

Int. No. C12B

1912/74

CONCEDIDA

-5 OCT. 1976

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

A favor de OUTOKUMPU OY, razón social finlandesa domiciliada en Outokumpu (Finlandia). - - - - -

Por: "PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR A UNA FORMA FACILMENTE ELIMINABLE, -COMPONENTES METALURGICAMENTE DAÑINOS QUE SE HALLEN PRESENTES EN MINERALES Y CONCENTRADOS, PRINCIPALMENTE SULFIDICOS, COMPLEJOS Y/O MIXTOS". - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El procedimiento de esta invención se refiere a la conversión de minerales sulfídicos complejos y mixtos en una forma técnicamente fácil de refinar. Estos
5 minerales y concentrados suelen contener como componentes principales, cobre, níquel, cobalto e hierro. Dichos

componentes acostumbran a estar combinados en sulfuros complejos complicados que contienen arsénico, antimonio y bismuto. Debido a la manera en que se forman, estos minerales contienen muchas veces compuestos metálicos pesados, raros y por consiguiente valiosos, siendo algunos de dichos componentes selenio, telurio, galio, indio, tantalio, germanio, estaño, plomo, zinc, cadmio, mercurio, molibdeno, manganeso, retio, plata y oro.

El procedimiento se usa para eliminar, como impurezas metálicas principales, el arsénico, antimonio y bismuto, y la mayor parte posible de los citados metales pesados volátiles, del mineral o del polvo concentrado. Si la cantidad de dichas impurezas es muy elevada, el objetivo consiste en convertir a tales impurezas, de acuerdo con el procedimiento, en una forma que pueda evaporarse fácilmente como sulfuros minerales puros en el curso del proceso de refinado de los componentes principales.

Es generalmente sabido que impurezas tales como arsénico, antimonio y bismuto resultan muy dañinas, por ejemplo, en procesos de refinado pirometalúrgico. Algunos de los elementos pesados en forma de trazas (como, p.ej. mercurio, cadmio y telurio) son sustancias altamente venenosas, y constituyen un factor muy dañino en lo que se refiere a protección ambiental. Los números en el sistema periódico de los elementos que muchos de estos materiales alcanzan son asimismo muy elevados, por lo que, al ser sustancias raras, adquieren un gran valor tanto tecnológico como económico.

El arsénico, el antimonio y el bismuto causan serios problemas en la metalurgia del cobre y del níquel. En los procesos pirometalúrgicos los compuestos formados por estos elementos, que se
5 disocian fácilmente en metales, se hallan presentes durante todo el proceso de obtención de los metales principales. Se hace un intento por eliminarlos durante cada una de las fases del proceso, ya que, si se dejan en el metal bruto, complican su purificación y si se
10 dejan en el producto final, aunque sólo sea en cantidades muy pequeñas, lo deterioran (el contenido por componente debería ser en el cobre conductor, por ejemplo, inferior a un 0.001% en peso).

Estas impurezas suelen presentarse combinadas
15 con el metal principal en compuestos complejos complicados, de manera que un tratamiento previo del mineral o su concentrado a base de un recocido por evaporación o una flotación selectiva de espuma, por ejemplo, no produce ningún resultado. Tampoco tienen éxito los
20 procesos para una disolución selectiva de tales componentes, bien por las razones mencionadas, bien por razones termodinámicas debidas a las mismas impurezas metálicas.

No existen procedimientos patentados o publicados recientemente en alguna otra forma que puedan
25 compararse con el que constituye la presente invención, a saber: la eliminación de impurezas directamente por un tratamiento previo del mineral o concentrado. Algunos de los más modernos procesos pirometalúrgicos para cobre y níquel se analizan a continuación más adelante
30 para ilustrar los métodos actuales que se han desarrollado

para la eliminación de las impurezas citadas y el nivel tecnológico presente en estos métodos.

5 Cuando se produce cobre por métodos convencionales (fundición en reverbero, conversión de sulfuro, electrólisis), parte del arsénico, del antimonio y del bismuto presentes en los concentrados de cobre pueden eliminarse, pero no en grado suficiente para obtener un resultado final satisfactorio. En relación con una aglomeración térmica de los concentrados antes de su fusión, por ejemplo, aproximadamente un 20% del antimonio puede transferirse a los polvos que se desprenden a la atmósfera. Aproximadamente otro 20% del antimonio pasa a las escorias y a los polvos procedentes de la fusión en reverbero. En el proceso de conversión por sulfuro mate, aproximadamente 40-50% de la cantidad original de antimonio presente en el concentrado de alimentación pasa a los polvos desprendidos. Aunque aproximadamente 80-90% del antimonio puede eliminarse así durante el proceso, el contenido en antimonio del cobre del convertidor aún puede llegar a ser de 0.5 a 1.5% en peso, por lo que los problemas que se crean en la electrólisis del cobre son muy grandes.

10

15

20

Se han realizado continuos intentos por mejorar las técnicas de eliminación de impurezas en diferentes fases del procedimiento. En relación con la producción de sulfuro mate, la eliminación de los mencionados componentes o impurezas puede resultar afectada por la selección de adecuadas técnicas de fusión. En la fusión en hornos de cuba, de reverbero o eléctricos, aproximadamente un 50% de las impurezas presentes en el material

25

30

de alimentación se dejan en la fase sulfuro. En los procesos de suspensión, en especial cuando se producen sulfuros mate ricos en metales valiosos (intensa oxidación en suspensión) se consiguen resultados considerablemente mejores que los mencionados primero, en especial por lo que se refiere al arsénico y al bismuto. Los procedimientos según las U.S. Patents 3 754 891, 2 506 557, 3 555 164 y 3 687 656, y procesos análogos a éstos deben mencionarse entre los procesos de suspensión.

Con el desarrollo de los últimos años ha sido posible mejorar la separación por aparatos en la fase de conversión, de las impurezas que nos ocupan, desde los valores convencionales (70-75%) hasta más del 90%. Esta separación ha sido mejorada, por ejemplo, por la combinación de las impurezas oxidándolas con óxidos alcalinos o de hierro en compuestos estables que se separan del fundido. Un ejemplo de estos procesos es el de la U.S. Pat. 3 744 992, en que se combina antimonio con hierro formando retículas de espínela mixtas. Hoy en día el objetivo consiste en eliminar los metales arsénico, bismuto, plomo y zinc del valioso fundido de sulfuro metálico después que ha tenido lugar la fase de alto horno para hierro en el proceso convertidor. El adelanto reciente queda ilustrado, por ejemplo, por la cloración selectiva del fundido de sulfuro de níquel según el proceso de la GFR Pat. 2 056 001 (aplicación del proceso asimismo por: M.C. Bellym, 103rd AIME Ann. Meet., Feb. 24-28, 1974, Dallas, Texas). También se han hecho grandes esfuerzos por desarrollar

la eliminación de impurezas por un tratamiento al vacío del fundido de sulfuro (e.g., H. Kametani et al.: Trans JIM, 14, 1973, pp. 218-223).

5 En la purificación previa del metal en bruto en un horno de ánodo, se usa la misma técnica que en el convertidor. Algunos ejemplos de los diversos procesos son la oxidación selectiva de impurezas con óxidos alcalinotérreos, los procesos de doble-escoria (GFR Pat. 1 137 223) y los procesos al vacío (e.g., J. 10 Bocle et al.: Erzmetall, 24, 1971, pp. 480-485; A. Yazawa et al.: Can. Met. Quart., 8, 1969, pp. 257-261). Debe observarse que las condiciones de actividad de las impurezas metálicas estudiadas en los fundidos metálicos tienen muchas desventajas, de manera que la eliminación 15 de impurezas que han llegado hasta el fundido metálico resulta muy poco económica según los procesos actuales.

La purificación de calcinados de piritas y calcopiritas, que comprende un gran número de métodos diferentes, también debe mencionarse. Su objetivo es el de 20 eliminar azufre, arsénico y antimonio, así como metales valiosos, del calcinado, con lo que el calcinado así tratado podrá usarse como materia prima para la producción de hierro. Los procesos suelen consistir en procesos de oxidación y reducción de una o dos fases a los que 25 casi siempre va ligada una sulfatación, cloración o tostado con evaporación. Generalmente se usan hornos de lecho fluido para llevar a cabo los procesos. Los procesos según la U.S. Pat. 3 649 245, Canadian Pat. 890 343, 876 030, 885 378 y 882 585 pueden mencionarse 30 como ejemplos de la más reciente tecnología.

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento por el cual minerales complejos y mixtos puedan tratarse ventajosamente, tanto económica como tecnológicamente.

5 Por el procedimiento de acuerdo con la invención, el mineral o concentrado se pone, por simulación con métodos tecnológicos, en las condiciones en la que presumiblemente estaba antes de la condensación de sus impurezas volátiles y de su reacción con los fundidos
10 o fases de sulfuro sólido que están puras a elevada temperatura. Según la invención, esto se logra descomponiendo y luego reorganizando los cristales minerales formados por los elementos que constituyen los componentes principales (cobre, níquel, cobalto, hierro) a temperatura
15 suficiente elevada, por ej. de 500-900°C, y bajo una presión parcial suficientemente alta de vapor de azufre elemental, en compuestos simples estables que corresponden a las condiciones alteradas. La reorganización resulta posible dentro de la mencionada gama de
20 temperaturas muy bajas gracias a la muy acrecentada velocidad de difusión del metal en la matriz de sulfuro, catalizada por la falta de estequiometría de los compuestos que ocasiona el vapor de azufre. En relación con la reorganización, tanto impurezas como trazas de
25 elementos se separan de las complicadas estructuras complejas en que se han combinado durante la formación de los minerales en el transcurso de millones de años a medida que las condiciones han ido cambiando. En este caso, parte de las impurezas pueden ya separarse cuando
30 se realiza el proceso, mientras que parte de las mismas

permanece en el producto en una nueva forma estructural que permite su fácil eliminación cuando el concentrado obtenido por conversión se refine aún más siguiendo métodos convencionales.

5 El proceso de conversión puede efectuarse en aparatos metalúrgicos convencionales, estáticos o de trabajo continuo, con una favorable economía térmica. Por ejemplo, un horno cilíndrico convencional, hermético y de trabajo periódico, o de trabajo continuo, como los
10 que se usan para el secado de concentrados, sirve para este fin.

De acuerdo con el procedimiento, las condiciones de operación del mismo pueden controlarse de muchas maneras, según sea el contenido mineral del material
15 a tratar, y del mismo modo es posible regular las cantidades de impurezas y trazas de elementos en el producto final.

La presente invención consiste por tanto en un procedimiento para descomponer los complicados minerales
20 presentes en los materiales y concentrados sulfídicos complejos y mixtos, y a la vez reorganizar estos compuestos en nuevas estructuras minerales sencillas. Según el procedimiento, parte de los elementos presentes en los minerales complejos que complican mucho su
25 tratamiento pueden eliminarse entera o parcialmente de la matriz mineral al llevar a cabo el proceso de la invención, y parte de estos elementos pueden reorganizarse en cristales minerales que faciliten la eliminación de estas sustancias cuando el mineral se refine por
30 métodos convencionales. La mayor parte de estos elementos

que están combinados formando sulfuros de cobre, níquel, cobalto e hierro en estructuras complejas complicadas y estables, consisten en arsénico, antimonio y bismuto. Además de éstos, el proceso cubre un gran número de elementos que independientemente forman minerales complejos o están presentes en los cristales de otros. Tales elementos incluyen selenio, telurio, galio, indio, tántalo, germanio, estaño, plomo, zinc, cadmio, mercurio, molibdeno, retio, plata y oro.

De acuerdo con el proceso, la reorganización de los minerales se efectúa catalizando enérgicamente la difusión en estado sólido de los metales, así como del azufre, por medio de una elevada presión parcial de azufre elemental dentro de una escala de temperaturas de 500-900°C, preferiblemente entre 600-800°C. Los minerales se componen formando sulfuros estables que corresponden a las nuevas condiciones. Según sea la temperatura y las cantidades de material, algunas de las sustancias consideradas como impurezas (aunque se trate de elementos muy valiosos y en parte raros) se evaporan, bien en forma de sulfuros, bien en forma pura, según sean sus tensiones de vapor.

En este procedimiento, las estructuras minerales generalmente muy complicadas de materiales esencialmente sulfídicos complejos y mixtos, así como concentrados, se descomponen en sus componentes elementales que a su vez se reorganizan en estructuras minerales sintéticas y a la vez sencillas. Simultáneamente con la reorganización de los minerales de los componentes principales (cobre, níquel, cobalto, hierro, etc.) muchas

sustancias (arsénico, antimonio, bismuto, selenio, teluro, galio, germanio, cadmio, mercurio, retio, etc.) que están combinadas en complejas estructuras y se consideran frecuentemente como impurezas respecto de los componentes principales, se descomponen y reorganizan en fases minerales, lo que facilita una eliminación simultánea o subsiguiente de las mismas. Algunas de estas impurezas se evaporan total o parcialmente, dependiendo de las temperaturas del tratamiento y de las cantidades de material, así como de las tensiones de vapor de los componentes.

