para separar el cobre de la ganga en los minerales y materiales análogos de la clase o clases antes definidas caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que el mineral es calentado mezclándole con una materia carbonosa sólida y en presencia de un haloide, a una temperatura (un calor rojo, por ejemplo), más baja que el punto de fusión del cobre, y sin embargo, apropiada para producir una reacción en tales términos que obligue al cobre a abandonar las partículas de mineral que lo encerraban en un principio, quedando por fuera de ellas en estado metálico entre la carga.

Con arreglo a una característica del invento, el procedimiento podrá abarcar una combinación de fases o etapas que consiste en calentar el mineral mezclado con materia carbonosa sólida y en presencia de un haloide, a una temperatura (la de un calor rojo por ejemplo), mas baja que el punto de fusión del cobre, y apropiada, sin embargo, para producir la reacción descrita, a fin de obligar al cobre a salir de las partículas del mineral en bruto que lo contenían en un principio, quedando por fuera de ellas entre la carga, dejando que se enfríe luego el mineral, y acabando por lavarle o lixiviarle en un disolvente amoniacal, a fin de extraer el cobre.

En la realización práctica de este procedimiento, la atmósfera en la cual se caliente o tueste el mineral deberá ser neutra, a fin de no perturbar lo más mínimo la reacción, por más que muy bien puede ocurrir que se desprendan pequeñas cantidades de gases reductores, al quemarse el combustible, sin que ello resulte perjudicial al procedimiento.



Por los experimentos hechos se ha comprobado que el mineral no deberá contener cantidades crecidas ni de álcali ni de ácido susceptibles de ponerse en libertad a la temperatura de la reacción, así es que con arreglo al presente invento el material a tratar podrá ser sometido a la prévia fase de eliminar o neutralizar toda alcalinidad o acidez libre antes de pasar por las fases de su calentamiento. Ahora bien, la alcalinidad libre, es mucho más perjudicial que la acidez libre, por cuanto que puede llegar a imposibilitar por completo la reacción.

La materia alcalina se podrá eliminar mediante lavado en agua, o también podrá ser neutralizada con un ácido como el ácido sulfúrico, por ejemplo; también hemos averiguado que se podrá emplear sulfato de amonio del comercio, en vez de ácido sulfúrico, por más que éste último es el que siempre da los mejores resultados y es, por lo tanto, el más indicado.

Es altamente recomendable que después del tratamiento por el calor se enfríe el mineral en un medio o atmósfera anti-oxidante y a una temperatura a la cual no pueda volverse a oxidar fácilmente el cobre al quedar expuesto al aire libre.

Un calentamiento prévio del mineral, (a 700° C por ejemplo), en una atmósfera neutra oxidante podrá llevarse a cabo ventajosamente antes de mezclarle con el combustible sólido u otra materia carbonosa. Una de las principales ventajas prácticas de este calentamiento prévio estriba en el hecho de que el mineral puede de este modo calentarse rápida y económicamente por virtud de su contacto directo con los gases de combustión, a una temperatura lo bastante elevada para que se efectúe la reacción cuando la sal haloide y el combustible sólido son mezclados subsiguientemente con él. En su consecuencia, la aplicación de calor al mineral, después de mezclado con los reactivos, se podrá reducir o prescindir de ella.

Se ha visto prácticamente que el procedimiento puede



llevarse a cabo con eficacia a temperaturas que oscilen entre 500° y 700° C.

El tiempo necesario para el tratamiento térmico podrá reducirse mediante una adaptación conveniente del procedimiento. Por ejemplo, el mineral se podrá tender o disponer en capas de tal espesor, o agitarle en tales términos, que la carga se llegue a caldear fúctilmente y de una manera uniforme de parte a parte, complementándose así el proceso de reacción en el espacio de una a dos horas, a contar del momento en que son introducidos la sal haloide y el combustible. También puede obtenerse buen resultado en un tiempo más breve, como por ejemplo, tres cuartos de hora o menos.

Preferentemente la sal haloide deberá ser un cloruro de un álcali o de un metal terroso alcalino, como por ejemplo, cloruro de sodio o cloruro de calcio. También producen buenos efectos los haloides que no sean precisamente cloruros, como ocurre, por ejemplo, con el espatofluor. Es más aun el ácido clorhídrico y el cloro en estado gaseoso han sido empleados con verdadero éxito, y hasta puede considerarse como dentro del alcance del invento el empleo de compuestos halógenos orgánicos. Tratándose de un mineral determinado cualquiera, un simple ensayo previo bastará para determinar si un reactivo cualquiera propuesto está o no indicado para el procedimiento. La cantidad de la sal haloide presente en la mezcla o carga podrá ser menor de la que realmente sería necesaria para convertir la totalidad del cobre presente en cloruro cuproso. Así, por ejemplo, de 0.2 a 0.3% de sal común calculada sobre el peso del mineral, es una proporción que ha dado resultados satisfactorios con minerales de cobre que contenían 4% y aún más de dicho metal.

