

401330

20 APR



P.- 50.466

Int. Cl. B03D/CO1B- Swedish Patent Appln.
Nº 4334/71

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
CLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de BCLIDEN AKTIEBOLAG

entidad / ~~de nacionalidad~~ sueca

con domicilio en Sturegatan 22, Estocolmo, Suecia

por: "UN METODO EN LA FLOTACION CON ESPUMA DE MINERALES
SULFURADOS QUE CONTIENEN ARSENICO"

(Clase Internacional B03d)

401380

20



La presente invención se refiere a un método en la flotación con espuma de minerales de sulfuro que contienen arsénico junto con compuestos sulfurados de cadmio, mercurio, antimonio y bismuto
5 presentes en ellos, obtenidos a partir de menas y productos de mena.

La palabra mena, tal como se utiliza aquí, tiene por objeto fundamentalmente indicar menas sulfuradas o menas de hierro que contienen arsénico,
10 las cuales contienen también posiblemente uno o más de los cuatro elementos antes mencionados unidos en forma de sulfuros, mientras que el término "productos de mena" tiene por objeto fundamentalmente indicar concentrados o productos comparables obtenidos
15 en la preparación de las menas y que contienen sulfuros de uno o más de los elementos antes mencionados.

La invención se refiere a un método para recuperar el contenido de arsénico de las menas y
20 los productos de mena junto con cualquier cantidad de cadmio, mercurio, antimonio y/o bismuto que pudiera estar contenida en ellos, y también a un método para separar uno o más de estos elementos a partir de menas o productos de mena cuando tales elementos
25 se consideran como constituyentes no deseables.

401380

20



5 Un gran número de menas que contienen los metales base hierro, cobre, plomo y zinc en forma de sulfuro y/o en forma de óxido, contienen también sulfuros de arsénico, cadmio, mercurio, antimonio y/o bismuto en cantidades variables. En ciertos casos, uno o más de los compuestos sulfurados antes mencionados contiene oro y plata, y por consiguiente representa un valioso constituyente de mena.

10 En otros casos, los minerales sulfurados mencionados están solamente presentes en pequeñas cantidades y no contienen, por ejemplo, oro o plata. En estos casos, se puede decir, por tanto, que los minerales sulfurados constituyen impurezas en los concentrados u otros productos de mena producidos du
15 rante la preparación de la mena. La presencia de arsénico, cadmio, mercurio, antimonio y/o bismuto en las menas y productos de mena constituye un factor de complicación en los procedimientos subsiguientes de tratamiento pirometalúrgico y hace difícil de conseguir el enriquecimiento metalúrgico de las menas o
20 productos de mena, además de originar problemas ambientales. Estos problemas metalúrgicos y ambientales encontrados cuando se tratan principalmente menas y productos de mena que contienen arsénico se pueden
25 evitar en gran proporción, separando los compuestos

401380

20 APR 1972



de arsénico sulfurados y las sustancias restantes
antes mencionadas por flotación, antes de someter la
mena o los productos de mena al procedimiento prin-
cipal de tratamiento metalúrgico. Un método conven-
5 cional de enriquecimiento de metales base y arsénico
consiste en someter la mena a procedimientos de mo-
lienda y flotación selectiva con espuma. Con tales
procedimientos, la mena se muele hasta un tamaño de
descarga tal que se forma una papilla acuosa, después
10 de lo cual se recuperan por flotación con espuma
concentrados de, por ejemplo, sulfuros de cobre, sul-
furo de plomo y piritas. Con las menas de grano fi-
no, se continúa el procedimiento de molienda hasta
que 50-90 y 20-40% en peso de la mena finamente tri-
15 turada pasa a través de tamices que tienen una aber-
tura de malla de 0,044 y 0,015 mm respectivamente.

Si la mena contiene arsenopiritas y peque-
ñas concentraciones de otras sustancias, el concen-
trado de flotación de, por ejemplo, piritas de cobre,
20 piritas de plomo y piritas de azufre contendrá can-
tidades variables de arsénico y otras sustancias, de-
bido a la selectividad incompleta que puede alcanzar-
se en las etapas de flotación respectivas.

Cuando se trata una mena por molienda y
25 flotación, la mezcla de material y agua (la pulpa)

401380



se encuentra normalmente a una temperatura comprendida entre 15 y 25°C.

5 Se han propuesto diversos métodos para separar las arsenopiritas de las menas y productos de mena por flotación con espuma, pero por regla general ninguno de éstos da un resultado plenamente satisfactorio. Entre los métodos más eficientes de separación, por ejemplo de arsenopiritas cuando se producen concentrados de pirita de azufre, se encuentran los descritos en las patentes de Suecia Núms. 10 323.643 y 324.746, y en la patente de los EE.UU. Núm. 2.342.277. Estos métodos representan una contribución importante a la técnica y se basan en la depresión selectiva de las arsenopiritas durante la separación de dichas arsenopiritas a partir de piritas de azufre. Es también sabido que las arsenopiritas se pueden transferir a la fase de espuma durante la flotación selectiva de arsenopiritas y piritas de azufre. Tal procedimiento, que está basado en la adición de grandes cantidades de sales amónicas, cal 15 y sulfato de cobre al sistema, ha sido descrito por I.N. Plaksin, A.I. Sincelnikowa y K.A. Hfremova en Doklady Akad. SSSR 59, página 1473-S (1948). Un método que implica la flotación de arsenopiritas en pulpa alcalina de cal subsiguiente a la activación 20 25

401380

20 APR 1972



5 de la pulpa con sulfato de cobre seguido por la flo-
tación de la pirita de azufre en pulpa alcalina de
sosa se encuentra descrito en Metal und Erz, vol.
VIII (1955), páginas B 83-92. Este método requiere
que los materiales de tamaño de grano menor de 0,015
mm sean desenlodados, lo que significa que no da un
resultado satisfactorio cuando se tratan menas de
grano fino. Tales menas tienen que molerse normalmen-
te hasta un grado tal que más del 30% en peso del
10 material se pueda separar con anterioridad al proce-
dimiento de flotación.

15 Se ha descubierto ahora que compuestos sul-
furados de arsénico y compuestos existentes de cad-
mio, mercurio, antimonio y bismuto, se pueden trans-
ferir de una manera práctica de las menas y los pro-
ductos de mena a la fase de espuma, si bien la trans-
ferencia satisfactoria de los compuestos a la fase
de espuma de acuerdo con la bibliografía antes men-
cionada puede conseguirse únicamente aplicando con-
20 diciones de flotación económicamente prohibitivas o
condiciones que dan solamente un rendimiento modera-
do de arsenopiritas.

25 Cuando se lleva a la práctica el método
de la presente invención, es posible durante el pro-
cedimiento de flotación transferir la mayor parte

401380



de los sulfuros de arsénico a la fase de espuma. Adicionalmente, se ha descubierto también sorprendentemente que se pueden separar al mismo tiempo por flotación sulfuros de Cd, Hg, Sb y Bi. Así pues, el método de la presente invención no sólo proporciona un resultado que es mucho mejor que el alcanzado con los procedimientos antes mencionados cuando se producen concentrados de piritas de azufre, sino que además hace posible que los compuestos sulfurados mencionados se separen de las menas y de los productos de mena en general.

Así, se ha descubierto sorprendentemente que es posible hacer flotar, a partir de menas y productos de mena, arsenopiritas junto con cualesquiera compuestos sulfurados de cadmio, mercurio, antimonio y bismuto que puedan estar presentes en ellos, añadiendo a una pulpa de dichos materiales sustancias formadoras de ión calcio en cantidades suficientes para obtener una concentración de ión calcio de 150 a 1500 mg/l de la fase acuosa, preferiblemente de 300 a 1200 mg/l, ajustando el pH de la pulpa a un valor superior a 11,5, calentando la pulpa a una temperatura comprendida entre 30 y 50°C, preferiblemente entre 35 y 45°C, y añadiendo a la pulpa iones cobre(II) en una cantidad tal que la pro

401380



porción molar del arsénico contenido en la fase mó-
lida a la cantidad añadida de iones cobre(II) sea
del orden de 50:1 a 500:1, preferiblemente de 100:1
a 250:1.