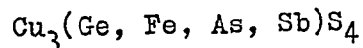
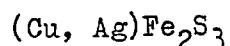
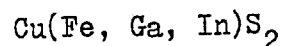
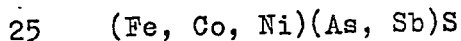
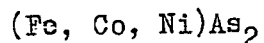
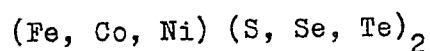
La descomposición y reorganización de los minerales complejos se lleva a cabo de preferencia dentro de la escala de temperaturas de 600-800°C, usando la aceleración "catalítica" de la difusión metálica (así como de la difusión del azufre) que se produce en la fase de sulfuro bajo una elevada presión de vapor de azufre en estado elemental. Un rápido transporte de metal en el sistema hace posible las condiciones de actividad de los compuestos sulfídicos que resultan ventajosas para el proceso y que nacen de la difusión, y también hace posible la evaporación directa de parte de los componentes.

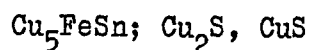
Los minerales abarcados por el proceso se han creado principalmente como resultado de una diferenciación magmática tardía. Algunas de las mineralizaciones (p.ej. paragénesis de pirita-pentlandita, minerales estables arseniosos y antimoniosos de los platinoides, etc.) segregadas bajo los efectos de la diferencia de solubilidad entre fundido y fundido, quedan igualmente

incluidas en el proceso. La mayor parte de los minerales comprendidos dentro del ámbito del método, han sido creados, sin embargo, por la diferenciación del resto eutéctico de la última fase, y además, como mineralización por la baja temperatura y la baja presión de dicha fase (p.ej., los minerales complejos y mixtos bien mineralizados y lentamente cristalizados, etc.). En este caso, los minerales implicados son, en orden de su importancia, pegmatíticos (p.ej. menas de molibdeno y cobre), neumatolíticos (p.ej. piritas de cobre y de arsénico, mena de plomo, blenda de zinc y minerales formados por metales nobles y selenio y bismuto), y depósitos hidrotermales.

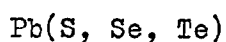
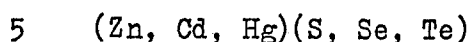
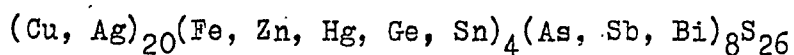
La mayoría de las mineralizaciones petrográficas cubiertas por el proceso aparecen concretamente como depósitos hidrotermales. Algunos de estos grupos y algunos minerales de los grupos se estudian más adelante clasificándolos principalmente sobre la base de su composición.

a. Grupos piríticos y ricos en arsénico; pueden darse como ejemplos los minerales de la siguiente forma genérica:

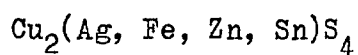
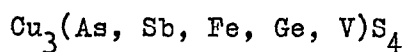




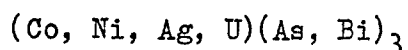
b. Grupos del plomo, el zinc y la plata; se dan las siguientes formas como ejemplos:



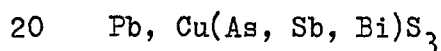
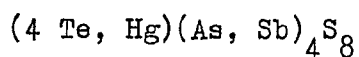
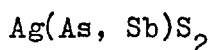
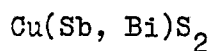
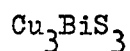
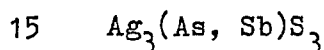
c. Grupos del estaño, el zinc y la plata:



10 d: Grupos del cobalto, el níquel, el bismuto, y el uranio:



e. Grupos de minerales complejos de arsénico, antimonio y bismuto; se mencionan como ejemplos los siguientes tipos de minerales:



etc.

Además de los minerales naturales, el proceso cobre naturalmente los precipitados que contienen partes sintéticas de los grupos minerales arriba mencionados,

producidos como subproductos de procesos industriales.

Ya observamos con anterioridad que la mayoría de los minerales que pueden tratarse por el procedimiento de la invención pertenecen a depósitos
5 neumatolíticos e hidrotermales. En tales casos las mineralizaciones petrográficas han sido separadas de las soluciones hidrotermales principalmente por debajo de la gama de temperaturas de 400-500°C y 220-250
kg/cm². Elementos que representan elevados números en
10 el sistema periódico y que se mueven fácilmente y tienen elevadas tensiones de vapor, se han concentrado tanto en las fases líquida como gaseosa. Cuando cambian gradualmente las condiciones del sistema de separación (presión, temperatura, concentración, tamaño de los
15 gránulos, etc.), las fases de los compuestos ya separados se hacen inestables y se crean las estructuras atómicas e iónicas que corresponden a las condiciones modificadas (p.ej. metamorfosis metasomática), mientras que las composiciones tanto de las fases líquidas como de las
20 gaseosas se modifican simultáneamente. De los elementos abarcados por el nuevo procedimiento, el arsénico, por ejemplo, se separa ya en grado considerable en la fase pegmatítica, el bismuto a partir de soluciones hidrotermales calientes, y el antimonio y el mercurio a temperaturas inferiores que aquéllos. La composición de la fase
25 gaseosa del sistema de segregación puede deducirse, por ejemplo, de productos de exhalaciones volcánicas, que además de vapor de agua sobrecalentado suelen contener azufre, arsénico, selenio, telurio, mercurio, zinc,
30 plomo, etc. Estas sustancias participan en el intercambio

geoquímico y en otras reacciones de la formación mineral.

El punto de partida del nuevo procedimiento fué la inversión, por métodos tecnológicos, de la metamorfosis que se ha producido en la naturaleza durante millones de años. Según el procedimiento, la reorganización de las redes minerales o de los materiales concentrados se produce creando, por medio de una fase gaseosa exterior y excitación térmica, las condiciones bajo las cuales metales pesados volátiles forman minerales propios nuevos o pasan a la fase gaseosa. Desde luego, las condiciones que corresponden a los mismos antes de la fase de separación neumatólica o hidrolítica no pueden obtenerse económicamente, pero en términos tecnológicos el bajo contenido en azufre y la elevada presión total de las aguas termales pueden simularse utilizando para la reorganización una mayor presión de azufre y un mayor gradiente térmico, así como una difusión sobre distancias más cortas que antes (el tamaño de partícula, o sea, la distancia de difusión, es para el concentrado pulverizado del orden de tan sólo unas pocas centésimas de milímetro; en la metamorfosis natural la distancia de difusión puede alcanzar hasta decenas de kilómetros).

La invención se describe a continuación en mayor detalle, con referencia de los dibujos adjuntos, en los cuales:

La fig. 1 muestra electrogramas y roentgenogramas de un concentrado Cu-Co-Fe-As-S, aumentado 500 veces,

La fig. 2 muestra gráficos similares de un gránulo de CoSAs que ha reaccionado parcialmente,

La fig. 3 muestra gráficos similares de un concentrado Cu-Co-Fe-As-S que ha reaccionado parcialmente,

La fig. 4 muestra un análisis lineal de un grano de CoSAs que ha reaccionado parcialmente,

La fig. 5 muestra un diagrama de equilibrio del sistema Co-As-S,

La fig. 6 muestra el esquema de las reacciones de reorganización del arseniuro de cobalto,

La fig. 7 muestra gráficos de un grano de Ni(Fe,Co)SAs, que ha reaccionado parcialmente, a 300 aumentos,

La fig. 8 muestra un análisis lineal de un grano de Ni(Fe,Co)SAs,

La fig. 9 muestra gráficos de un concentrado de (Ni,Co,Fe)(As,Sb), a 300 aumentos,

La fig. 10 muestra gráficos de un grano de Ni(Co,Fe)SAs(Sb), a 500 aumentos.

La fig. 11 muestra un análisis lineal de un grano de Ni(Co,Fe)SAs(Sb),

La fig. 12 muestra gráficos de un grano de (Ni,Co,Fe)(As,Sb) que ha reaccionado parcialmente, a 500 aumentos,

La fig. 13 muestra un análisis lineal de un grano de (Ni,Co,Fe)(As,Sb),

La fig. 14 muestra gráficos de un grano de Cu_3AsS_4 que ha reaccionado parcialmente, a 500 aumentos,

La fig. 15 muestra un análisis lineal de un grano de Cu_3AsS_4 ,

La fig. 16 muestra gráficos de un grano de Cu_3AsS_4 que ha reaccionado parcialmente, a 500 aumentos,

La fig. 17 muestra un análisis lineal de un grano de Cu_3AsS_4 ,

La fig. 18 muestra las tensiones de vapor de sulfuros metálicos en función de la temperatura, y

La fig. 19 muestra un horno cilíndrico diseñado para la aplicación del proceso según la invención.

Una explicación teórica del procedimiento según la invención resulta grandemente complicada por falta, tanto de diagramas de equilibrio como de las funciones termodinámicas de los diversos sistemas, por lo que una ilustración cuantitativa matemática de las posibilidades de reorganización de minerales sólo será factible darla en un pequeño número de casos.

Un concentrado de calcopirita-mena de cobaltopirita se toma como primer objeto de explicación. Los componentes principales según el análisis (% en peso) eran como sigue: 9.6-10.0 Cu, 2.8-3.0 Co, 35.8-38.4 Fe, 35.1-38.4 S, y 3.4-6.1 As. La mena de cobalto en el concentrado, $CoAsS$, aparecía en forma de cristales grandes y bien formados. La estructura del concentrado puede verse por la serie de electrogramas y roentgenogramas de la Fig. 1. Los roentgenogramas correspondientes a la pirita (1), a la calcopirita (2) y a la mena de cobalto (3) del electrograma indican una distribución

muy clara de arsénico en la fase CoAsS. El cobalto y el arsénico no estaban presentes en los restantes minerales de esta muestra.

5 Para descomponer y reorganizar los minerales de la muestra de concentrado, se recoció a 700°C bajo una presión de azufre de una atmósfera. El período de recocido fue de 30 minutos. El número atómico medio de las moléculas del vapor de azufre era entonces 2.48. La temperatura del experimento estaba por encima del
10 punto de ebullición del sulfuro de arsénico (vapor: As_4S_6) de manera que el arsénico se eliminó de la zona de reacción al descomponerse el cristal. Durante el recocido el contenido de arsénico en la muestra disminuyó de 4.3% a 0.24% As.

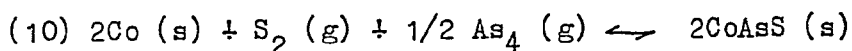
15 La fig. 2 muestra una serie de electrogramas y roentgenogramas tomados de una estructura de CoAsS parcialmente descompuesta. El tamaño del gránulo inicial de mena de cobalto y la parte reorganizada de las zonas contiguas al grano pueden verse bien en el
20 electrograma. Los roentgenogramas indican que si bien el cobalto cubre todo el área del gránulo inicial, el arsénico ha desaparecido por completo de la zona de transformación, pero evidentemente ha quedado en toda su integridad en el núcleo del grano. El azufre se ha
25 concentrado en la zona de transformación del grano, en cantidad muchísimo mayor que la que se da en la parte sin reaccionar. La fuerte filtración del hierro hacia la zona de transformación es digna de atención. Los gránulos de calcopirita del concentrado permanecen inalterados.
30 La fig. 3 ilustra una muestra que corresponde a la

fig. 2, pero a menor escala. La figura muestra, además del fenómeno de concentración, el comportamiento de la pirita y de la calcopirita.

La figura 4 muestra un análisis roentgenográfico lineal de un mineral de cobalto parcialmente reorganizado correspondiente a la fig. 22, en lo que se refiere a sus diversos componentes. Las reacciones de reorganización mencionadas antes pueden verse en la figura como porcentajes medidos de los componentes. El análisis de la mena de cobalto en el núcleo del grano (figura: medido aproximadamente a una distancia de 30-70 micras del borde original del grano) corresponde a una composición estequiométrica de Co(Fe)AsS en aleación de hierro, o sea (% en peso): 33.4 Co, 2.0 Fe, 45.1 As, y 19.3 S. De acuerdo con la fig. 4, se han producido grandes cambios en los porcentajes en la fase de la zona limítrofe entre el mineral reorganizado y el original (figura: distancias de 20-30 micras y de 80-90 micras). Un decrecimiento muy marcado tiene lugar en la concentración de arsénico en estas zonas de transformación, p.ej. desde concentraciones que corresponden a la mena de cobalto (4.5% As) hasta valores próximos al cero. Según el análisis lineal, la concentración de cobalto empieza aparentemente a disminuir mucho antes de que cambie la concentración de arsénico, y esto se debe a que el nuevo sulfuro que se crea forma una aleación con el hierro. La concentración de azufre sube muy rápidamente en la zona de transición. La concentración de azufre según el análisis corresponde a la siguiente composición de sulfuro: $\text{CoS}_{2.8-3.0}$

(60.4-62.0% en peso de azufre). Después de la zona de transformación la concentración de azufre se reduce para coincidir con las concentraciones de azufre propias de la pirita (FeS_2) y la cattierita (CoS_2) (por ej., 53.5% y 52.1% de azufre). Debe mencionarse que los tres minerales estudiados tienen redes cúbicas, siendo las constantes de red ($a_0, \text{\AA}/\text{MeS}$) como sigue: 5.42/ FeS_2 , 5.52/ CoS_2 , y 5.61/ CoAsS .