Es evidente, que algunos minerales, tal como el de la mina Sagasca anteriormente citado podrán ya contener en sí la necesaria cantidad de cloruro de sodio o su equivalente, mientras que en otros casos, será necesario añadir semejante reactivo al mineral. El mineral, o bien se podrá remojar en



la solución de la sal reactiva , o añadirsele ésta última en estado seco. Los minerales de cobre sulfurados podrán ser tratados con arreglo a este procedimiento, si bien es preciso que pasen por una calcinación oxidante antes de someterlos al procedimiento.

La materia carbonosa empleada podrá ser hulla bituminosa, grafito, cok o carbón vegetal. Desde luego cualquier combustible sólido dará buenos resultados.

Con arreglo al presente invento, las fases anteriormente citadas podrán ir aparejadas o combinadas con una lixiviación o lavado del mineral en una solución de carbonato amoniacal, a fin de extraer el cobre reducido. Como variantes, se ha visto que hay varios medios de concentración física que han dado buenos resultados. Al parecer, el cobre reducido se vá recogiendo o acumulando sobre la materia carbonosa sólida, en tal forma que en el producto final las partículas de cobre consisten en una ténue cascarilla o camisa exterior de cobre sobre un núcleo de un material en forma de cok. Cuando el procedimiento es llevado a cabo en un horno de manga giratorio y en condiciones apropiadas, las partículas portadoras del cobre, se podrán acondicionar de manera que se agreguen o aglomeren en forma de grandes masas granulares susceptibles de ser separadas mediante cribadura. También se podrán separar dichas partículas de cobre mediante concentración por gravedad o caída libre, pudiendo ser eficaz este último método aun cuando no se formen terrones grandes.

Asimismo, el cobre reducido, podrá ser separado del material calcinado, empleando el método de flotación espumosa, sobretodo si se tiene cuidado de eliminar de antemano , bien sea mediante trituración o cribado aquellas partículas que fuesen de tamaño bastante para perturbar o entorpecer la flotación del cobre. De una manera general será conveniente eliminar aquellas partículas que excedan del tamaño de una cuadragésima de pulgada en dimensiones lineales. En la forma de realización preferente del procedimiento, el mineral, con o sin calentamiento prèvio, se mezcla con materia carbonosa



y sal común y se vá cargando sin interrupción dentro de una zona del horno que se mantiene a la temperatura de un calor rojo apagado o rojo cereza, (por ejemplo a 500 o 700° C), en una atmósfera neutra, haciéndole caminar por dicha atmósfera a una velocidad tal que al salir la carga del horno se halle segregado el cobre en la forma que queda explicada, siendo luego pasado el producto a través de una zona de enfriamiento cuya atmósfera sea anti-oxidante, y de la cual salga el producto suficientemente enfriado a fin de evitar que el cobre reducido pueda volver a oxidarse por la acción del aire atmosférico. El aparato que se emplee con este fin, podrá ser un tambor giratorio cuyo eje vaya fijado con una ligera inclinación hácia la horizontal, y enfriado por medio de dispositivos que vayan distribuyendo o rociando agua por su superficie exterior.

Un aparato muy indicado para el caso es el que vá representado esquemáticamente en el adjunto dibujo.

En dicho dibujo, A representa el horno de manga giratorio y de calentamiento prévio, revestido de materia refractaria. El mineral es introducido o cargado por uno de los extremos del horno desde una tolva B y el calentamiento se lleva a cabo por medio de una llama de gas interna producida por un quemador C. En estas condiciones el mineral es elevado a un calor rojo bastante intenso, de unos 700° C próximamente, y vá cayendo en este estado en una tolva cargadora cerrada D, que lleva unas válvulas o registros reguladores D^1 , D^2 , hechos preferentemente de acero al cromo; una mezcla de combustible carbonoso sólido y de sal común, se echa en una tolva E, provista de una aleta o trampilla reguladora E^1 en el fondo para que pueda ir entrando el combustible en el espacio que hay situado inmediatamente por debajo de la válvula D^2 . El mineral que sale de esta válvula D^2 y el carbón u otro combustible, y la sal descargados por la aleta E^1 se mezclan entre sí en el canalón F, el cual los vá descargando en un segundo horno tubular giratorio G revestido de materia refractaria y equipado, si es preciso,