5 Se suministra a la fase acuosa del siste-
ma de flotación el contenido de ion calcio deseado
de acuerdo con la invención para el procedimiento
de flotación mezclando con la fase acuosa óxido de
calcio, hidróxido de calcio y/o sales de calcio. El
10 pH de la fase acuosa se puede ajustar también por
adición de hidróxidos de metales alcalinos.

 La temperatura deseada en el sistema de
flotación se obtiene suministrando calor al mismo.
La fuente de calor utilizada depende de las circuns-
15 tancias locales. Fuentes de calor apropiadas incluyen
vapor de agua, vapores y/o gases calientes produci-
dos separadamente en calderas de vapor de agua, aire
caliente, gases de combustión calientes, y gases y
vapores obtenidos durante el secado de menas o pro-
20 ductos de mena, así como calor de origen eléctrico
aplicado mediante resistencias que calientan direc-
tamente el sistema o indirectamente mediante unida-
des eléctricas de calentamiento puestas en contacto
con el sistema. El sistema se puede calentar también
25 por intercambio de calor entre pulpa tratada y pulpa

401380

20

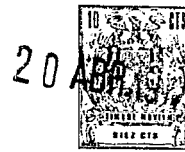


5 no tratada con el exceso de calor obtenido a partir de una o más de las fuentes antes mencionadas. Para evitar la utilización innecesaria de grandes cantidades de calor, es ventajoso trabajar con una densidad de pulpa elevada, normalmente con una concentración de materia sólida en la pulpa comprendida entre 40 y 50% en peso.

10 Como se ha mencionado anteriormente, se proporciona a la fase acuosa del sistema de flotación la actividad de ion cobre deseada necesaria de acuerdo con la invención para el procedimiento de flotación por adición de sales de cobre al sistema en cantidades tales que se obtiene una relación molar de arsénico a iones cobre(II) de 50:1 a 500:1, 15 preferiblemente de 100:1 a 250:1.

20 Los agentes colectores deberían encontrarse preferiblemente en la forma de hidratos de azufre, opcionalmente junto con ácidos grasos, aminas grasas o sales de los mismos. Las sustancias grasas se pueden emulsionar adecuadamente en agua. Se puede utilizar de manera particularmente ventajosa una combinación reactiva de xantatos y una emulsión de 25 aceite combustible ("fuel oil") aceite de resina, sales de xantato y lauril-amina o xantato y ácidos grasos insaturados que tienen de 18 a 22 átomos de carbono, ya que la ganga se separa de este modo por flo

401380



tación junto con los minerales de arsénico. De entre los xantatos que se pueden utilizar, es particularmente preferido el xantato de amilo.

5 La invención se describirá seguidamente de manera más detallada con referencia al dibujo que se adjunta, del cual la Figura 1 es un esquema de flujo combinado que ilustra gráficamente un cierto número de variaciones que se pueden aplicar cuando se lleva a cabo el procedimiento de la presente invención, y la Figura 2 ilustra un horno de secado apropiado para uso cuando se lleva a la práctica el procedimiento.

10

De acuerdo con una variación de la invención, la Figura 1 ilustra un sistema para tratar una pulpa que comprende una papilla en la que las piritas son los constituyentes principales y que contiene también arsenopiritas. Se dan también a continuación cierto número de ejemplos con referencia al sistema ilustrado en la Figura 1, ilustrando los ejemplos los resultados obtenidos y cierto número de procedimientos alternativos de flotación en los cuales los constituyentes principales de la pulpa comprenden otros minerales.

15

20

El sistema de la Figura 1 incluye medios de molienda 1 y medios de flotación 2 para producir

25

401380

20 ABR



5 concentrados por procedimientos de flotación de una
manera conocida. El número de referencia 4 indica
cierto número de aparatos de mezclado, mientras que
los números de referencia 5, 6 y 7 indican un cir-
cuito de desbastado-purificación, mostrándose los
circuitos de desbastado en 5 y los circuitos de pu-
rificación en 6 y 7, donde los sulfuros de arsénico,
sulfuros de cadmio, sulfuros de mercurio, sulfuros
de antimonio y/o sulfuros de bismuto se separan del
10 concentrado de pirita obtenido en el medio de flo-
tación 2. Los números de referencia 9, 10 y 11 indi-
can medios para deshidratar mecánicamente y secar
los productos de mena obtenidos de una manera cono-
cida.

15 Cuando se lleva a la práctica el procedi-
miento de la presente invención, la mena se muele
de una manera conocida, hallándose descrito un méto-
do preferido para este fin en las Patentes de Sue-
cia Núms. 190.844, 202.450 y 206.574, que describen
20 diferentes tipos de procedimientos de molienda de
piedras.

Seguidamente a la molienda del material
de partida al tamaño de partícula deseado en el me-
dio de molienda 1, se llevan a cabo una serie de
25 operaciones de concentración en la etapa de flota-

401380



ción 2 con el fin de separar los constituyentes valiosos y/o indeseables, y de producir un concentrado de pirita. Todas estas operaciones se llevan a cabo de acuerdo con métodos conocidos.

5 Además de las piritas, el concentrado de pirita así producido por métodos conocidos contiene también otros sulfuros, tales como arsenopiritas, y ganga. El concentrado de pirita obtenido se trata luego de acuerdo con la invención en uno o más mezcladores 4 de construcción conocida, en los cuales el material se ajusta con respecto al contenido de ion calcio y a la temperatura arriba mencionados, y en los que se añaden iones cobre al sistema.

10 Se obtiene el resultado óptimo si se incluye una operación de molienda o lavado ligeros como una de las etapas de mezclado. El contenido de ion calcio y el valor del pH de la pulpa se ajustan por adición de reactivos a la etapa de molienda y/o a etapas de mezclado adicionales. La pulpa se calienta después a una temperatura de 30 a 50°C, preferiblemente a aproximadamente 40°C. Se añade luego la cantidad requerida de iones cobre, después de lo cual se lleva a cabo una operación adicional de mezclado, en caso deseado. Los valores deseados de iones calcio y calor en el sistema se pueden obtener

401380

20 APR 1972



por determinación automática de la temperatura de la pulpa y de su contenido en ion calcio, y ajuste de la pulpa con respecto a determinados valores establecidos por lo que se refiere a los iones calcio y al calor.

5

Seguidamente a la adición de agentes colectores, el arsénico, los sulfuros, y otros minerales se pueden separar por flotación sin dificultad por medio de aparatos de flotación convencionales. El producto flotado, esto es el concentrado de arsénico, se vuelve a concentrar o se purifica en una o más etapas 6, 7, con lo cual se obtiene un concentrado final de los sulfuros en cuestión. En relación con esto, es apropiado suministrar también calor y reactivos al aparato de purificación. La secuencia descrita, en la que se añaden los reactivos al sistema y se aplica calor al mismo, etc., ha resultado ser de gran importancia para alcanzar los objetivos deseados, y se puede considerar como un rasgo característico del procedimiento de acuerdo con la invención. Con objeto de alcanzar la máxima eficiencia con los procedimientos de flotación de arsénico, es conveniente controlar la separación de arsénico de la manera descrita en la Patente de Suecia Núm. 323.642.