El diagrama de equilibrio del sistema Co-As-S se desconoce. La fig. 5 muestra las posiciones de los compuestos binarios intermedios del sistema como funciones de su composición. La energía libre de la formación de compuestos correspondientes (calculada a partir de metales puros) por $\text{S}_2(\text{g})$ mol y $\text{As}_4(\text{g})$ mol se indica en la figura como correspondiente a la temperatura de 700°C . Los valores termodinámicos del tioarseniuro de cobalto no se conocen. Sobre la base de los valores de la mena de hierro, el valor de la reacción (10)



puede calcularse así:

$$- \Delta G_T^\circ / RT \ln 10 = \log K_p = 19050/T - 10.695$$

A la temperatura de observación, el valor

$$\Delta G^\circ = 39540/\text{cal/mol } \text{S}_2(\text{g}) \text{ se obtiene para } \text{CoAsS}.$$

Cuando los valores ΔG° de los compuestos térmicamente estables $\text{CoS}(\text{s})$ y $\text{CoAs}(\text{s})$ de la fig. 5 (puntos de fusión 1150°C y 1180°C) se comparan con el valor según la ecuación (10), puede observarse que no hay diferencias notables de estabilidad entre los compuestos

$$(\Delta G_{973\text{OK}}^\circ/\text{Me } \gamma : - 39540/2\text{CoAsS}, - 39240/2\text{CoS} \text{ y } - 38116/4\text{CoAs}).$$

Las siguientes constantes de equilibrio se obtienen termodinámicamente para la reacción de reorganización de la mena de colbato::

	Reacción de equilibrio	log kp = A/T-B.	
		A	B
5	(11) $2\text{Co (s)} + \text{S}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow 2\text{CoS (s)}$	15758	7.376
	(12) $\text{Co (s)} + \text{S}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{CoS}_2 \text{ (s)}$	13867	9.197
	(13) $\text{As}_4 \text{ (g)} + 3\text{S}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{As}_4\text{S}_6 \text{ (g)}$	27550	23.486
	(14) $\text{As}_4 \text{ (g)} + 2\text{S}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{As}_4\text{S}_4 \text{ (g)}$	27550	23.664
10	(15) $4\text{CoAsS (s)} + 4\text{S}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow 4\text{CoS}_2 \text{ (s)} + \text{As}_4\text{S}_4 \text{ (g)}$	44910	39.062
	(16) $4\text{CoAsS (s)} + 5\text{S}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow 4\text{CoS}_2 \text{ (s)} + \text{As}_4\text{S}_6 \text{ (g)}$	44910	38.884
	(17) $2\text{CoAs}_2 \text{ (s)} + 5\text{S}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow 2\text{CoS}_2 \text{ (s)} + \text{As}_4\text{S}_6 \text{ (g)}$	39060	31.177
	(18) $4\text{CoAs (s)} + 7\text{S}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow 4\text{CoS}_2 \text{ (s)} + \text{As}_4\text{S}_6 \text{ (g)}$	64820	50.146

La fig. 6 muestra la serie de reacciones de reorganización del arseniuro de cobalto, calculada sobre la base de los valores arriba citados. Los números que aparecen en dicha figura corresponden a los resultados de las reacciones.

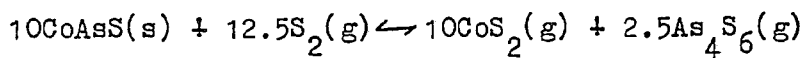
En la tabla que sigue se dan en función de la temperatura los valores de energía libre para las ecuaciones correspondientes a la serie de reacciones indicada en la figura (temperatura 700°C).

Ecuaciones de reacción		$\Delta G_{\frac{T}{T}}$ = -A + BT	
		-A	B
1/2	$4\text{CoAsS(s)} \leftrightarrow 4\text{CoS(s)} + \text{As}_4\text{(g)}$	-30140	-30.36
1/5	$4\text{CoAsS(s)} \leftrightarrow 4\text{CoS(s)} + \text{As}_4\text{S}_6\text{(g)}$	95830	77.04
5	$3/4 \quad 4\text{CoAsS(s)} \leftrightarrow 2\text{CoS}_2\text{(s)} + 2\text{CoAs}_2\text{(g)}$	26740	35.25
3/2	$4\text{CoAsS(s)} + 2\text{S}_2\text{(g)} \leftrightarrow 4\text{CoS}_2\text{(s)} + \text{As}_4\text{(g)}$	79400	70.42
3/5	$4\text{CoAsS(s)} + 5\text{S}_2\text{(g)} \leftrightarrow 4\text{CoS}_2\text{(s)} + \text{As}_4\text{S}_6\text{(g)}$	205360	177.82
3/6	$4\text{CoAsS(s)} + 4\text{S}_2\text{(g)} \leftrightarrow 4\text{CoS}_2\text{(g)} + \text{As}_4\text{S}_4\text{(g)}$	205360	178.63

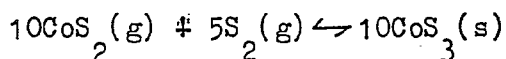
10 A la temperatura de 700°C, la más ventajosa por lo que se refiere a energía entre las reacciones de reorganización en la serie de la mena de cobalto es la indicada por la ecuación 3/5 ($\Delta G = -32348$ calorías). De acuerdo con el análisis lineal, la composición del sulfuro de cobalto es $\text{CoS}_{2.8-3.0}$ en el límite de fase.

15 El mecanismo real de reorganización evidentemente será, por mediación del CoS_3 , o sea que según la fig. 6, el mecanismo del límite de fase es:

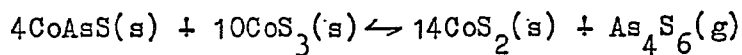
Reacción inicial:



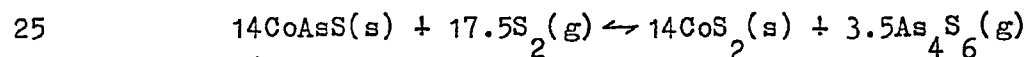
20 Concentración:



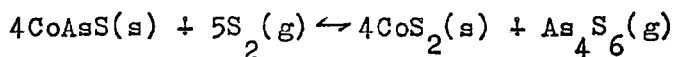
Límite de fase:



Total:



o bien:



Según la bibliografía existente (Gmelins Handbuch, Co 58, T.A. Erg., Verlag Chem., 1961, 742) ha sido posible sintetizar el sulfuro $\text{CoS}_{2.8-3}$. Se supone que el compuesto es un cristal mixto de CoS_2 y S. La molécula de S_2 se concentra en los puntos de la retícula como grupos S_2 , mientras que los puestos correspondientes al Co^{+2} quedan libres. Si embargo, se ignoran las escalas termodinámicas y de estabilidad de este compuesto.

Como segundo ejemplo de la reorganización de un mineral natural, se discutirá el comportamiento de un concentrado de tioarseniuro de níquel de alta calidad en condiciones correspondientes al ejemplo anterior. El análisis del concentrado de níquel (% en peso) fue el siguiente: 1.3 Cu, 1.4 Co, 11.0 Fe, 22.5 Ni, 19.4 S, 39.9 As, y 0.21 SiO_2 .

La reorganización de los minerales del concentrado (700°C , $P_{\text{S}_x} = 1.0 \text{ atm}$) tuvo lugar en sólo 15 minutos, y al mismo tiempo el contenido de arsénico en la muestra disminuyó hasta prácticamente cero. Igual que en el ejemplo anterior, se formó un cristal mixto de pirita cúbica (FeS_2 : $a_0 = 5.42 \text{ \AA}$) - vaecita (NiS_2 : $a_0 = 5.67 \text{ \AA}$) para reemplazar al cristal de gersdorffita (NiAsS : $a_0 = 5.71 \text{ \AA}$).

Las series de electrogramas y roentgenogramas de un gránulo único de NiAsS reaccionado parcialmente y encontrado en la muestra, así como los análisis lineales de sus componentes, se dan en las figs. 7 y 8.

Las fases de reorganización, enteramente análogas al ejemplo anterior, pueden verse en la fig. 7. Los marcados cambios en la concentración de los componentes (As, S) en la zona de transición del límite de fase también pueden

verse por los análisis lineales de la fig. 8. La concentración de azufre en el sulfuro de níquel en el límite de fase corresponde a la composición $NiS_{2.8}$.

5 En el caso ilustrado por este ejemplo, se observó un mecanismo de reorganización que se correspondía completamente con el anterior. El intermediario fue un sulfuro con elevado contenido de azufre. Según la bibliografía existente (Gmelins Handbuch, Ni 57 B, Verlag Chem., 19, 675-676), se conoce la presencia de sulfuros de níquel
10 que corresponden a la composición $NiS_{3-4.4}$ a bajas temperaturas. Las escalas de estabilidad de estos sulfuros no se conocen.

Como tercer ejemplo, se estudia un concentrado de la siguiente composición (% en peso): 0.03 Cu, 1.1 Co, 3.5
15 Fe, 31.0 Ni, 4.2 S, 52.0 As, 5.0 Sb, y 0.62 SiO_2 . La estructura del concentrado puede verse en las series de electrogramas y roentgenogramas de la fig. 9. En la figura merece especial atención la concentración de antimonio en ullmanita pobre en arsénico ($NiSbS$).

20 Cuando la muestra de concentrado se trató con vapor de azufre (2^h , $750^\circ C$, $P_{S_x} = 1.0 \text{ atm}$), la reorganización de los minerales tuvo lugar análogamente al ejemplo anterior. El contenido de arsénico en la muestra disminuyó de 52% a 0.1% As y su contenido de antimonio desde 5% hasta 0.01% Sb.

25 Una serie de roentgenogramas de la pequeña zona de fase que contiene As-Sb observada en la muestra, y los correspondientes análisis lineales de sus componentes aparece en las Figs. 10 y 11. La fig. 10 muestra una fase Ni-As-Sb con un contenido muy bajo de azufre, y fuera de
30 ella, en una zona porosa reorganizada, una fase Sb_2S_3 como

segregaciones puras. En base a los análisis realizados y a los estudios roentgenográficos, puede suponerse que la reorganización ha tenido lugar en la muestra después de una reorganización anticipada del arsénico. El antimonio ha sido eliminado de la ullmanita y se ha concentrado como sulfuro puro, que posteriormente se transfiere a la fase gaseosa como función de su tensión de vapor. Debido a la falta de valores matemáticos, el mecanismo no ha podido demostrarse aún termodinámicamente.

Las figs. 12 y 13 muestran roentgenogramas y análisis lineales de una muestra de concentrado correspondiente al anterior, tratado durante 30 minutos en las mismas condiciones. La muestra representa una niquelina parcialmente reaccionada en la que originalmente se hallaba antimonio presente junto con arseniuro. Tanto los roentgenogramas como los análisis lineales indican claramente los cambios producidos en el límite de fase y en la zona de transición. Los análisis lineales señalan también la formación de un sulfuro de antimonio mineral en forma separada, cuando el límite de fase se desplaza hacia la niquelina. En este caso sigue estando presente en el sulfuro una cantidad considerable de arsénico. La composición de una fase de sulfuro de níquel saturado de azufre y casi libre de hierro puede apreciarse también en el límite de fase.

En el ejemplo que sigue se estudia un concentrado de anargita de la siguiente composición (% en peso):
20.5 Cu, 21.8 Fe, 0.02 Ni, 0.03 Co, 36.5 S, 7.0 As, y
1.2 Sb.

A los 15 minutos una reorganización en una atmósfera de azufre a 700°C ya ha dado origen a una total

eliminación de arsénico y a una disminución de la cantidad de antimonio hasta sólo 0.4% Sb. La muestra tomada para análisis del concentrado así tratado se ilustra en una serie de roentgenogramas y en los análisis lineales de las figs. 14 y 15. Puede verse por los análisis que la reorganización evidentemente tiene lugar en el caso de la enargita que contiene antimonio (Cu_3AsS_4) pasando por una enargita antimoniosa completa (Cu_3SbS_4). Resultado (% en peso): 44.5 Cu, 4.5 Fe, 23.7 Sb, 3.0 As, y 28.2 S.

Un ensayo de reorganización se llevó a cabo a 600°C y duró 15 minutos (los roentgenogramas y análisis lineales de los componentes aparecen en las Figs. 16 y 17) ilustra el efecto de la filtración de hierro en la descomposición de la enargita. Las citadas figuras muestran los análisis de cristales de enargita sin descomponer y descompuesta, comparándolos. Se ha eliminado el arsénico del cristal de enargita ya reaccionado, y bajo los efectos del hierro infiltrado, el resto del cristal se ha mineralizado a calcopirita (básicamente el producto final, incluso en las muestras ilustradas por las figs. 14 y 15).

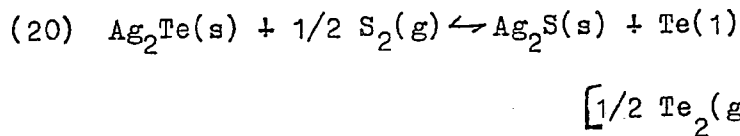
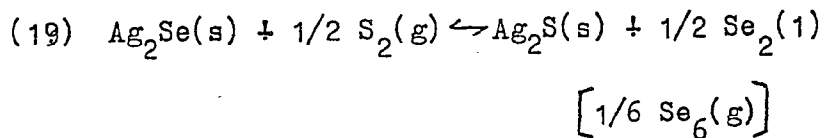
Los ejemplos estudiados ilustran la reorganización y el mecanismo de dicha reorganización en los minerales de ciertos productos petrográficos típicos. El micro-mecanismo de la reorganización es un proceso muy complicado y está naturalmente en función de la calidad de los componentes presentes en los minerales, así como de la estabilidad de los compuestos intermedios de dichos componentes, estabildades que en su mayoría se desconocen en cuanto a la energía que representan. Se ha prestado atención especial en los ejemplos a los granos de mena que contiene arsénico y antimonio, que son minerales muy estables, ya que su

tratamiento resulta por lo general muy difícil desde un punto de vista tecnológico. En sulfuros naturales, el arsénico, el antimonio y el bismuto suelen hallarse presente en las proporciones respectivas de 1000:8:2, de manera que las cantidades proporcionales de los dos últimos son generalmente muy bajas.