de un transportador helicoidal y de unas barras elevadoras o alzaprmas, (no representadas en el dibujo), También se podrán tomar las oportunas disposiciones (no representadas tampoco en el dibujo), para calentar el horno G por fuera, si se viese que la temperatura en él reinante tuviese tendencia a descender demasiado para producir la necesaria reacción. Dicho horno G presenta una prolongación o ampliación en G^1 , a fin de habilitar una zona de enfriamiento y hay dispuestos unos medios adecuados en G^2-G^3 , para enfriar su superficie exterior. En estas condiciones, el mineral enfriado podrá ser rebajado en temperatura hasta 100° C, o menos y en este estado es descargado por el intermedio de una tolva H y de unas válvulas o registros H^1-H^2 , sobre un transportador K que lo vá arrastrando a otro sitio donde habrá de ser objeto de un tratamiento ulterior, como el de lixiviación, por ejemplo.

Citaremos a continuación algunos ejemplos de resultados obtenidos con arreglo a éste procedimiento.

EJEMPLO I.

En este caso el mineral ensayado procedía de la mina Sagasca, en Chile y contenía 4.7% de cobre, casi en su totalidad en forma de crisocola, (silicato de cobre), Este mineral en tierra ya de por sí en estado natural una pequeña proporción (como de 0.5% sobre poco más o menos), de cloruro de sodio. Se trituraron unos 300 gramos de este mineral para pasarlo por una criba de 10 mallas, y fué sometido a tratamiento térmico por espacio de media hora y a una temperatura de unos 400° C. Después se le añadió hulla bituminosa o carbón vegetal en la proporción de 2 y medio por ciento, próximamente del peso del mineral, mezclando ambas substancias e introduciéndose la mezcla en un horno de manga o tubular giratorio. Todos los gases oxidantes fueron barridos del horno por medio de una corriente de bióxido de carbono, la cual fué entonces cortada.



Este horno tubular tenía un diámetro de 5 pulgadas y fué puesto en marcha revolucionando a razón de 7 a 8 revoluciones por minuto. El horno se calentó exteriormente por espacio de una hora, transcurrida la cual se interrumpió el calentamiento dejando que el horno, en unión de su carga se enfriase. Después se vió que el mineral contenía cobre finamente diseminado, una gran parte del cual se hallaba en forma de bolitas friables encerrando núcleos de carbón distribuidas por toda la carga, y producidas por el movimiento de rotación del horno. El material fué lixiviado mediante agitación en una solución fría compuesta de 5% de amoníaco y cuatro por ciento de bióxido de carbono, con una pequeña cantidad de cobre, por espacio de 116 horas. Al ser retirada la solución los residuos fueron lavados en una solución acuosa de amoníaco, y se vió que los deslaves o colas dieron al ensayo 0.12% de cobre. La totalidad del cobre recuperado ascendió a 97.6%.

EJEMPLO II.

En este ejemplo se obtuvo polvo procedente de los carneaux o conductos de humos de los hornos Lubumbashi en Katanga, (Congo Belga), y este polvo se vió que contenía alrededor de 13% de cobre en forma oxidada, en unión de una considerable cantidad de carbón en forma de granos gruesos.

Al ser calentado este material en un horno cilíndrico giratorio en presencia de una cantidad adicional de carbón, y de una cantidad prudencial de sal común se comprobó la formación de bolitas de cobre friable, si bien estas eran de una constitución demasiado frágil o quebradiza para poder ser cribadas de los residuos. Se vió que la causa de esto dimanaba del carbón ordinario contenido en la materia bruta o cruda, y para poder eliminar este carbón ordinario hubo de torrificarse el material en una atmósfera de aire a



una temperatura de unos 700° C. Después de enfriado dicho material se comprobó que contenía una cantidad perceptible de álcali libre. El producto así enfriado, fué humedecido con solución salina y después secado, mezclado con carbón finamente pulverizado nuevo y calentado en un horno rotatorio. No llegaron a formarse las bolas de cobre, sospechándose que el álcali libre era la causa de perturbación. En su consecuencia, el álcali libre fué eliminado mediante lavadura en agua añadiéndose la solución de sal y dejando luego secar el material. De este modo se obtuvieron excelentes bolas de cobre calentando el material en un horno giratorio a una temperatura que osciló entre 600° y 700° C, y en presencia de un 2% de carbón, triturado para poderle pasar por un tamiz de 40 mallas, (patrón normal de la Institution of Mining and Metallurgy). La cantidad de sal agregada ascendió a medio por ciento del peso del mineral. Las bolitas de cobre contenían 54% de Cu y al ser separadas del mineral mediante tamizado acusaron una recuperación de 91.6%. Análogos resultados fueron obtenidos humedeciendo el mineral con una solución acuosa de ácido sulfúrico que contenía 1% de H₂SO₄, calculado sobre el peso del material, prescindiéndose de la eliminación del álcali mediante lavado.