10

15

20

25

La manera ilustrada en la que están inter-

10.4.72

401380

20



5
10
15
20
25

conectados el aparato de desbastado 5 y los aparatos de purificación 6 y 7, proporcionará en muchos casos el resultado óptimo, aun cuando, por supuesto, la manera en que están conectados entre sí estos aparatos se puede variar de cualquier modo conocido, dependiendo del contenido de arsénico del material, del contenido de arsénico deseado en el producto flotado y del rendimiento deseado de arsénico en el mismo..El concentrado flotado se puede espesar en 9 filtrar en 10, y secar en 11, de una manera conocida. El producto no flotado se hace volver convenientemente desde el aparato de purificación al aparato de mezclado. El concentrado de pirita no separado por flotación se obtiene del aparato de flotación 5 en una forma muy pura y se puede espesar después en 9', filtrar en 10' y secar en 11'. El contenido calorífico de los gases residuales obtenidos en los hornos de secado 11 y 11' se utiliza convenientemente para calentar la pulpa de acuerdo con la invención antes de y durante el procedimiento de flotación. Se ha descubierto, en relación con esto, que únicamente es necesario aplicar al sistema una cantidad insignificante de calor adicional, lo cual hace que sea económicamente favorable el procedimiento de la inven ción. Las mejoras que pueden alcanzarse por medio del

401380



5 procedimiento de la presente invención cuando se
tratan concentrados de pirita, en comparación con
los resultados obtenidos cuando se tratan menas por
procedimientos convencionales, se ilustrarán segui-
damente con referencia a un ejemplo.

Ejemplo 1

10 Se tomó una muestra A de una masa de con-
centrados de pirita que contenía aproximadamente 51%
de S y 0,2-0,3% de As. El concentrado arrojó un aná-
lisis por tamizado de 60% mayor de 0,044 mm y 26%
menor de 0,015 mm. La muestra se trituró en un moli-
no de bolas juntamente con agua. Se añadieron a la
15 pulpa, de una manera convencional, 394 g/Tm de cal
apagada, lo cual ajustó el pH del material a 11,2,
51,2 g/Tm de sulfato de cobre, 8,85 g/Tm de amil-xan-
tato potásico y 24,6 g/Tm de formador de espuma. Los
concentrados de arsénico se separaron luego por flo-
tación de una manera convencional. Una segunda mues-
20 tra B de concentrados que tenían un contenido de ar-
sénico mucho mayor que la muestra A pero que tenían
el mismo análisis por tamizado, se trató después de
acuerdo con el procedimiento de la presente invención.
Se añadió cal apagada a la pulpa hasta que el conte-
25 nido de calcio(II) de la fase acuosa de la pulpa fue

10.4.72

401380

20



de 1000 mg/l, y el pH de la pulpa fue de 12,0, después de lo cual se calentó la pulpa con vapor de agua a 40°C, descendiendo el pH a 11,5. Después de mezclar durante 20 minutos, se añadió sulfato de cobre de tal manera que se obtuviese una relación molar As/Cu²⁺ de 163:1, junto con 59 g/Tm de amil-xantato potásico y 13,8 g/Tm de formador de espuma. Los resultados obtenidos en los procedimientos de flotación se dan seguidamente.

5

10

Muestra A

	Contenido de S en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de As en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de Hg en g/Tm	Distribución en porcentaje
Producto flotado	48,1	7,0	0,60	19,6	49,2	37
Producto no flotado	51,7	93,0	0,20	80,4	6,9	63
Material de entrada	51,4	100,0	0,23	100,0	9,85	100,0
<u>Muestra B</u>						
Producto flotado	41,8	15,2	1,76	84,8	45,3	75
Producto no flotado	49,7	84,8	0,098	15,2	4,92	25
Material de entrada	47,8	100,0	0,49	100,0	14,77	100,0

25

- 16 -

10.4.72

401380



El ejemplo anterior ilustra que se tiene un rendimiento muy elevado de arsénico en el producto flotado cuando se procede de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Análogamente, el concentrado de pirita obtenido cuando se procede de acuerdo con el procedimiento de la presente invención contiene menos arsénico y mercurio que el concentrado de pirita tratado de acuerdo con el método convencional.

El concentrado de pirita obtenido por medio del método de acuerdo con la presente invención presenta una pureza referida al material de partida que es muy superior a la que se puede conseguir con los procedimientos conocidos hasta ahora. Los procedimientos metalúrgicos requieren productos que sean esencialmente puros. Adicionalmente, los productos contaminados constituyen un riesgo para el ambiente. Se pueden producir ya actualmente concentrados de pirita puros por medio de una combinación del procedimiento de acuerdo con la presente invención y de los procedimientos descritos en las Patentes de Suecia Núms. 323.643 y 324.746. Cuando se llevan a la práctica los procedimientos de acuerdo con estas patentes, las arsenopiritas se deprimen durante el procedimiento de flotación de las piritas, con lo

401380

20



5 cual se separa por flotación un concentrado de piri-
ta altamente puro. Los residuos de sulfuro de arsé-
nico se pueden separar con un rendimiento satisfac-
torio por medio del procedimiento de acuerdo con la
presente invención, con lo cual se obtiene un con-
centrado de pirita de gran pureza. Tal concentrado
se designa frecuentemente como "superconcentrado".

10 El procedimiento de la presente invención
se puede utilizar también de otras maneras. Así, se
puede aplicar a material almacenado, lo que signifi-
ca, por ejemplo, que piritas almacenadas que contie-
nen arsénico se pueden tratar ventajosamente por me-
dio del procedimiento de la presente invención y ob-
tenerse así una forma que las hace útiles para pro-
cedimientos metalúrgicos. Además, se pueden produ-
cir piritas que contienen arsénico o concentrados
de cobre que contienen arsénico o concentrados de
plomo que contienen arsénico, por ejemplo, de una
manera convencional, y pueden transportarse desde
20 un molino de enriquecimiento periférico hasta un mo-
lino colocado centralmente. Esto permite el empleo
de procedimientos simplificados de rotación en los
molinos periféricos, mientras que la flotación de
los minerales sulfurados que contienen arsénico se
25 puede llevar a cabo en el molino de enriquecimiento
central.

10.4.72

Los ejemplos siguientes ilustran el pro-

10.4.72

401380



cedimiento de la presente invención cuando se trata material almacenado en relación con procedimientos conocidos.

Ejemplo 2.

5

Se tomaron dos muestras de una masa de concentrados de pirita que se había almacenado durante varios meses. Las muestras contenían de 49 a 50% de S, e impurezas de arsénico, entre otras.

10 Las muestras se trituraron ligeramente junto con agua en un molino en una proporción tal que el análisis por tamizado del material triturado arrojaba un 78% menor que 0,044 mm y un 33% menor que 0,015 mm. Se añadió hidróxido sódico a la muestra A hasta

15 que la pulpa alcanzó un pH de 12,1, mientras que se añadió sulfato de calcio a la muestra B hasta que la fase acuosa alcanzó un contenido de 400 mg de Ca^{2+} por litro, y se añadió hidróxido sódico hasta que la muestra B alcanzó un pH de 12,1. La muestra

20 B se agitó luego a 36°C durante 10 minutos, calentándose la muestra por medio de un calentador de inmersión. La muestra A no se agitó. Se añadieron después a las dos muestras 197 g/Tm de sulfato de cobre, lo cual dió una proporción molar As/Cu^{2+} de