Los minerales cubiertos por el proceso contienen, debido a su formación, una gran cantidad de compuestos volátiles de metales pesados. Cuando los componentes principales de los minerales se reorganizan, lo mismo sucede con respecto a los componentes de metales pesados. Debe observarse de modo especial que dado que la estructura mineral original queda totalmente alterada, incluso aquellas sustancias que estaban incluidas muy dentro de los cristales se manifiestan abiertamente y pueden eliminarse aunque se hallen presentes en concentraciones muy pequeñas. Dependiendo de las temperaturas de reorganización y de la intensidad de las fases gaseosas empleadas, estas impurezas volátiles o bien permanecen en el producto final, o bien se evaporan y luego se recuperan de la fase gaseosa. Las tensiones de vapor de los sulfuros volátiles más comunes cubiertos por el proceso figuran en la fig. 18 (p.ej., a 700°C se evaporan en el mismo orden de sus tensiones de vapor, Re S_7 , HgS(Hg) , As_x , As_4S_4 , Se_6 , As_4S_6 , GeS , Te_2 , GeS_2 , Sb_4S_6 , Tl_2S , Bi_2S_3 , SnS , PbS , Ga_2S , CdS , In_2S , Sb_4 , Bi_2 , ReS_2 , In_2S_3 , ZnS .)

El selenio y el telurio, que muchas veces van combinados con metales nobles, se mencionan aquí como ejemplos de reorganización de sustancias volátiles. Las reacciones de reorganización del selenuro de plata y del

telururo de plata son:



5

A temperatura de evaporación entre 600° y 800°C, las constantes de equilibrio de la reacción son:

$$(19) \log k_p = 6074.2/T - 3.079 \\ (20) \log k_p = 6964.9/T - 3.663$$

10 Los valores de las constantes de equilibrio son altos: p.ej., a 700°C: (19)/ k_p = 1460 y (20)/ k_p = 3120.

La constante de equilibrio ($\log k_p = 3846.3/T - 4.531$) de la reacción de reorganización del selenuro de cobre correspondiente a la ecuación (19) es mucho más
15 baja que las anteriores dentro de la gama operativa. Las reacciones de reorganización siguen realizándose porque, de entre los productos que intervienen en la reacción, el Cu_2S se disuelve en la otra matriz sulfuro ($\rightarrow \text{CuFeS}_2$, con lo que disminuye la actividad del Cu_2S). También es
20 digno de mención en este sentido la formación de una molécula de $(\text{Se}, \text{S})_x(g)$, con lo que las condiciones de equilibrio evidentemente se desplazan en un sentido más ventajoso que el antes citado.

El efecto de aleación ya mencionado es muy
25 importante cuando el proceso se aplica al tratamiento de arseniuros simples, antimoniuros, etc., creados como subproductos de minerales naturales muy puros y de alta calidad, o en procesos industriales. Con ello las verdaderas

reacciones de equilibrio de la reorganización de los minerales resultan termodinámicamente ventajosas, pero las reducidas escalas de fusión y sinterización de los minerales originales o de los productos de reacción constituyen un obstáculo para una rápida realización del proceso. La fusión o sinterización del grano de la matriz origina un crecimiento de las distancias de difusión, y a la vez da origen a problemas técnicos en la realización del proceso. Pueden citarse como ejemplos las reacciones siguientes:

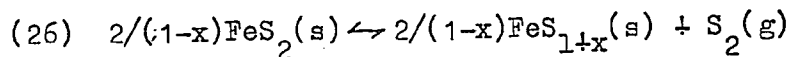
Reacción	ΔG , cal/mol As_4-Sb_4
(21) $4Cu_3As(s) + 6S_2(g) \leftrightarrow As_4S_6(g) + 6Cu_2S(s)$	-203880
(22) $2Cu_5As_2(s) + 5.5S_2(g) \leftrightarrow As_4S_6(g) + 5Cu_2S(s)$	-103090
(23) $2Co_5As_2(s) + 13S_2(g) \leftrightarrow As_4S_6(g) + 10CoS_2(g)$	-207090
(24) $4Cu_2Sb(1) + 5S_2(g) \leftrightarrow Sb_4S_6(s) + 4Cu_2S(s)$	-135970
(25) $4Ag_3Sb(1) + 6S_2(g) \leftrightarrow Sb_4S_6(s) + 6Ag_2S(s)$	-243920

Los puntos de fusión de los minerales originales correspondientes a las ecuaciones ($^{\circ}C/No.$) son: $830^{\circ}C/(21)$, $710^{\circ}C/(22)$, $918^{\circ}C/(23)$, $585^{\circ}C/(24)$, y $559^{\circ}C/(25)$. Por consiguiente, resulta ventajoso usar como aditivos en relación con las reorganizaciones, sulfuros de hierro, cobalto o níquel, por ejemplo, con lo que los problemas de las fases fundidas y de la sinterización quedan eliminados por la formación de aleaciones.

En los ejemplos citados, la reorganización de los minerales se ha realizado en la proximidad de los $700^{\circ}C$. No obstante, la escala de 500 a $900^{\circ}C$ puede

considerarse como gama de temperaturas adecuada a la realización del proceso.

La realización del proceso de reorganización a presión normal y a elevada temperatura da origen a dificultades técnicas. Suelen haber presente azufre pirítico en los minerales a tratar. La pirita se descompone, en función de la temperatura, siguiendo esta ecuación:



En un sistema abierto, la presión de azufre se obtiene de la ecuación

$$\text{Log } P_{\text{S}_2} = -16291/T + 16.947$$

De acuerdo con esta ecuación, la presión de azufre alcanza la presión atmosférica a los 688°C. En la bibliografía sobre el tema, los valores respectivos quedan comprendidos entre 697 y 743°C.

En la fase inicial la descomposición de la pirita sigue la ley cinética siguiente:

$$dN_{\text{FeS}_2} / dt = -3.33 \times 10^{10} N_{\text{FeS}_2} \exp(-50900/RT), \quad (t, \text{min})$$

A las temperaturas de 600°, 700° y 800°C, los tiempos o periodos de semidescomposición, derivados de la ley cinética, son respectivamente de 117, 5.7, y 0.5 minutos. Pudo observarse en experimentos que la presión de azufre de una atmósfera a 800°C no bastaba para descomponer las piritas de mezclas de sulfuros cuando se utilizaba el proceso. Por otra parte, cuando se utilizaba la presión de azufre de la pirita de hierro, no se concentraban los sulfuros de los demás metales, por lo menos en un grado

suficiente.

Las propiedades de los sulfuros metálicos ricos en azufre, que son muy importantes en relación con el proceso, no se conocen con suficiente claridad científica.

5 Sin embargo, pudo observarse que el FeS_2 se descompone peritéticamente aproximadamente a 800°C y bajo una presión de 25 atm., siendo los productos de la reacción azufre líquido y pirrotita. Es evidente que la pirita también puede fundirse en forma adecuada a una temperatura que
10 rebase los 1000°C . Sin embargo, no se conocen ni la presión ni la temperatura exactas. Queda patente que la reorganización de minerales según la invención puede efectuarse incluso a temperaturas elevadas (p.ej. 800°C) si se usa una presión igualmente elevada en el sistema (es una
15 cuestión de economía y tecnología).

La velocidad de reorganización viene determinada, naturalmente, por la velocidad de difusión de los componentes en los sulfuros. La dependencia de la difusión respecto de la temperatura es exponencial, por lo que conviene usar
20 temperaturas todo lo altas posible en el proceso. Sin embargo, la difusión no podemos analizarla aquí dado que las constantes de difusión no se conocen lo bastante bien en el sistema de sulfuros. Como ejemplo de las constantes de difusión puede observarse que las velocidades de difusión
25 del hierro y del azufre, cuando la composición del sulfuro es $\text{FeS}_{1.03}$ a 600°C , son $D_{\text{Fe}} = 9.7 \times 10^{-9}$ y $D_{\text{S}} = 6.6 \times 10^{-25} \text{cm}^2/\text{s}$. Así, pues, la velocidad de difusión del azufre en una retícula de sulfuro es insignificante, y en consecuencia la función de transporte del sistema viene
30 determinada casi exclusivamente por la difusión del metal.

Una presión atmosférica de azufre tiene evidentemente un efecto catalítico sobre la reorganización de los minerales que estamos estudiando. Al menos parcialmente esto puede deducirse (como podría observarse ya con respecto a los análisis lineales) del gran desorden y falta de estequiometría que hay en el cristal durante el proceso de reorganización. Con respecto a los sistemas de óxidos metálicos ya es sabido que sus velocidades de difusión son mínimas cuando la estructura es estequiométrica. Así es posible suponer que en los sistemas minerales estudiados, las velocidades de difusión de los metales son muy elevadas. Cuando se llevaron a cabo pruebas bajo una reducida presión de azufre (es decir, con el sistema H_2S/H_2), pudo apreciarse que tenía lugar cierta reorganización, pero las velocidades eran entonces muy bajas. La realización de algunas partes muy esenciales del proceso depende, naturalmente, de las velocidades de difusión del sistema, tanto en las fases sólidas como en las gaseosas. Una velocidad de difusión suficiente, incluso a bajas temperaturas, puede lograrse en el nuevo proceso usando elevadas presiones parciales de azufre.

Se usó un horno piloto según la fig. 19 en los experimentos de reorganización y evaporación de complejos. El diámetro del cilindro del horno, provisto de un control de la inclinación y del número de revoluciones, era de 1.00 a 0.75 m., y su longitud de 12 m. Para compensar las pérdidas de calor, se instaló en el horno un calefactor eléctrico, fuera de la cámara de reacción, impenetrable a los gases.

El concentrado precalentado se alimentó neumáticamente a través del extremo alimentador (2) del horno (1) por medio de una tolva. La fase de vapor de azufre utilizada en el experimento se preparó a partir de gránulos de azufre elemental, por evaporación, alimentándose al horno por medio de una tubería de gas (3). La fase gaseosa se expulsaba del cilindro por otra tubería de gas (4). Antes de condensarse, el gas de azufre se purificaba eliminándole polvos por medio de un ventilador de aire caliente. Las sustancias volátiles se separaron del azufre por métodos convencionales, reevaporándose luego el azufre. El producto así concentrado se hacía fluir por el extremo de descarga del horno, pasando a un cilindro estanco de enfriamiento (5).

El azufre en estado elemental también podía alimentarse al aparato junto con el concentrado, en cuyo caso se evaporaba en el mismo sistema del horno. En tal caso la capacidad total del sistema resultaba inferior a la usual.

El cilindro experimental podía hacerse funcionar durante el experimento, bien en forma continua, bien en forma periódica, o estáticamente en relación con la operación de alimentación.

De la serie de experimentos realizados, uno en el que se usó concentrado mixto es el que se describe aquí. Se preparó un concentrado sintético mezclando tres clases diferentes de concentrado natural. También se añadieron sulfuros de bismuto y antimonio junto con sulfuros de cobre y de metales nobles. La mayor parte de los elementos que figuraban como trazas en la mezcla de concentrados procedía de un concentrado de cobre enérgico.

Los concentrados tioarseniuro y tioantimoniuro de cobalto y níquel no contenían trazas de otros elementos en cantidades notables. El análisis de los componentes principales de la mezcla de concentrados (% en peso) era como sigue: 15.00 Cu, 2.91 Ni, 2.01 Co., 25.49 Fe, 37.13 S, 9.60 As, 1.40 Sb, y 0.23 Bi. El análisis de los componentes secundarios de la mezcla (ppm) era respectivamente: 225 Se, (7.5 Te), 10 Ga, (7.5 In), (7.5 Tl), 20 Ge, 250 Sn, 1200 Pb, 1050 Zn, 150 Cd, 100 Hg, 25 Mo, 25 Mn, (7.5 Re), 1230 Ag, y 24 Au.

El tamaño de partícula del concentrado era de aproximadamente 50%/-250 en la escala de tamices.

Ejemplo I

En el experimento realizado en este ejemplo, la temperatura era de aproximadamente 725°C. El azufre en estado elemental se alimentó al cilindro en forma de vapor a 900°C, por lo que su exceso de calor se utilizó para compensar cualquier deficiencia del sistema. La cantidad de azufre elemental era de 250 kg. por tonelada de concentrado. El concentrado posterior al tratamiento quedó finamente dividido y seco. El balance material que corresponde a este ejemplo, calculado por tonelada de concentrado, figura en la Tabla 1, y su equilibrio térmico en la Tabla 2. El polvo desprendido de la fase gaseosa se ha incluido en el producto concentrado del balance material: por término medio este polvo desprendido constituía un 4% del total de producto concentrado. Según el balance material, la reorganización había constituido un éxito. De las impurezas principales, el arsénico había sido eliminado por completo. Las restantes impurezas y trazas de elementos se habían

eliminado casi totalmente, en función de sus respectivas tensiones de vapor. Un estudio del concentrado por conversión mostraba que piritas y calcopirita constituían sus minerales principales. El antimonio y el bismuto
5 habían formado sulfuros minerales independientes que se encontraban presentes como segregaciones en la matriz muy porosa formada por los minerales principales.