Al servirnos de los términos o expresión "minerales y sus análogos", en el curso de la presente memoria, es para dar a entender, que no solamente es cuestión de los minerales que se encuentran en la naturaleza, sino de otros materiales que contengan cobre y que hayan sido sometidos a diferentes operaciones industriales, tales como concentración, calcinado y otras por el estilo.

N O T A .

=====

Habiendo ya descrito y detallado con toda amplitud la naturaleza de nuestro invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, debemos hacer constar que las disposi-



ciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento, y lo que constituye la esencia del mismo y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España es por: "Un procedimiento perfeccionado para beneficiar y concentrar minerales de cobre por el calor"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Por el hecho de que el mineral se calienta mezclado con una materia carbonosa sólida y en presencia de un haloide a una temperatura (de un calor rojo por ejemplo), inferior a la del punto de fusión del cobre, y capaz sin embargo, de producir una reacción en tales términos que obligue al cobre a separarse de las partículas del mineral o sea de la ganga, que le contenía en un principio, quedando fuera y junto a ellas en estado metálico entre la carga.

2ª.- En el procedimiento para el tratamiento térmico de minerales de cobre oxidados de la clase antedicha, la combinación de fases que consiste en calentar el mineral mezclado con materia carbonosa sólida y en presencia de un haloide a una temperatura (de un calor rojo, por ejemplo), más baja que la del punto de fusión del cobre, y capaz sin embargo, de producir la reacción descrita de manera que expulse el cobre de las partículas del mineral que le contenían en un principio, para quedar junto a ellas revuelto entre la carga, en enfriar luego este mineral y en lavarle por último con un lixivante o disolvente amoniacal, para extraer el cobre.

3ª.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, en el que el mineral es luego enfriado en un medio o ambiente antioxidante y a una temperatura a la cual el cobre reducido no pueda volverse a oxidar fácilmente al ser expuesto al aire libre.

4ª.- La combinación del procedimiento que se especifica en una cualquiera de las tres reivindicaciones precedentes, con un calentamiento previo del mineral, por ejemplo, a unos



700° C), en una atmósfera neutra u oxidante, antes de ser mezclado con la materia carbonosa.

5º.- Un procedimiento como el que se puntualiza en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la reacción antedicha es llevada a cabo a una temperatura que supera los 500° C.

6º.- Un procedimiento como el que se puntualiza en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tratamiento térmico final se lleva a cabo con el mineral tendido o dispuesto en capas de tal espesor, o agitándole en tales términos que se complete o remate la reacción en un espacio de tiempo de una a dos horas.

7º.- Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el reactivo o sal haloide empleado es un cloruro de un álcali o de un metal terroso-alkalino, (por ejemplo, cloruro de sodio o cloruro de calcio).

8º.- Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de sal haloide o reactivo presente en la mezcla tratada es menor que la que ordinariamente sería precisa para convertir la totalidad del cobre presente en cloruro cuproso.

9º.- Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes según el cual el álcali libre o materia alcalina libre se eliminan o neutralizan previamente a la fase reductora del mineral.

10º.- Un procedimiento para recuperar cobre metálico de minerales de cobre oxidados, en el que el mineral, con o sin calentamiento previo es mezclado con combustible carbonoso sólido y sal común, cargándose continuamente en la zona de un horno mantenida a la temperatura del calor rojo, (por ejemplo, a unos 500° a 700° C), en una atmósfera neutra por la cual se le obliga a pasar a una velocidad tal que, al salir la carga del horno el cobre que contiene se habrá segregado o desprendido en la forma antes descrita, siendo



luego pasado el producto por una zona de enfriamiento en la que la atmósfera reinante es antioxidante, y de cuya zona sale el producto enfriado en grado suficiente para evitar que el cobre reducido se pueda volver a oxidar por contacto con el aire atmosférico.

11º.- En el proceso de recuperación del cobre metálico de minerales de cobre oxidados, con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, la facultad de separar el cobre de la materia tratada por el calor, por medio de flotación espumosa.

12º.- Un procedimiento para recuperar el cobre de los minerales de cobre oxidados, tal y como queda substancialmente descrito con arreglo a uno cualquiera de los ejemplos anteriormente expuestos.