25 184:1, junto con 59 g/Tm de amil-xantato potásico y

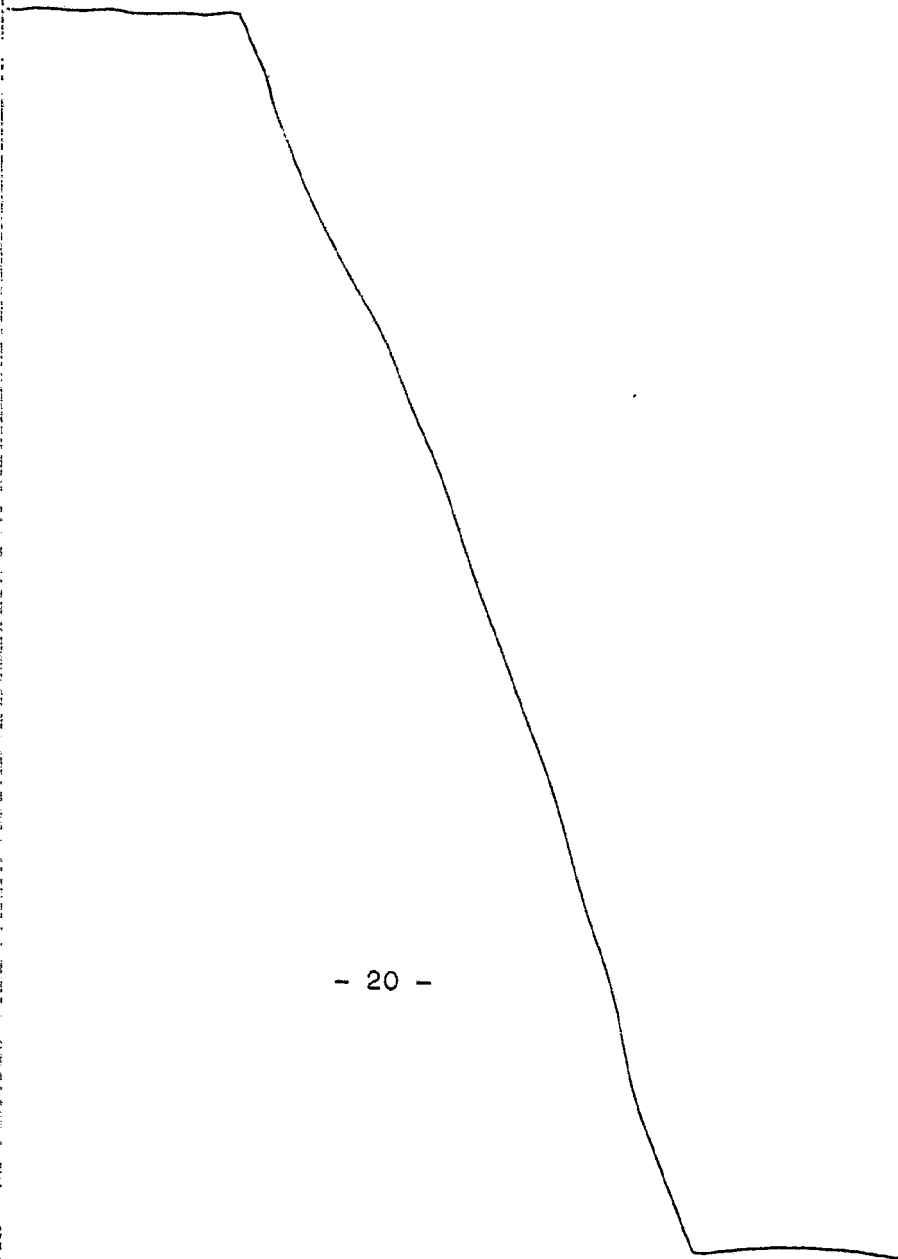
401380

20 ABR 1972



20,7 g/Tm de agente espumante. El pH de la composición al final del procedimiento de flotación era de 11,5. Los resultados obtenidos con el procedimiento de flotación subsiguiente se dan a continuación.

5



10.4.72

401380

401380



	Contenido de S en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de As en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de Cd en g/Tm	Distribución en porcentaje	Contenido de Hg en g/Tm	Distribución en porcentaje	Contenido de Sb en porcentaje	Distribución en porcentaje
<u>Muestra A</u>										
Producto flotado	49,2	36,6	1,02	29,1	49,2	60,8	42,3	71,2	0,07	43,3
Producto no flotado	49,4	63,4	1,44	70,9	19,7	39,2	9,85	28,8	0,05	56,7
Constituyentes	49,3	100,0	1,29	100,0	29,55	100,0	21,65	100,0	0,06	100,0
<u>Muestra B</u>										
Producto flotado	48,2	42,5	2,16	84,2	49,2	65,7	40,4	77,9	0,09	68,6
Producto no flotado	49,8	57,5	0,31	15,8	19,7	34,3	8,85	22,1	0,03	31,4
Constituyentes	49,1	100,0	1,11	100,0	29,55	100,0	22,63	100,0	0,05	100,0

401380

Muestra A	Contenido de S en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de As en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de Cd en g/Tm
Producto flotado	49,2	36,6	1,02	29,1	49,2
Producto no flotado	49,4	63,4	1,44	70,9	19,7
Constituyentes	49,3	100,0	1,29	100,0	29,55
<u>Muestra B</u>					
Producto flotado	48,2	42,5	2,16	84,2	49,2
Producto no flotado	49,8	57,5	0,31	15,8	19,7
Constituyentes	49,1	100,0	1,11	100,0	29,55

10.4.72

401380



Contenido de Cd en g/Tm	Distribución en porcentaje	Contenido de Hg en g/Tm	Distribución en porcentaje	Contenido de Sb en porcentaje	Distribución en porcentaje
49,2	60,8	42,3	71,2	0,07	43,3
19,7	39,2	9,85	28,8	0,05	56,7
29,55	100,0	21,65	100,0	0,06	100,0
49,2	65,7	40,4	77,9	0,09	68,6
19,7	34,3	8,85	22,1	0,03	31,4
29,55	100,0	22,63	100,0	0,05	100,0

401380

20 ABR. 1972



El ejemplo ilustra de una manera instructiva el resultado satisfactorio que se puede alcanzar cuando se lleva a la práctica el procedimiento de la presente invención. Con un procedimiento convencional, los minerales que contienen arsénico son particularmente difíciles de separar por flotación, en tanto que, cuando se lleva a la práctica el procedimiento descrito, se obtiene un contenido de arsénico aceptable en el producto no flotado. Análogamente, el producto se purifica eficazmente de cadmio, mercurio y antimonio. Se puede añadir que la cantidad de arsénico en el concentrado de pirita utilizado era tan alta que hacía inutilizable el concentrado.

La utilidad de procedimiento de acuerdo con la presente invención no se limita a la purificación de concentrados de pirita, como se ilustra en lo que antecede, sino que sulfuros de arsénico y los elementos menos frecuentes se pueden separar también por flotación en otros puntos de una cadena de tratamiento. En aquellos casos en que el contenido de pirita de la mena tiene solamente un pequeño valor o incluso no tiene valor alguno y los componentes valiosos están constituidos por sulfuro de arsénico, sulfuros de cadmio, sulfuros de mercurio, sulfuros de antimonio y/o sulfuros de bismuto, es adecuado separar el arsénico, antimonio y otros elementos en

401380

20



una etapa previa del procedimiento de tratamiento de la mena. Un ejemplo de un tal procedimiento se puede ilustrar también con referencia a la Figura 1. La pulpa que se trata en este caso ha sido sometida ya a flotación para separar minerales de cobre, plomo y/o zinc.