Puede observarse por los balances materiales de la Tabla 2 que el calor adicional del proceso
10 correspondiente a este ejemplo (Balance I) era sólo de 50 kWh por tonelada de concentrado.

Ejemplo II

El experimento realizado de acuerdo con este ejemplo correspondía exactamente al del Ejemplo I. Para la
15 evaporación, la temperatura de la parte final del cilindro (o sea, 4/12 m) se elevó por medio de una resistencia adicional, de modo que la temperatura de los productos ascendieran hasta aproximadamente 900°C.

Puede verse por el balance material de la Tabla
20 1 que, con excepción de una pequeña cantidad de antimonio, el concentrado por conversión estaba desprovisto de impurezas. Los metales nobles, el zinc, el manganeso y el molibdeno, naturalmente, habían permanecido en él.

De acuerdo con el balance material de la Tabla 2,
25 la cantidad de calor requerida para compensar las pérdidas de calor se vió incrementada ligeramente (hasta 78 kWh) comparada con el valor del ejemplo anterior.

Ejemplo III

Una mezcla de dos concentrados fue la que se usó
30 en las pruebas experimentales de este Ejemplo, por lo que

parte de las impurezas raras de ejemplos anteriores no se hallaban presentes.

La reorganización de los minerales de la mezcla concentrada se efectuó usando diferentes presiones de azufre en la fase de alimentación gaseosa. Tanto la mezcla concentrada como la fase gaseosa se precalentaron a una temperatura de aproximadamente 500°C. Cada componente alimentado de esta forma se calentó hasta la temperatura de reacción, o sea, 725°C, en un horno eléctrico (fig. 19). El tiempo de reacción y la capacidad del horno se mantuvieron constantes durante las varias series experimentales, y corresponden a los datos del Ejemplo I.

En los experimentos, el valor de 2,5 ($p_{S_{2.5}}$) se tomó como número atómico medio para la molécula de azufre. Los valores $p_{S_{2.5}} = 0.20, 0.50$ y 0.75 atm. se escogieron como presiones de azufre en las pruebas experimentales. Como gas transportador para los vapores de azufre se utilizó nitrógeno. No obstante, debe observarse que también puede utilizarse gases que contengan oxígeno como gas transportador. Según los experimentos, la presión parcial del SO_2 en la fase gaseosa puede elevarse a (700°C) $p_{SO_2} = 0.60$ sin efectos secundarios perjudiciales para la reorganización. Los balances materiales de la serie experimental (III-1, -2 y -3) que corresponde al Ejemplo III, con sus análisis, figuran en la Tabla 3.

En cuanto a los resultados, debe observarse de modo especial que la estructura mineral inicial del concentrado es francamente decisiva para el ritmo de reorganización. En el concentrado que se utilizó, el arsénico iba unido a la retícula de enargita de fácil

descomposición, así como a tioarseniuros de níquel y cobalto, muy difíciles de descomponer. Para la mezcla de concentrado utilizada, la velocidad de reorganización, cuando se usa el contenido de arsénico como material lábil viene a ser aproximadamente una función potencial de la presión parcial del azufre en estado elemental en la fase gaseosa de alimentación. Los valores exponenciales eran del orden de 0.50 a 0.55. Un ligero incremento de estos valores exponenciales es de esperar cuando desciende la temperatura y el número atómico de la molécula gaseosa de azufre aumenta en correspondencia.

Las cantidades suministradas de azufre en la Tabla 3 pueden resultar inexactas. La condensación simultánea de los componentes volátiles y del azufre no era muy exacta a escala global. El resultado de la condensación corresponde a la temperatura de condensación de una mezcla de polímeros S-As que contenga aproximadamente un 30% en peso de arsénico. En vista de los resultados del Ejemplo III parece que la reorganización puede conseguirse con una presión parcial de p_{S_x} relativamente baja. Sin embargo, a bajas presiones de azufre, las reacciones resultan notablemente retardadas. Incluso un tiempo de retención de la reacción notablemente prolongado no consigue contenidos de arsénico suficientemente bajos en el producto final. Aparentemente, esto se debe en parte a una disminución en el contenido máximo de azufre, originado en el límite de fase que se estudiaba en la descripción anterior.

Los resultados de la muestra III no difieren de los resultados de los ejemplos anteriores en otros aspectos. Según la Tabla 3, el comportamiento del antimonio

es algo anómalo a medida que disminuye la presión de la fase gaseosa. Esto se debe probablemente a la disociación del trióxido de antimonio en monóxido de antimonio con una mayor tensión de vapor.

5 En los experimentos se ha observado que la relación exponencial de la reorganización con la presión de azufre también es cierta para concentrados que tiene superficies de grano muy oxidadas. En tal caso, a una reorganización efectiva del concentrado le precede un
10 tiempo de incubación necesario para eliminar el oxígeno. Esta eliminación de oxígeno queda cubierta en parte por el proceso de reorganización, pero repercute en un notable aumento del tiempo de reacción.

 En las figuras 4, 8, 11, 13, 15 y 17 con la
15 referencia A se indica: Distancia desde el límite del gránulo: 10^3 (mm.) y con la referencia B: Análisis de los componentes (% en peso), cuyos componentes son para dichas figuras, respectivamente: Co, Fe, As, S; Ni, Fe, As, S;
20 Ni, 5Co, Fe, As, S, 50 Sb; Ni, Co, 10 Fe, As, Sb, S; Cu, Fe, As, Sb, S; y Cu, Fe, As, S.

 En la figura 6 con la referencia A se indica: 4CoAsS - reacciones, y con la referencia B: Mecanismo calculado: Inicio $3/5$. Límite de fase 7 y $8+11 \leftrightarrow 10+9$.

 En la figura 18 con la referencia A se indica:
25 Temperatura $10^4 T^{-1} [^\circ\text{K}]^{-1}$, y con la referencia B: Presión de vapor, P: mm Hg.

Tabla I. Balances materiales de la pruebas de reorganización de concentrad

Componente del balance del proceso	Cantidad de material, kg.	i	Análisis de balance: Peso%/A y B. p				
			A	B	C	D	
			Cu	Ni	Co	Fe	S
			SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	-
			Se	Te	Ga	In	Tl
			Zn	Cd	Hg	Mo	Mn
Aportación: Mezcla de concentrado	1000.0	A	15.00	2.90	2.00	25.49	37.13
		B	4.33	0.20	0.01	1.05	-
		C	225	(7.5)	10	(7.5)	(7.5)
		D	1050	150	100	25	25
Azufre	250.0	A	-	-	-	-	100
Producto: Ej. I Concentrado de conversión	877.0	A	17.10	3.32	2.29	29.07	40.03
		B	4.93	0.23	0.01	1.20	-
		C	-	-	-	-	-
		D	1200	157	-	29	29
Fase gaseosa	373.0	A	-	-	-	-	72.43
		B	-	-	-	-	-
		C	603	20	27	20	20
		D	-	32	268	-	-

materiales de la pruebas de reorganización de concentrado

Cantidad de material, kg.	i	Análisis de balance: Peso%/A y B, ppm/C y D							
	A	Cu	Ni	Co	Fe	S	As	Sb	Bi
	B	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	-	-	-	-
	C	Se	Te	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb
	D	Zn	Cd	Hg	Mo	Mn	Re	Ag	Au
1000.0	A	15.00	2.90	2.00	25.49	37.13	9.60	1.40	0.23
	B	4.33	0.20	0.01	1.05	-	-	-	-
	C	225	(7.5)	10	(7.5)	(7.5)	20	250	1200
	D	1050	150	100	25	25	(7.5)	1230	24
250.0	A	-	-	-	-	100	-	-	-
877.0	A	17.10	3.32	2.29	29.07	40.03	-	0.94	0.22
	B	4.93	0.23	0.01	1.20	-	-	-	-
	C	-	-	-	-	-	-	209	1330
	D	1200	157	-	29	29	-	1400	27
373.0	A	-	-	-	-	72.43	25.73	1.56	0.08
	B	-	-	-	-	-	-	-	-
	C	603	20	27	20	20	54	180	97
	D	-	32	268	-	-	20	-	-

Tabla II. Balances térmicos de la prueba de reorganización de concentrado

Componente del balance	Balance I			Balance II		
	Cantidad de material en kg/Nm ³	Temperatura en °C	Cantidad de calor, Mcal.	Cantidad de material, kg/Nm ³	Temperatura °C	Cantidad calor Mcal.
Aportación:						
Concentrado	1000.0	700	1209.3	1000.0	700	1209.3
Azufre	250.0	900	582.4	250.0	900	582.4
Energía eléctrica			43.6			66.6
Aport. Total			1855.3			1858.3
Producto:						
Concentrado de conversión	877.0	700	1032.2	865.0	900	1039.7
Fase gaseosa	65.6	700	728.1	67.0	900	743.6
Pérdidas de calor			75.0			75.0
Producto total			1835.3			1858.3

Tabla II. Balances térmicos de la prueba de reorganización de concentrado

Componente del balance	Balance I			Balance II
	Cantidad de material en kg/Nm ³	Temperatura en °C	Cantidad de calor, Mcal.	Cantidad de material, kg/Nm ³
Aportación:				
Concentrado	1000.0	700	1209.3	1000.0
Azufre	250.0	900	582.4	250.0
Energía eléctrica			43.6	
Aport. Total			1855.3	
Producto:				
Concentrado de conversión	877.0	700	1032.2	865.0
Fase gaseosa	65.6	700	728.1	67.0
Pérdidas de calor			75.0	
Producto total			1835.3	

balances térmicos de la prueba de reorganización de concentrado

	Balance I			Balance II		
	Cantidad de material en kg/Nm ³	Temperatura en °C	Cantidad de calor, Mcal.	Cantidad de material, kg/Nm ³	Temperatura °C	Cantidad calor Mcal
rica	1000.0	700	1209.3	1000.0	700	1209.3
	250.0	900	582.4	250.0	900	582.4
			43.6			66.6
			1855.3			1858.3
valor l	877.0	700	1032.2	865.0	900	1039.7
	65.6	700	728.1	67.0	900	743.6
			75.0			75.0
			1835.3			1858.3

Tabla III. Balance material de la reorganización del concentrado

Componente del Balance del proceso	Presión de azufre, en atm.	Cantidad de material, en kg.	i	Análisis del		
			A	Cu	Fe	Co
			B	S	As	Sb
Mezcla de concentrado		1000.0	A	15.00	25.53	2.00
			B	37.13	9.62	1.38
Aportación: III-1	0.20					
Azufre		59.6				
Nitrógeno		84.0				
Producto: III-1						
concentrado de conversión						
		902.0	A	16.63	28.31	2.22
			B	36.51	5.42	0.61
Fase gaseosa		157.7	B	64.44	30.00	5.25
Aportación: III-2	0.50					
Azufre		136.7				
Nitrógeno		48.2				
Producto: III-2						
concentrado de conversión						
		888.0	A	16.89	28.75	2.26
			B	38.45	2.40	0.73
fase gaseosa		249.3	B	66.82	30.00	2.93
Aportación: III-3	0.75					
Azufre		185.5				
Nitrógeno		21.8				
Producto: III-3						
Concentrado de conversión						
		880.0	A	17.04	29.02	2.28
			B	39.69	0.49	0.90
Fase gaseosa		306.2	B	67.81	30.00	1.93

Balance material de la reorganización del concentrado

Balance	Presión de azufre, en atm.	Cantidad de material, en kg.	Análisis del balance, % en peso					
			i	Cu	Fe	Co	Ni	Mo
			A B	S	As	Sb	Bi	O
Concentrado		1000.0	A	15.00	25.53	2.00	2.91	0.37
			B	37.13	9.62	1.38	0.23	5.60
II-1	0.20	59.6						
		84.0						
I-1 de		902.0	A	16.63	28.31	2.22	3.22	0.38
			B	36.51	5.42	0.61	0.23	6.21
II-2	0.50	157.7	B	64.44	30.00	5.25	0.14	-
		136.7						
II-2 de		48.2						
		888.0	A	16.89	28.75	2.26	3.27	0.39
III-3	0.75		B	38.45	2.40	0.73	0.21	6.31
		249.3	B	66.82	30.00	2.93	0.14	-
III-3 de		185.5						
		21.8						
III-3 de		880.0	A	17.04	29.02	2.28	3.30	0.39
			B	39.69	0.49	0.90	0.19	6.36
		306.2	B	67.81	30.00	1.93	0.18	-

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran sólo en detalle de la indicada únicamente a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse este procedimiento con los medios, componentes y accesorios más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las siguientes reivindicaciones.

N O T A

10 A todos los efectos pertinentes se hace constar con la presente solicitud de patente de invención que se invoca la prioridad finlandesa de 20 Junio 1.974 correspondiente a la patente No. 1912/74.

15 Se reivindica como objeto de la presente Patente de Invención:

1.- Procedimiento para convertir a una forma fácilmente eliminable, impurezas como arsénico, antimonio y bismuto, presentes en minerales, concentrados o precipitados técnicos, básicamente sulfídicos, complejos y/o mixtos, que contienen minerales similares, c a r a c t e r i z a d o porque los minerales presentes en la materia prima se descomponen y reorganizan a una temperatura de aproximadamente 500-900°C, preferiblemente de 600-800°C, y bajo una elevada presión parcial de azufre en estado elemental, con lo que los nuevos compuestos producidos por la reorganización de las impurezas se evaporan, al menos parcialmente, en la misma fase.