13º.- Para la realización del procedimiento que se puntualiza en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes a fin de obtener los productos preparados o producidos por los métodos especiales reivindicados, el empleo del aparato que queda substancialmente descrito con referencia al dibujo que se acompaña.

"Un procedimiento perfeccionado para beneficiar y concentrar minerales de cobre por el calor"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el dibujo que se acompaña.

Esta memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 18 de Febrero de 1926.

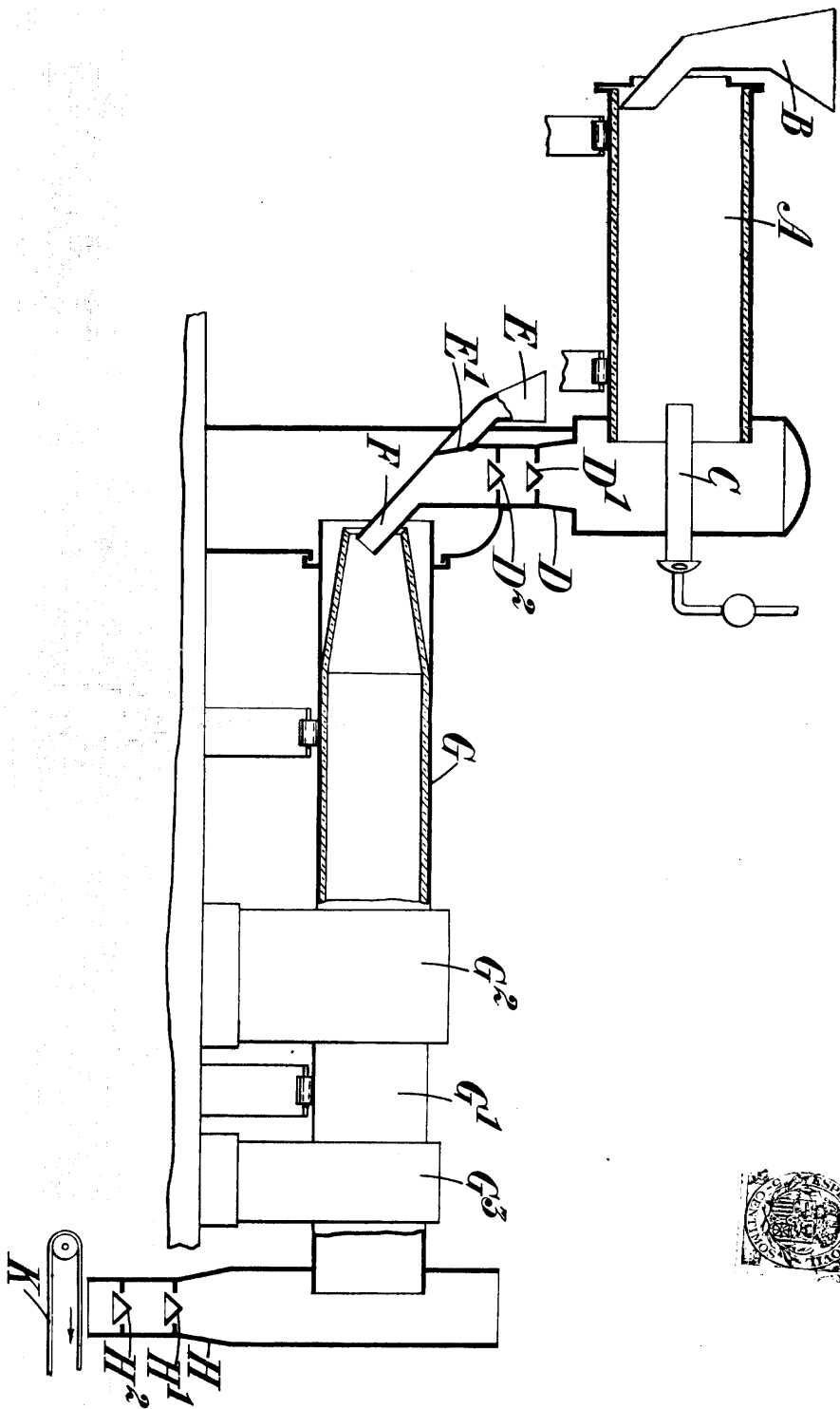
Metals Production Limited.

Por Poder

de SANTOS L. GEREZO

P.P.

Una firma manuscrita en tinta negra, que parece ser la de Santos L. Gerezo, escrita sobre un fondo blanco.



Studied, 18 febbraio 1886

J. Ferraris