De acuerdo con otra modificación de la invención, en la Figura 1 los números de referencia 1' y 3 indican aparatos alternativos para molienda y flotación respectivamente, destinados a ser utilizados cuando se prepara de una manera conocida un concentrado de minerales valiosos, con inclusión de pirritas y de las pequeñas cantidades antes mencionadas de elementos presentes en el material de partida. En el procedimiento alternativo que se considera - ahora, el número de referencia 4, en la Figura 1, indica un cierto número de aparatos para agitar el material. Los números de referencia 5, 6 y 7 indican el circuito de flotación en el que se separan y concentran los sulfuros de arsénico, cadmio, mercurio, antimonio y/o bismuto. El número de referencia 8 indica un circuito adicional de flotación en el cual se puede producir concentrado de pirita en caso deseado. Los números de referencia 9, 10 y 11 indican aparatos para deshidratar y secar los productos de

401380



mena obtenidos de una manera conocida.

5 Cuando se aplica el procedimiento alternativo que se considera ahora, la mena se muele de una manera conocida en el aparato 1', después de lo cual se lleva a cabo una serie de operaciones de concen-
10 tración en 3 con la finalidad de separar constituyentes valiosos tales como minerales de cobre, plomo y/o zinc. El producto no flotado obtenido a partir de la última de estas etapas de concentración, se trata después de acuerdo con la presente invención, preferiblemente después de espesarse para reducir el contenido de agua. Como se ha mencionado anteriormen-
15 te, el número de referencia 4 indica uno o más molinos y/o aparatos de agitación de tipo conocido, en los cuales se regulan el contenido de ion calcio y la temperatura de la pulpa previamente mencionados y se efectúa la adición de iones cobre a la pulpa. Subsiguientemente a la adición de colectores a la pulpa, se hacen flotar los sulfuros de que se trata
20 en el circuito de flotación 5. El concentrado bruto se purifica luego en los aparatos 6 y 7, y el producto de retorno se alimenta de nuevo a los molinos o agitadores 4. El concentrado flotado así obtenido se deshidrata y seca de una manera conocida en 9,,
25 10 y 11. El producto no flotado en el circuito de flotación 5 se puede flotar en A con respecto a las

401380

20 APR 1972

piritas. El concentrado de pirita obtenido en 5 se deshidrata y se seca luego de la manera previamente descrita en 9', 10' y 11'.

5 El ejemplo siguiente ilustra los resultados obtenidos cuando se procede de acuerdo con el procedimiento representado en la Figura 1, en comparación con los resultados obtenidos con procedimientos conocidos.

10 Ejemplo 3

15 Se tomaron dos muestras de una masa de mena que contenía, entre otros componentes, 24-25% de azufre e impurezas de arsénico, cadmio, mercurio y antimonio. Se trituraron las dos muestras hasta alcanzar un tamaño de partícula menor de 3 mm, después de lo cual se molieron en fase húmeda en molinos apropiados. Se flotó luego la muestra A con respecto al arsénico de una manera convencional (concentrado I), después de lo cual se separaron también por flotación las piritas de una manera conocida (concentrado II). Se añadió cal apagada a la muestra B en una cantidad correspondiente a 1.120 mg de iones calcio (II)/l de la fase acuosa, lo cual dió un pH de 12,3, después de lo cual se agitó la pulpa durante 10 minutos a 44°C. La temperatura de la pulpa se mantuvo

20

25

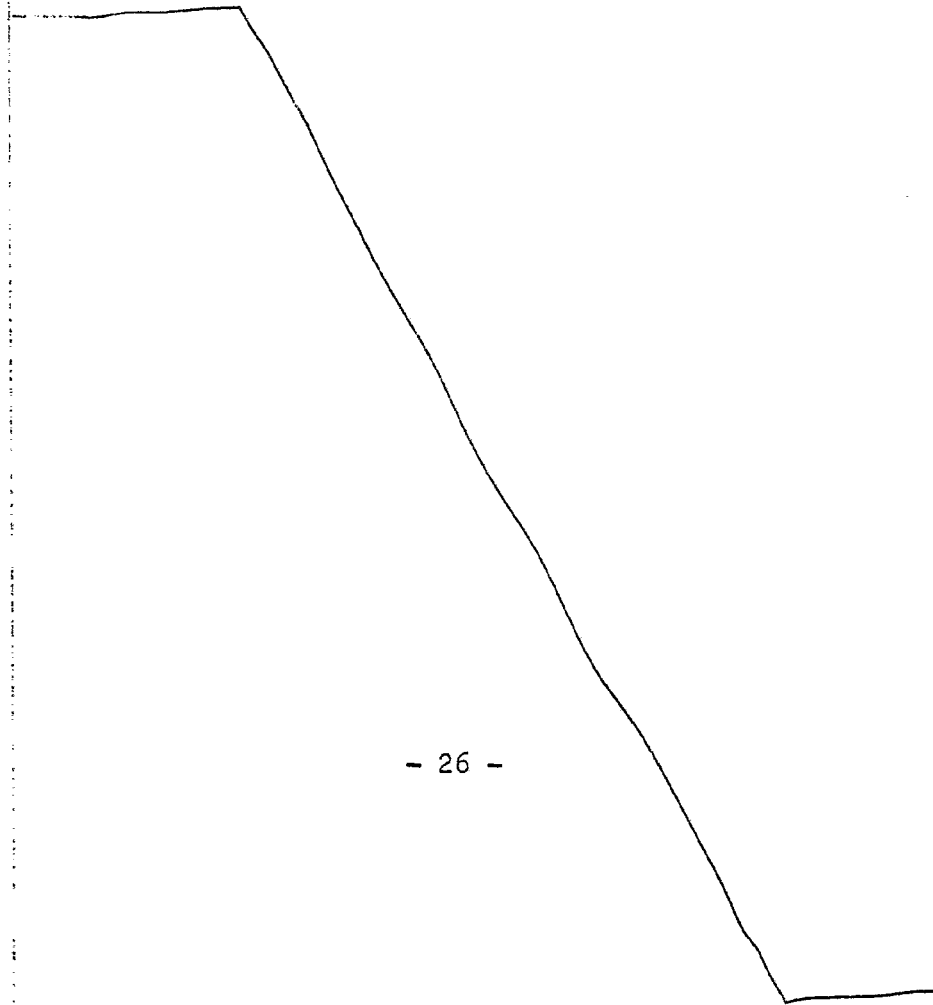
10.4.72

401380



5 constante por inyección de vapor de agua a la misma.
Se añadió luego sulfato de cobre a la pulpa hasta
que se obtuvo una proporción molar de arsénico a io-
nes cobre(II) de 177:1. Se añadieron también a la
pulpa 43,3 g/Tm de isobutil-xantato sódico y 13,78
g/Tm de formador de espuma. El arsénico y otras im-
purezas presentes en la pulpa se separaron luego
colectivamente por flotación. Después de ello, se
separaron por flotación las piritas de una manera
10 convencional. Se obtuvo el resultado siguiente.