25 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los minerales presentes en la materia

prima se descomponen y reorganizan a presión atmosférica.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque los minerales presentes en la materia prima se descomponen y reorganizan en una atmósfera que fundamentalmente sólo contiene azufre en estado elemental.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la materia prima se mantiene durante por lo menos de media a dos horas a una temperatura de 650-750°C, preferiblemente de 700 a 725°C.

5.- Procedimiento según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque después de la descomposición y reorganización, la temperatura de los minerales se eleva para eliminar los componentes volátiles que se han creado.

6.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los metales pesados presentes en las materias primas también se convierten en sulfuros volátiles.

7.- "PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR A UNA FORMA FACILMENTE ELIMINABLE, COMPONENTES METALURGICAMENTE DAÑINOS QUE SE HALLEN PRESENTES EN MINERALES Y CONCENTRADOS, PRINCIPALMENTE SULFIDICOS, COMPLEJOS Y/O MIXTOS".

Consta la presente memoria descriptiva de cuarenta y tres hojas mecanografiadas y diecinueve láminas de dibujos.

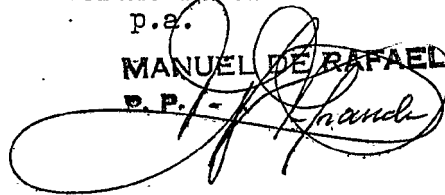
Barcelona para Madrid, a 19 de Junio de 1.975

OUTOKUMPI OY

p.a.

MANUEL DE RAFAEL

p.p.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to read 'Manuel de Rafael', is written over the typed name and partially over the 'p.p.' text.

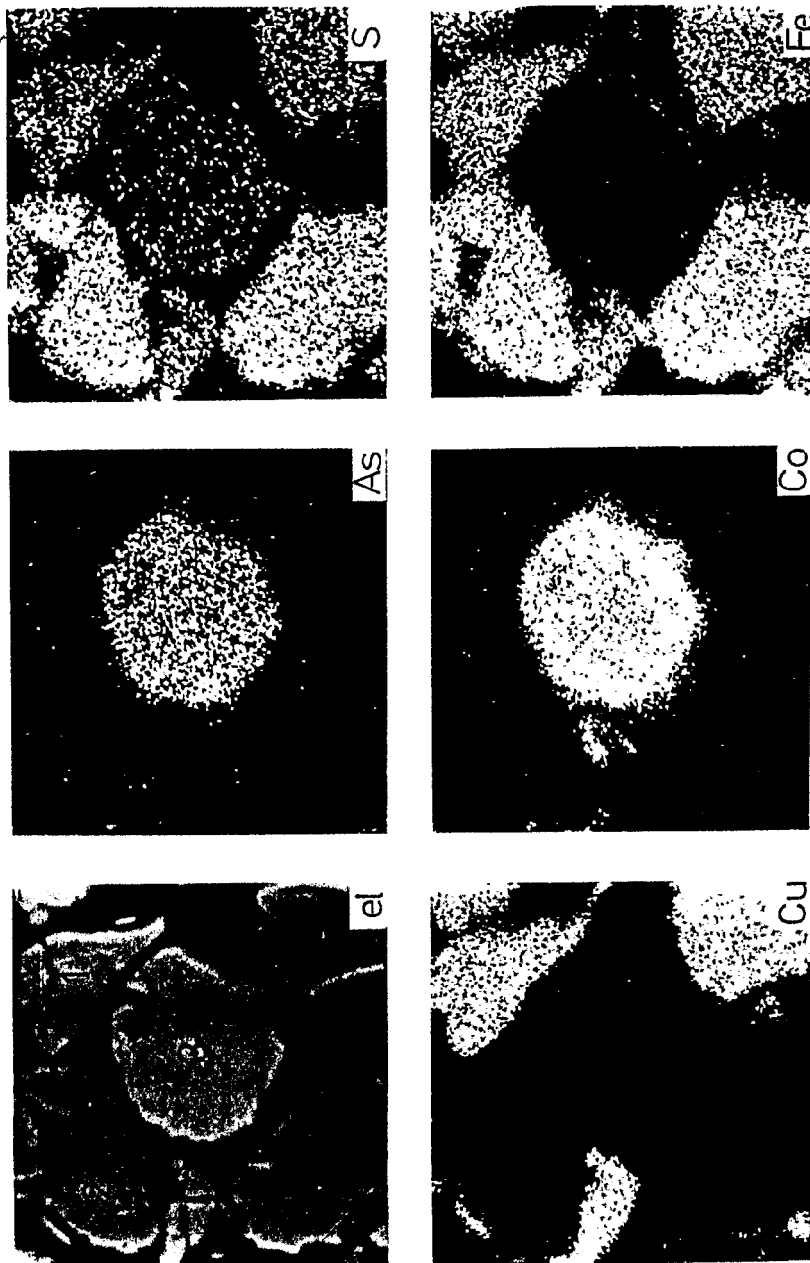


Fig. 1

Barcelona, 19 Junio 1975
MANUEL DE RAFAEL
P. P. F. *Manuel*

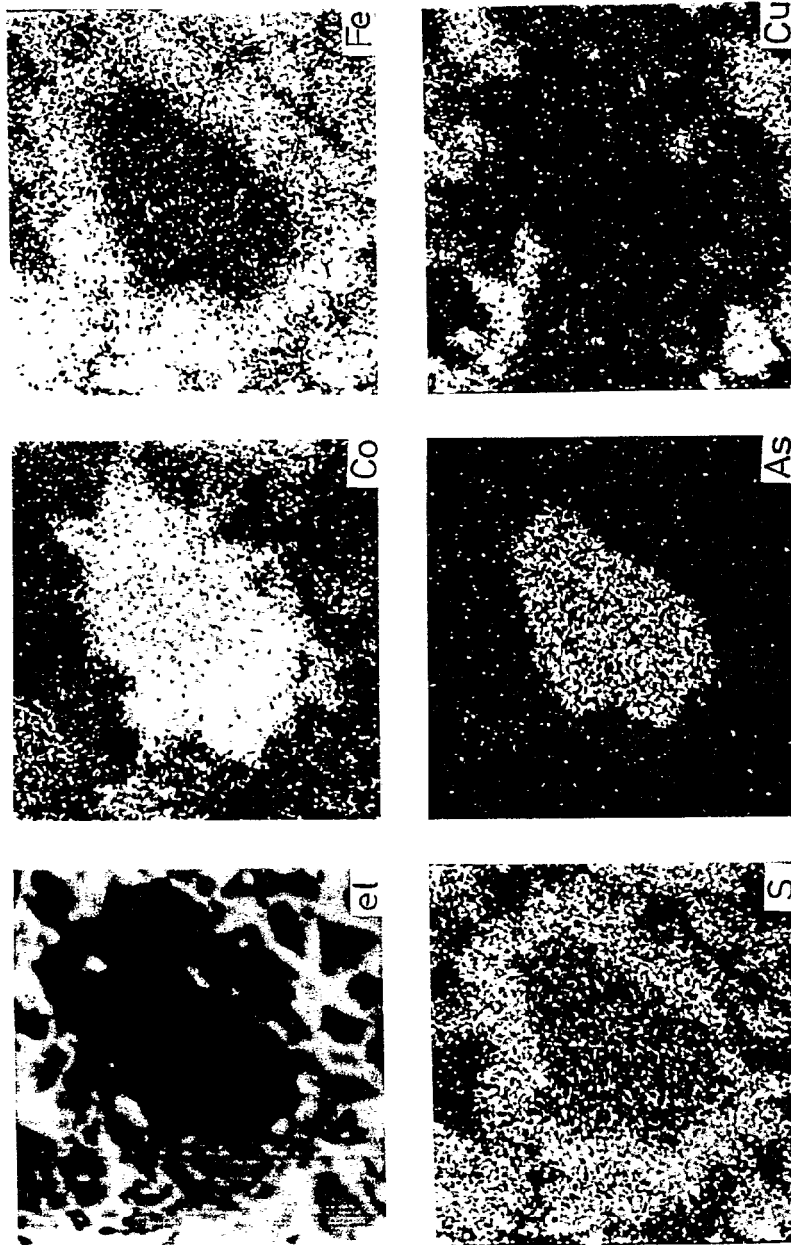


Fig. 2

Barcelona, 19 Junio 1975
MANUEL DE RAFAEL
P. F. *Ramón*

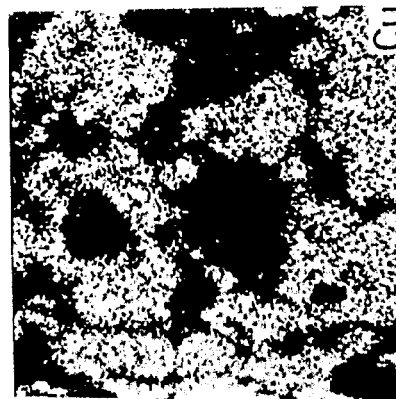
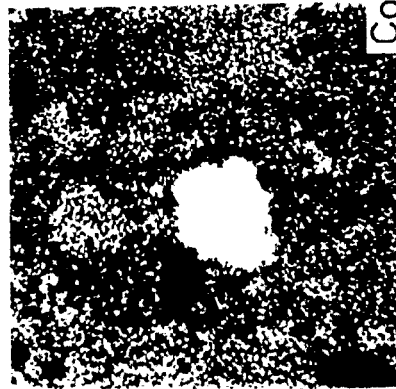
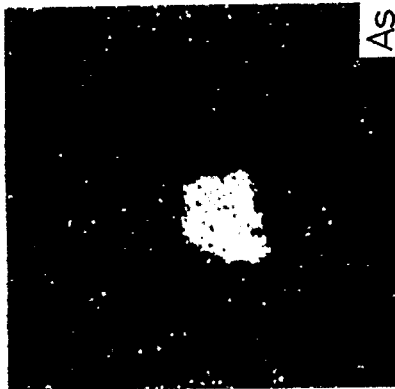
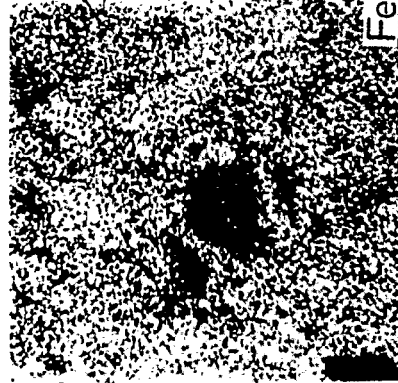
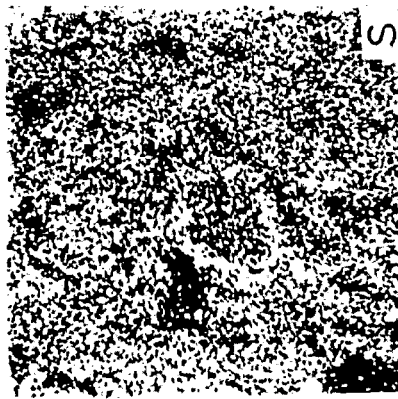


Fig. 3

Barcelona, 19 Junio 1975

MANUEL DE RAFAEL

[Handwritten signature]