10.4.72



401380

401380 20



Contenido de S en porcentaje
 Distribución en porcentaje
 Contenido de As en porcentaje
 Distribución en porcentaje
 Contenido de Hg en %/Tm
 Distribución en porcentaje
 Contenido de Cd en %/Tm
 Distribución en porcentaje
 Contenido de Sb en porcentaje
 Distribución en porcentaje

Muestra	Contenido de S en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de As en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de Hg en %/Tm	Distribución en porcentaje	Contenido de Cd en %/Tm	Distribución en porcentaje	Contenido de Sb en porcentaje	Distribución en porcentaje
Concentrado de pirita (Conc. II) (Producto flotado)	40,7	61,8	1,63	40,0	19,7	8,3	13,78	5,8	0,12	44,2
Rechazo, flotación de S (producto no flotado)	0,9	1,4	0,15	3,8	<9,85	4,2	1,97	0,9	0,02	7,7
Rechazo, flotación de As (producto no flotado)	20,6	63,2	0,88	43,8	14,77	12,5	7,87	6,7	0,07	51,9
Concentrado de As (Conc. I) (producto flotado)	33,5	36,8	1,80	56,2	226,5	87,5	295,5	93,3	0,23	48,1
Material constituyente	24,5	100,0	1,52	100,0	88,5	100,0	87,6	100,0	0,10	100,0
Muestra B										
Concentrado de pirita (conc. II) (producto flotado)	44,9	60,4	0,50	10,4	9,85	4,2	6,90	3,4	0,08	25,5
Rechazo, flotación de S (producto no flotado)	1,1	1,8	0,18	4,5	<9,85	4,1	1,97	1,2	0,03	12,0
Rechazo, flotación de As (producto no flotado)	21,1	62,2	0,32	14,9	9,85	8,3	3,94	4,6	0,05	37,5
Concentrado de As (conc. I) (producto flotado)	33,5	37,8	4,86	85,1	305	91,7	216,7	95,4	0,22	62,5
Material constituyente	24,5	100,0	1,58	100,0	92,5	100,0	63,0	100,0	0,10	100,0

401380

Muestra	Contenido de S en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de As en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido de Cd en g/Tm	I c p j
Concentrado de piritita (Conc. II) (Producto flotado)	40,7	61,8	1,63	40,0	19,7	
Rechazo, flotación de S (producto no flotado)	0,9	1,4	0,15	3,8	< 9,85	
Rechazo, flotación de As (producto no flotado)	20,6	63,2	0,88	43,8	14,77	
Concentrado de As (Conc. I) (producto flotado)	33,5	36,8	1,80	56,2	226,5	
Material constituyente	24,5	100,0	1,52	100,0	88,5	
<u>Muestra B</u>						
Concentrado de piritita (conc. II) (producto flotado)	44,9	60,4	0,50	10,4	9,85	
Rechazo, flotación de S (producto no flotado)	1,1	1,8	0,18	4,5	< 9,85	
Rechazo, flotación de As (producto no flotado)	21,1	62,2	0,32	14,9	9,85	
Concentrado de As (conc. I) (producto flotado)	33,5	37,8	4,86	85,1	305	
Material constituyente	24,5	100,0	1,58	100,0	92,5	

10.4.72

401380 20 ABR 1972



Contenido de Distribución Contenido Distribución Contenido de Distribución
 d en g/Tm ción en de Hg en en porcenta- Sb en porcen en porcenta-
 je g/Tm je je je

19,7	8,3	13,78	5,8	0,12	44,2
<9,85	4,2	1,97	0,9	0,02	7,7
14,77	12,5	7,87	6,7	0,07	51,9
226,5	87,5	295,5	93,3	0,23	48,1
88,5	100,0	87,6	100,0	0,10	100,0
9,85	4,2	6,90	3,4	0,08	25,5
<9,85	4,1	1,97	1,2	0,03	12,0
9,85	8,3	3,94	4,6	0,05	37,5
305	91,7	216,7	95,4	0,22	62,5
92,5	100,0	63,0	100,0	0,10	100,0

401380

20



El resultado del ensayo arriba indicado muestra que se puede obtener también un resultado extremadamente satisfactorio en comparación con los resultados obtenidos cuando se utilizan métodos convencionales si se aplica el procedimiento alternativo descrito, que está comprendido dentro del alcance de la invención. Cuando se llevó a cabo el ensayo sobre la muestra B, fue posible separar arsénico y otros metales en un concentrado aparte. Como resultado de esto, se consiguen mejoras considerables con respecto a los contenidos de arsénico, cadmio, mercurio y antimonio en el concentrado de pirita.

El procedimiento descrito en la Patente de Suecia Núm. 323.643 se puede aplicar con ventaja cuando se desea separar el concentrado de pirita por medio del procedimiento de la invención como se ha descrito en el Ejemplo 3. La Patente de Suecia Núm. 323.643, describe un procedimiento para deprimir las arsenopiritas en la pulpa calentada. De esta manera, el calor suministrado de acuerdo con la presente invención se puede utilizar por completo, y puede obtenerse un concentrado de pirita particularmente puro.

Ejemplo 4

10.4.72

401380

20 APR 1972



Se separaron dos muestras de una masa de mena que contenía, entre otros componentes, 20-22% de azufre y 3-4% de arsénico. Se trituraron las muestras hasta un tamaño menor de 3 mm y se molieron luego en fase húmeda en un molino apropiado en tal grado que se obtuvo un análisis por tamizado de 91% menor de 0,044 mm y 41% menor de 0,015 mm. Las dos muestras se sometieron después a procedimientos de flotación de cobre, plomo y zinc de una manera conocida. La muestra A se flotó después con respecto a las piritas de acuerdo con métodos convencionales.

Con respecto a la muestra B, se añadió cal apagada al material no flotado con el procedimiento de flotación de zinc hasta un contenido de 350 mg de Ca^{2+} /l lo cual dió un pH de 12,5. Se calentó luego la pulpa a 50°C inyectando en la misma gases de combustión calientes. Se mezcló después la pulpa con sulfato de cobre en una cantidad tal que se obtuvo una proporción molar de arsénico a iones cobre(II) de 257:1. Se añadieron también a la pulpa 24,6 g/Tm de amil-xantato potásico y 20,65 g/Tm de formador de espuma. Se separaron luego por flotación las arsenopiritas, obteniéndose un concentrado de arsénico (concentrado I). Se llevó a cabo después un procedimiento de flotación de pirita sobre el producto no flota-

401380



do previamente obtenido de acuerdo con la Patente de Suecia 323.643, obteniéndose un concentrado de pirita (concentrado II), y resultando deprimidas las arsenopiritas.

<u>Muestra A</u>	<u>Piritas</u>		<u>Arsenopiritas</u>	
	Contenido en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido en porcentaje	Distribución en porcentaje
Concentrado de pirita (producto flotado)	73,1	65,0	22,9	66,8
Rechazo, flotación de S (producto no flotado)	15,3	35,0	4,4	33,2
Constituyentes	31,5	100,0	9,66	100,0
<u>Muestra B</u>				
Concentrado de pirita (concentrado II) (producto flotado)	91,4	58,9	0,24	0,5
Rechazo, flotación de S (producto no flotado)	4,69	7,3	0,35	2,1
Rechazo, flotación de As (producto no flotado)	29,5	66,2	0,33	2,6
Concentrado de As (concentrado I) (producto flotado)	43,3	33,8	35,2	97,4
Constituyentes	33,1	100,0	9,32	100,0

401380

20



5 El ejemplo muestra claramente cómo se puede reducir el contenido de arsénico del concentrado de pirita por la aplicación del procedimiento de la presente invención en combinación con el procedimiento descrito en la Patente de Suecia Núm. 323.643.

10 El procedimiento de la presente invención se puede aplicar también primeramente al material del que han de recuperarse las piritas y después al concentrado de pirita obtenido. Las mejoras obtenidas cuando se aplica el procedimiento ilustrado en la Figura 1 utilizando al mismo tiempo la etapa de flotación alternativa 8 se ilustran a continuación.

Ejemplo 5

15 El concentrado de pirita (concentrado II) obtenido en el Ejemplo 4 y calentado a una temperatura de 28°C, se mezcló con cal apagada hasta alcanzar un contenido de 500 g de iones calcio(II) por litro de fase acuosa, lo cual dió un pH de 11,5, después
20 de lo cual se calentó la pulpa con vapor de agua a 40°C y se agitó a esta temperatura durante 15 minutos. Se mezcló luego la pulpa con sulfato de cobre hasta alcanzar una proporción de arsénico a iones cobre(II) de 450:1, junto con amil-xantato potásico y formador
25 de espuma, después de lo cual se separaron por flota-

10.4.72

401380



ción arsenopiritas adicionales del concentrado de piritita, que era ya extremadamente puro con respecto a su contenido de arsénico. Se obtuvo el siguiente resultado.

5	Piritas		Arsenopiritas			
	contenido en porcentaje	Distribución en porcentaje	Contenido en porcentaje	Distribución en porcentaje		
10	Calculada sobre material de entrada al ensayo de acuerdo con el Ejemplo 4	Calculada sobre material de entrada al ensayo de acuerdo con el Ejemplo 5	Calculada sobre material de entrada al ensayo de acuerdo con el Ejemplo 4	Calculada sobre material de entrada al ensayo de acuerdo con el Ejemplo 5		
Concentrado de piritita (producto no flötado)	91,7	46,6	79,1	0,041	0,1	13,5
Producto rico en As (producto flötado)	89,5	12,3	20,9	1,17	0,4	86,5
Constituyentes	91,4	58,9	100,0	0,24	0,5	100,0

La invención se puede utilizar también para tratar concentrados de cobre o concentrados de plomo que contienen sulfuro de arsénico tanto si han estado almacenados como en caso contrario. Este procedimiento se ilustra también en la Figura 1 como procedimiento alternativo, y se caracteriza por el hecho de que la pulpa contiene principalmente sulfuros de cobre y sulfuro de plomo respectivamente. Con el fin

401380



de deprimir la pirita de cobre, se añaden cianuros y/u otros agentes depresores de cobre conocidos, añadiendo al mismo tiempo dicromato y/o sales de hierro con el fin de deprimir la galenita.

5 De acuerdo con la invención, se puede separar también por flotación un material que contiene sulfuro de arsénico de otros materiales distintos de los sulfuros antes mencionados, tal como a partir de menas y concentrados que contienen F, Fe, Co, Ni, 10 Se, Mo, Ag, In, Sn, Ba, W, Au y U.

Agentes depresores para sulfuro de cobre y de plomo respectivamente, se cargan opcionalmente al equipo de mezclado de una manera conocida. Los 15 números de referencia 4 a 11 en la Figura 1 indican aparatos análogos con estos procedimientos.

El calor procedente de los hornos de secado 11 en la Figura 1 se utiliza adecuadamente para calentar la pulpa con anterioridad al procedimiento de flotación de acuerdo con la invención y durante el 20 mismo.

En un procedimiento preferido, característico de la invención, se calienta la pulpa en un aparato de mezclado y flotación, total o parcialmente por un procedimiento en el que los productos obtenidos durante el procedimiento de tratamiento se 25

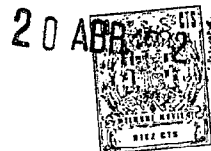
401380 20



secan de manera completa o parcial después de ser deshidratados, de tal manera que el agua expulsada del gas, vaporizada en el procedimiento de secado junto con el gas se utiliza completamente o en parte para calentar la pulpa con anterioridad al procedimiento de flotación. Un horno de secado apropiado para esta finalidad se ilustra en la Figura 2. El horno de secado puede conectarse adecuadamente a un sistema del tipo ilustrado en la Figura 1. El modo de operación es como sigue. Se introduce la pulpa fría en uno o más aparatos de mezclado 4, en los que se calienta a la temperatura característica de la invención. El material se hace flotar después en circuitos de flotación 5, 6 y 7. El producto o productos obtenidos durante el procedimiento de flotación se deshidrata(n) luego mecánicamente en aparatos de deshidratación 9 y 10 y se seca(n) seguidamente en un aparato de secado 11, que puede ser convenientemente un secador fluidizante 15, y análogamente en los aparatos 9', 10' y 11'.

El aparato de secado fluidizante comprende de una cámara 15 y un serpentín de vapor de agua 16 localizado en su interior. Por debajo del serpentín de vapor de agua está dispuesta una parrilla 17. El medio de calentamiento es vapor de agua obtenido en

401380



la caldera de recuperación de calor 13 y se hace entrar a través de una tubería 23 en el serpentín de vapor de agua 16. El vapor de agua frío se descarga del serpentín de vapor de agua 16 por una tubería

5 24. La torta de filtración obtenida del filtro 10 se lleva a un horno pasando por una tubería 18 y se ve obligada a fluidizarse en 19 alrededor del serpentín de agua caliente 16 por medio de aire comprimido que se introduce por una tubería 20. El aire comprimido sirve también como medio de secado. El concentrado seco se transfiere continuamente, pasando

10 por medios de descarga 22, al recipiente de concentrado 12 ilustrado en la Figura 1. El polvo y el vapor de agua que se separan del concentrado que se

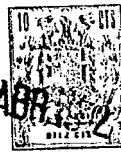
15 seca se descargan por una abertura 21 a un separador de polvo 14, en el cual se separan partículas sólidas. El contenido de calor del gas y del vapor de agua separados por aspiración por la tubería 21 durante el procedimiento de secado, se utiliza para

20 calentar la pulpa por introducción del gas, después de hacerlo pasar por el separador de polvo 14, en la pulpa que ha de separarse por flotación. Esto se efectúa convenientemente en los mezcladores 4 y/o en los aparatos de flotación 5, 6, y 7.

25 Así pues, puesto que el polvo residual con-

401380

20



tenido en el vapor de agua se incorpora a la pulpa, dicho polvo no puede causar problema alguno en relación con el ambiente. Esto proporciona ventajas por lo que se refiere a condiciones de trabajo e higiene, al propio tiempo que permite la simplificación de los aparatos utilizados en la técnica. Además, cuando se lleva a la práctica el procedimiento de la presente invención, se recupera una cierta cantidad del reactivo de flotación, lo cual, junto con las ventajas antes mencionadas, contribuye a hacer que el procedimiento sea efectivo y económicamente atractivo.

El contenido de calor restante en la pulpa obtenida durante el procedimiento de tratamiento en los aparatos de flotación 5, 6, y 7 se puede utilizar también, por ejemplo, para intercambio de calor con la pulpa fría en los mezcladores 4.

El calor requerido para llevar a cabo el procedimiento de la invención se puede suministrar también a la pulpa eléctricamente, como se ha mencionado anteriormente, o por medio de quemadores de inmersión. En este último caso, la pulpa a calentar se carga a una cámara de combustión en la cual la llama ardiente procedente del aceite, gas o carbón pulverizado quemados están en contacto directo con la pulpa.

401380



El suministro de calor se controla automáticamente con respecto a la temperatura de la pulpa calentada.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suecia, con fecha 2 de Abril de 1.971, bajo el Número 4334/71, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

15 - REIVINDICACIONES -

20

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

25

1.- Un método en la flotación con espuma de minerales sulfurados que contienen arsénico junto

10.4.72

- 37 -



401380

20



5 con compuestos sulfurados de cadmio, mercurio, anti-
monio y bismuto presentes en aquéllos, obtenidos a
partir de menas y productos de mena, caracterizado
por las etapas de añadir a una pulpa de dichos mate-
riales sustancias formadoras de ion calcio en canti-
dades suficientes para obtener una concentración de
ion calcio comprendida entre 150 y 1500 mg/l de la
fase acuosa, preferiblemente entre 300 y 1200 mg/l;
ajustar el pH de la pulpa a un valor superior a 11,5;
10 calentar la pulpa a una temperatura comprendida en-
tre 30 y 50°C, preferiblemente entre 35 y 45°C; y
añadir a la pulpa iones de cobre(II) en una cantidad
tal que la proporción molar del arsénico contenido
en la fase sólida a la cantidad añadida de iones de
15 cobre(II) sea del orden de 50:1 a 500:1, preferible-
mente de 100:1 a 250:1.

20 2.- Un método de acuerdo con la reivindi-
cación 1, caracterizado por el hecho de que la pul-
pa es una papilla de pirita de azufre, como compo-
ne mineral principal, y arsenopiritas.