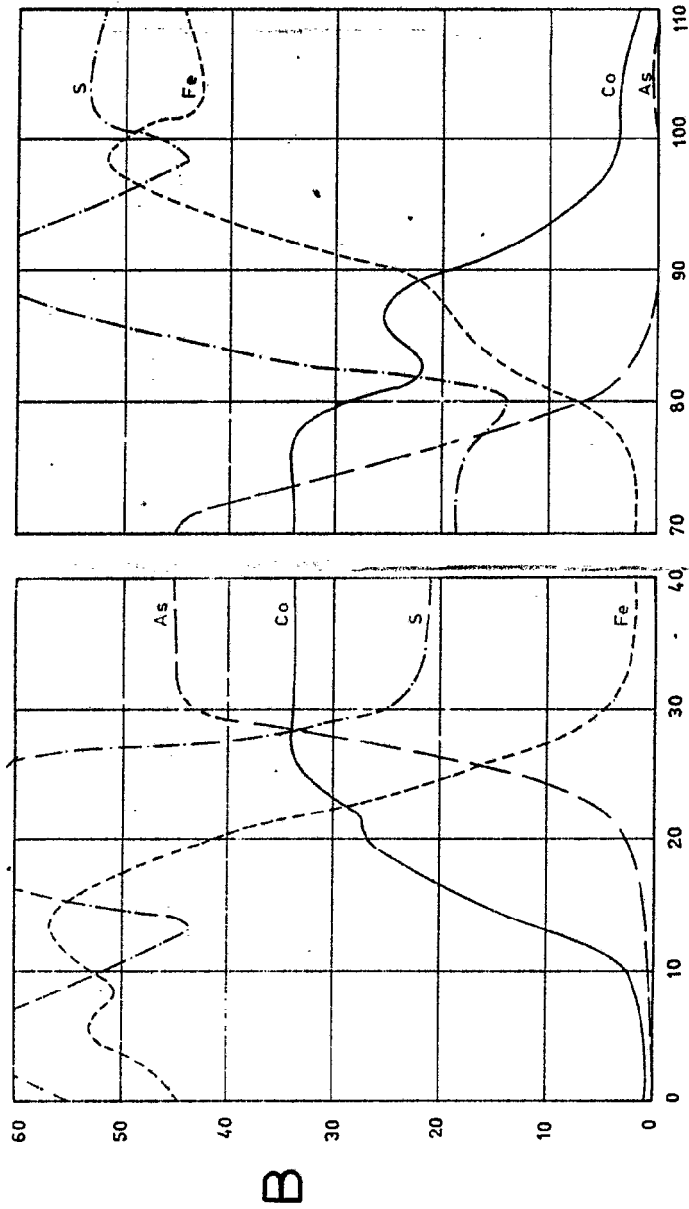


Fig. 4

Barcelona, 19 de Junio de 1975



Fig. 4

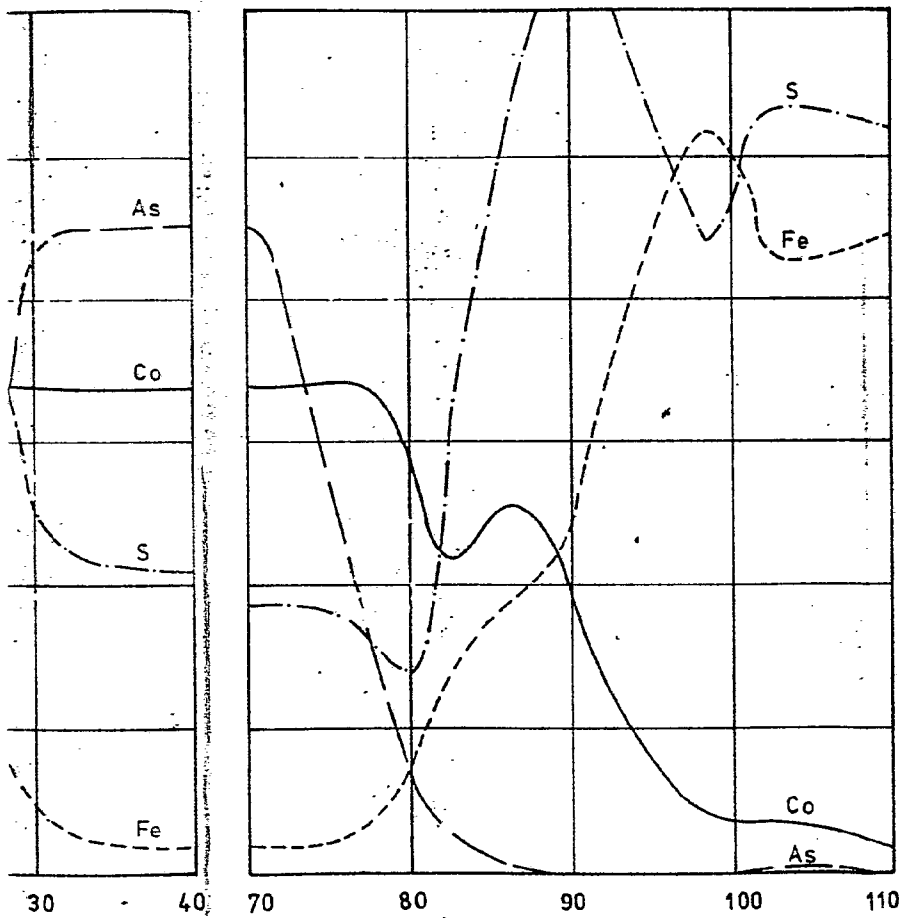


Fig. 4

A

Barcelona, 19 de Junio de 1975

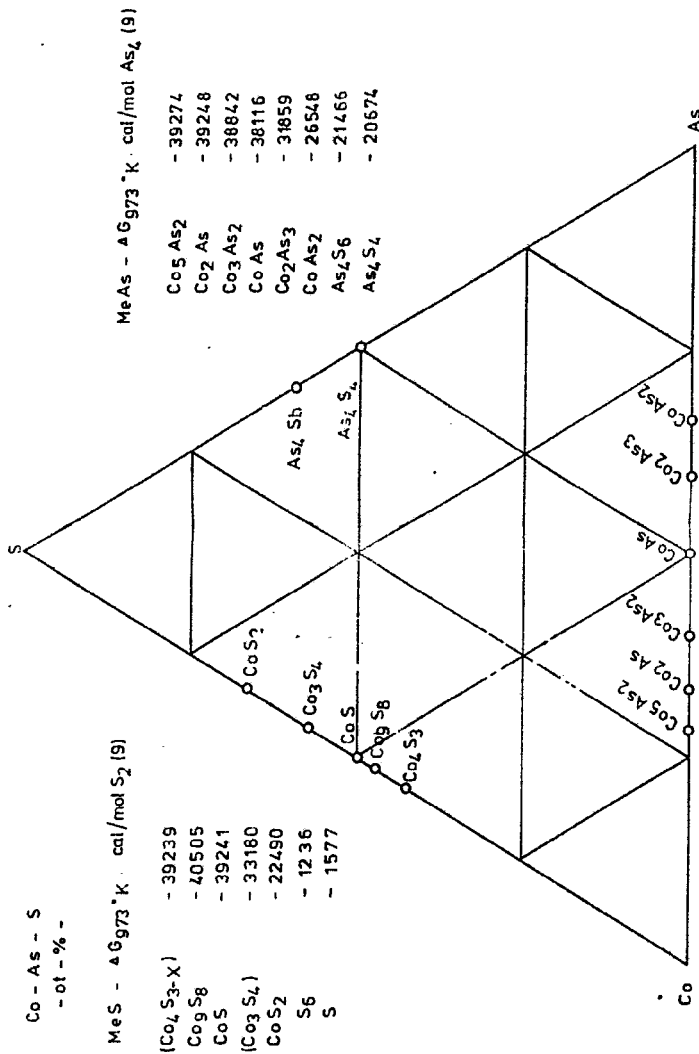


Fig. 5

Barcelona, 19 de junio de 1975

OUTOKUMPU OY

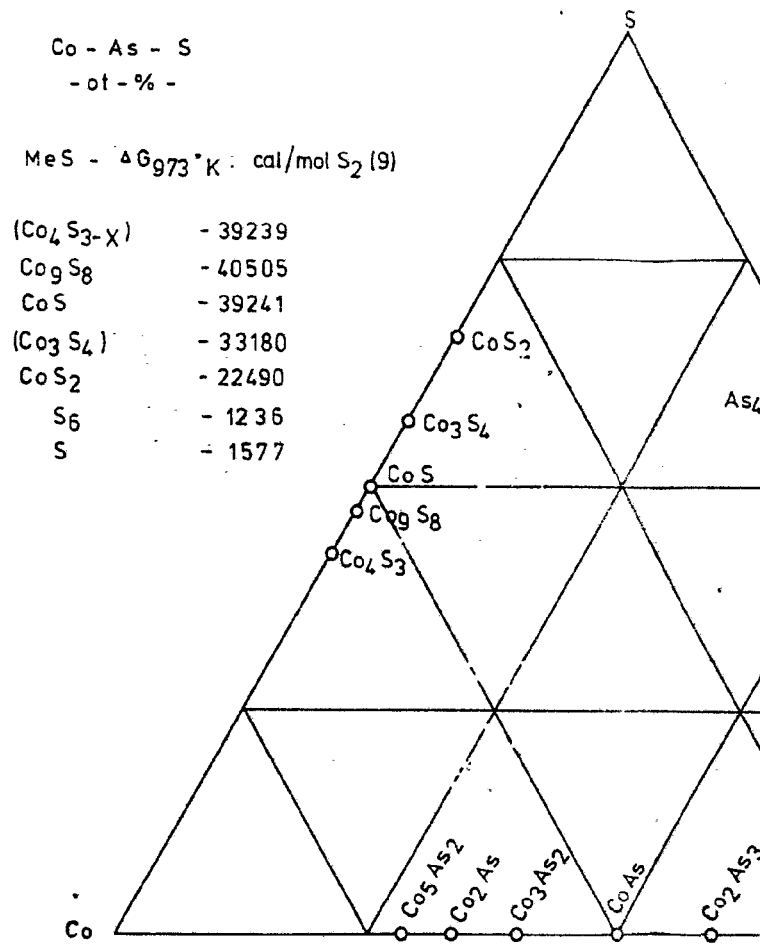


Fig. 5

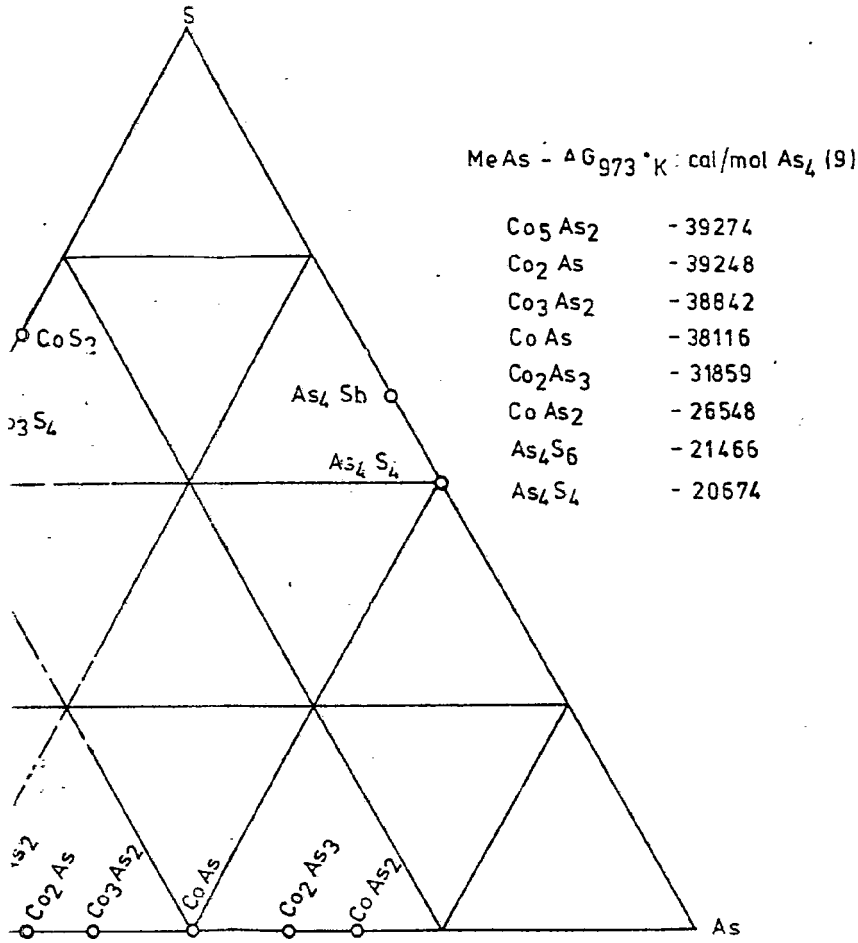


Fig. 5

Barcelona, 19 de junio de 1975

H. J. Panshe

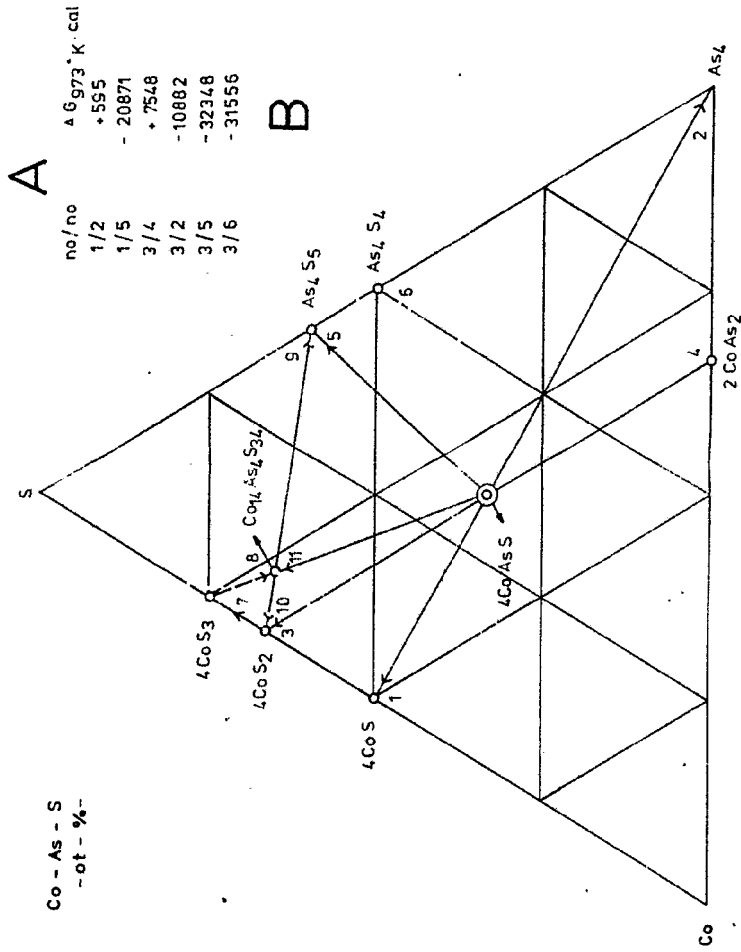