25 3.- Un método de acuerdo con la reivindi-
cación 2, caracterizado por someter la pulpa a una
etapa preliminar de flotación para separar al menos
uno de los minerales del grupo que comprende sulfu-
ros de cobre, sulfuro de plomo y sulfuro de zinc.

10.4.72



401380

20



5 4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la pulpa contiene principalmente sulfuros de cobre junto con arsenopiritas, y por el hecho de que se añaden cianuros a la pulpa durante el procedimiento de flotación para deprimir dichos sulfuros de cobre.

10 5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la pulpa contiene principalmente sulfuro de plomo junto con arsenopiritas, y por el hecho de que se añade dicromato y/o sales de hierro a la pulpa durante el procedimiento de flotación para deprimir dicho sulfuro de plomo.

15 6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por secar los productos separados al menos parcialmente a continuación de la deshidratación de los mismos, y por utilizar el vapor de agua obtenido durante el procedimiento de secado para calentar la pulpa antes del procedimiento de flotación.

20

25 7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por utilizar un secador fluidizante para el procedimiento de secado, y por alimentar los gases calientes obtenidos en dicho procedimiento de secado directamente a la pulpa.

10.4.72



401380



8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por calentar la pulpa a la temperatura deseada al menos parcialmente por métodos de intercambio de calor.

5 9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por calentar la pulpa a la temperatura deseada al menos parcialmente por métodos de calentamiento directo mediante resistencias.

10 10.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por calentar la pulpa a la temperatura deseada al menos parcialmente por métodos de calentamiento indirecto mediante resistencias.

15 11.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por calentar la pulpa a la temperatura deseada al menos parcialmente mediante quemadores de inmersión.

12.- Un método en la flotación con espuma de minerales sulfurados que contienen arsénico.

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

10.4.72



401380

20 ABR 1972
RECEIVED
SECRETARIA DE ESTADO
DE ECONOMIA Y FINANZAS

Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

20 ABR 1972

P.A.

Alberto de Ezcurra
Per Fedet.
Alberto de Ezcurra

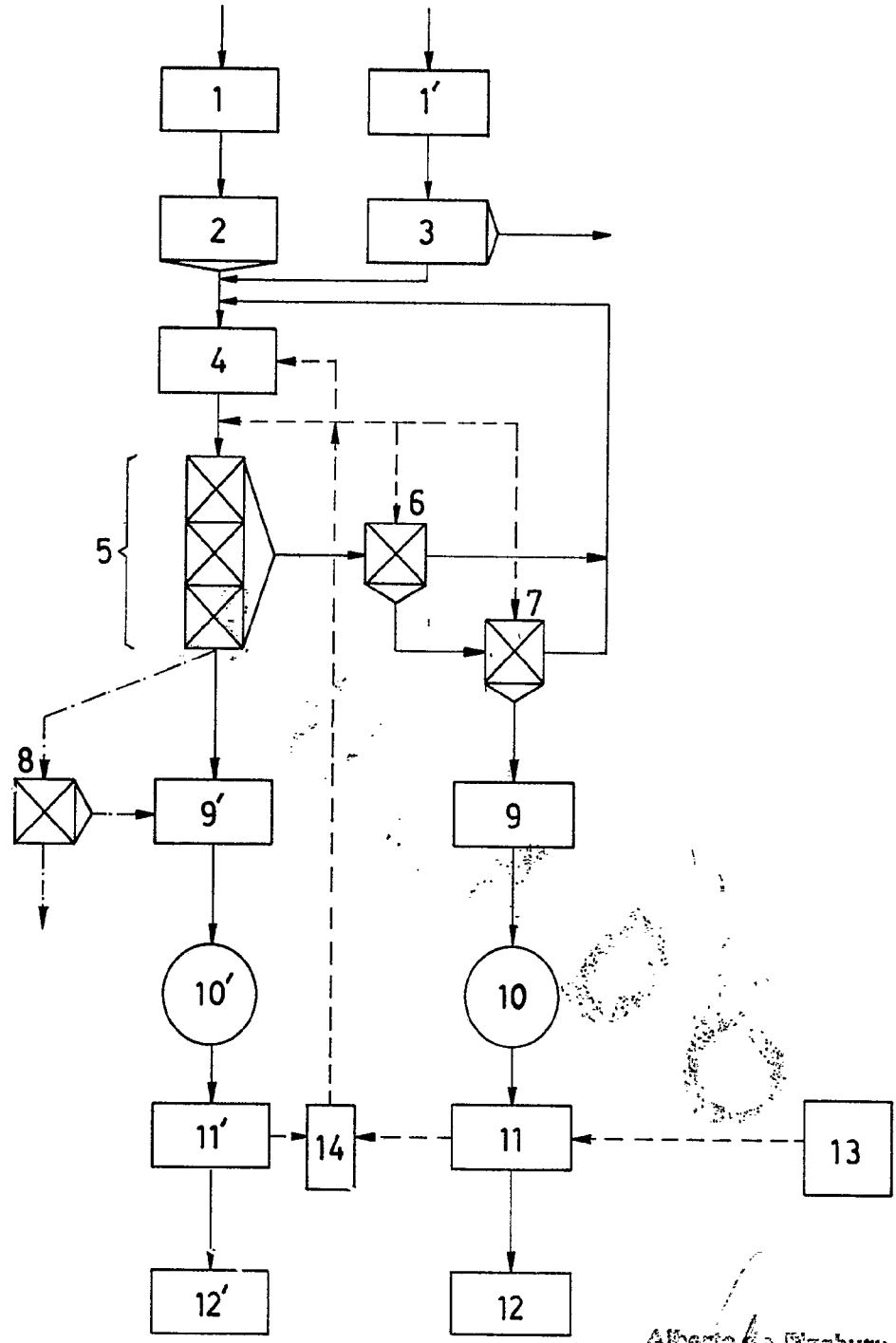
10.4.72/RTA.-

(Handwritten mark)

401380



Fig. 1

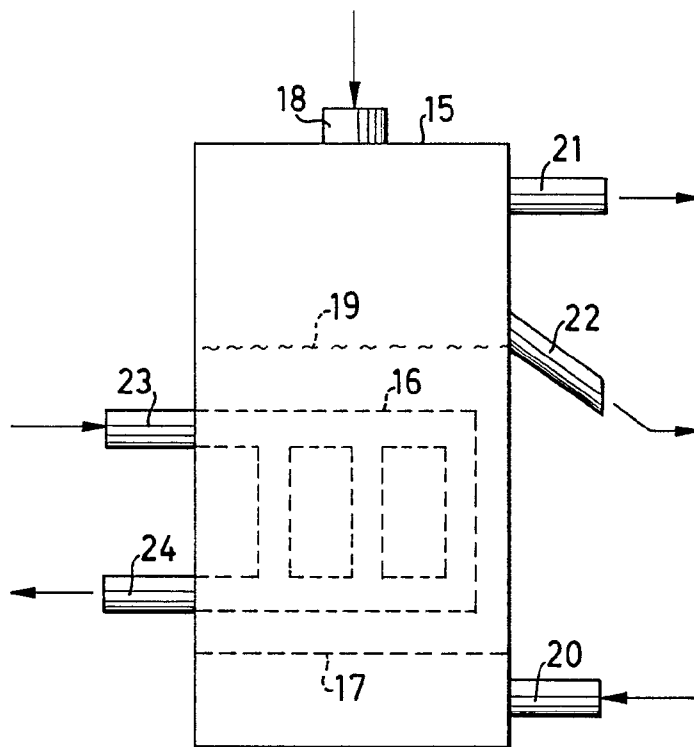


Alberto de Elizaburu
Por Poder

401380



Fig-2



Handwritten signature or mark.