Fig. 6

Barcelona, 19 de Junio de 1975

OUTOKUMPU OY

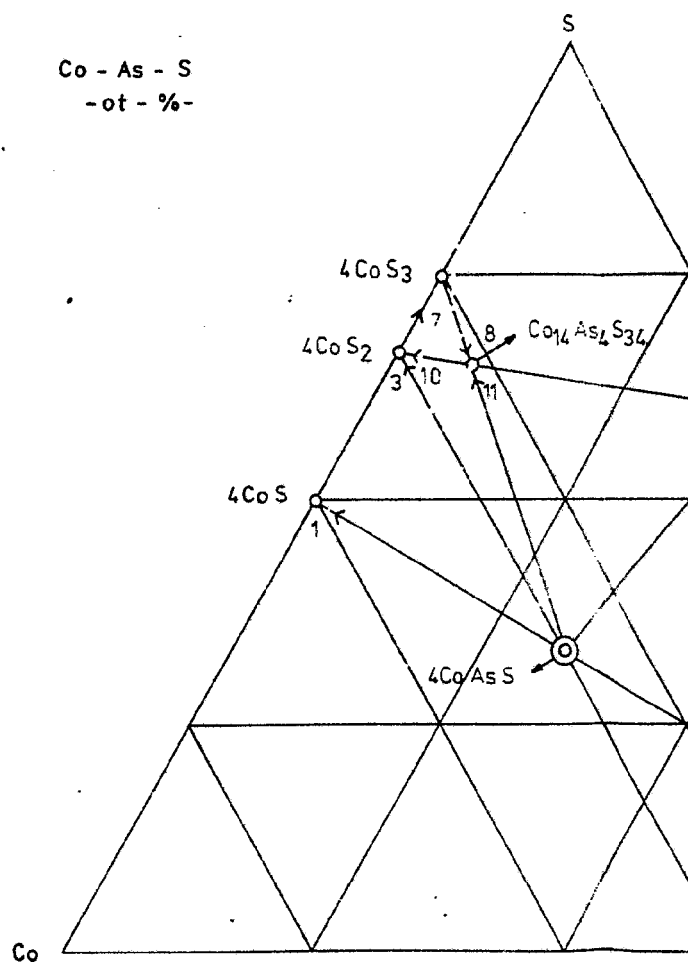


Fig. 6

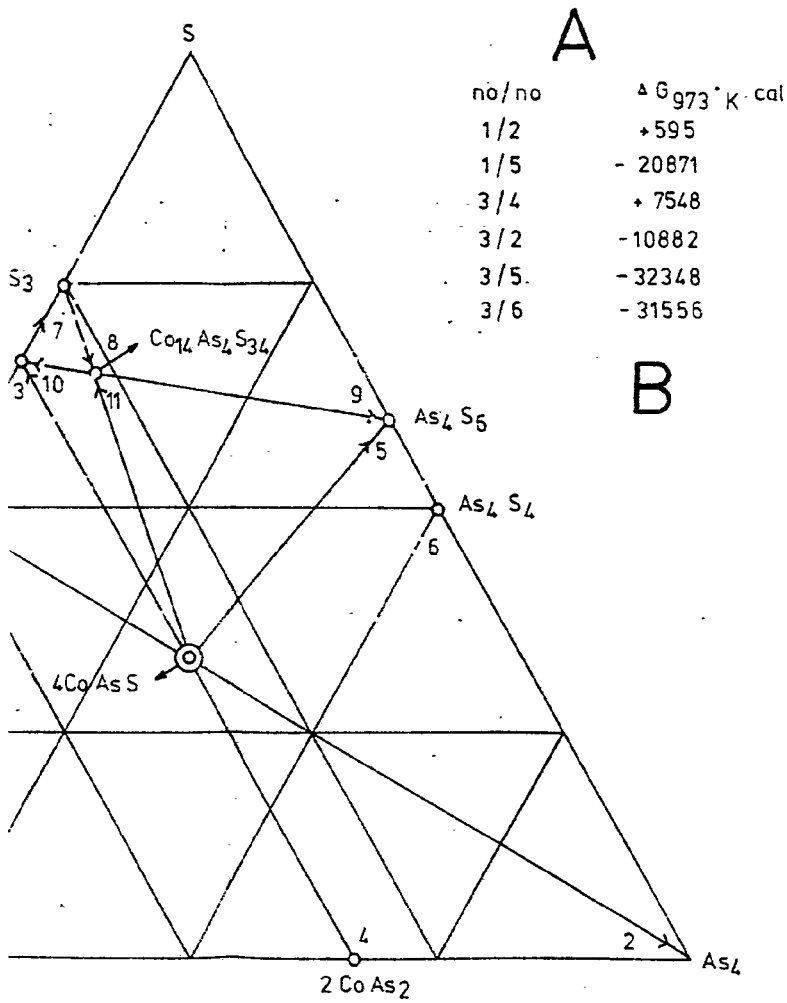


Fig. 6

Barcelona, 19 de Junio de 1975

[Handwritten signature]

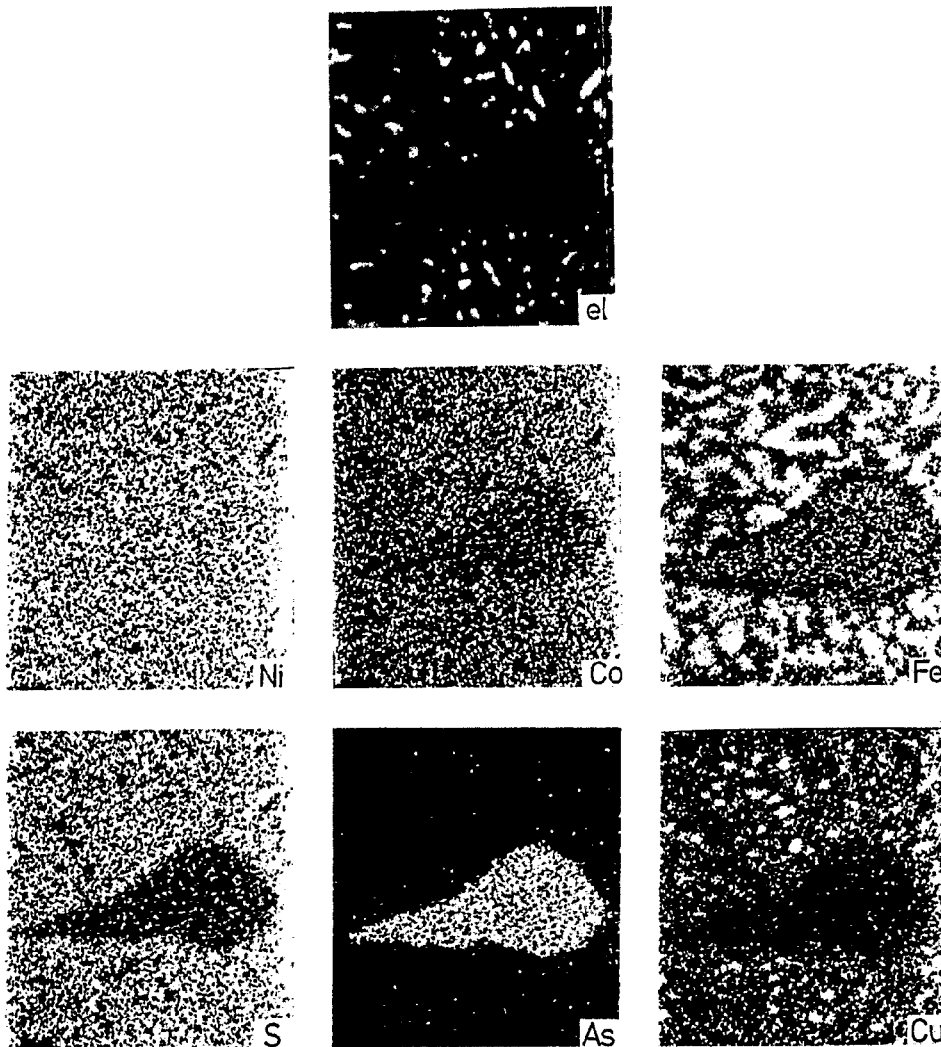


Fig. 7

Barcelona, 19 Junio 1975
MANUEL D. RAFAEL
P. P. - *Manuel*

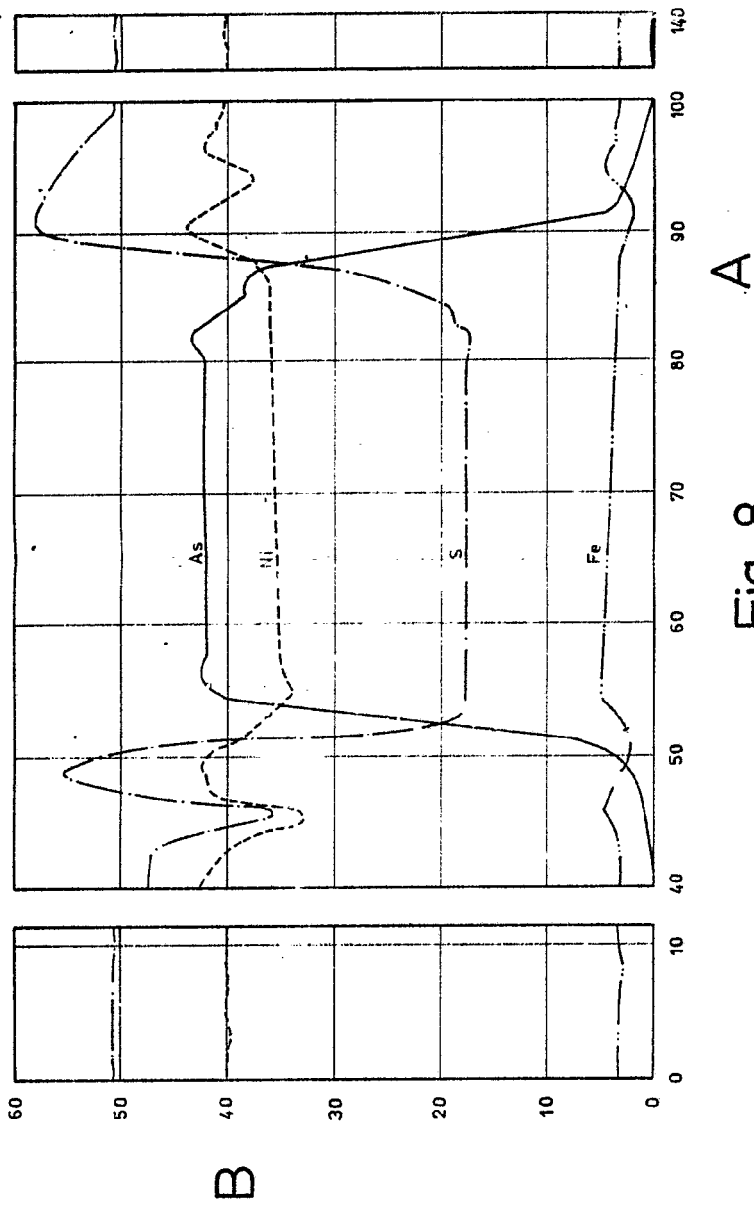


Fig. 8

Barcelona, 19 de Junio de 1975

B

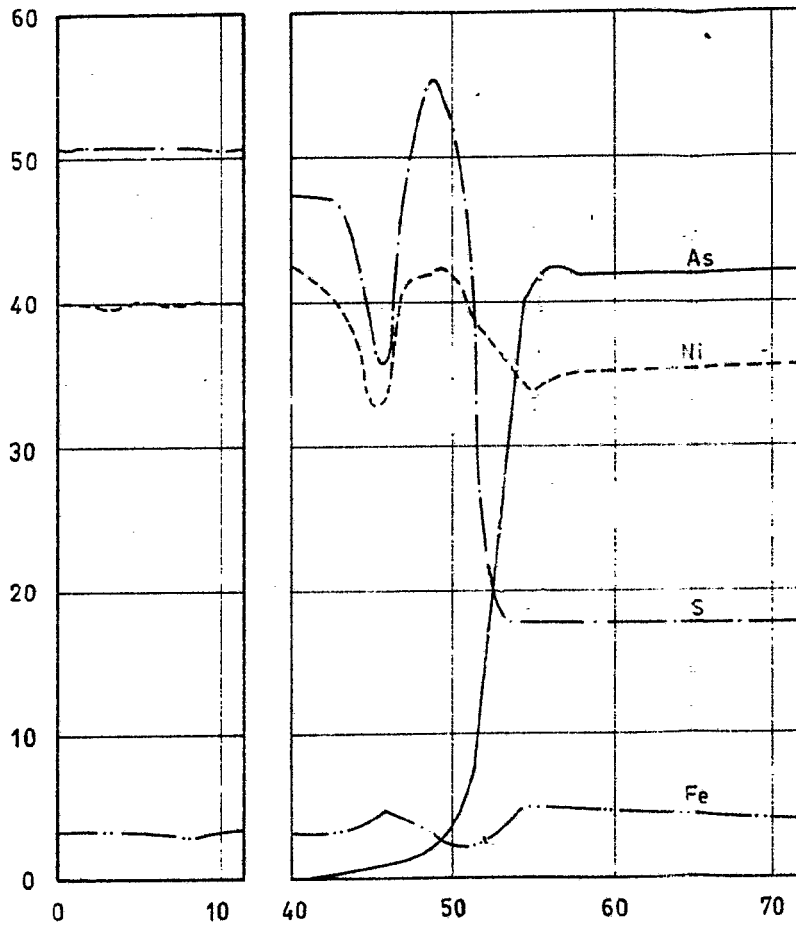


Fig. 8

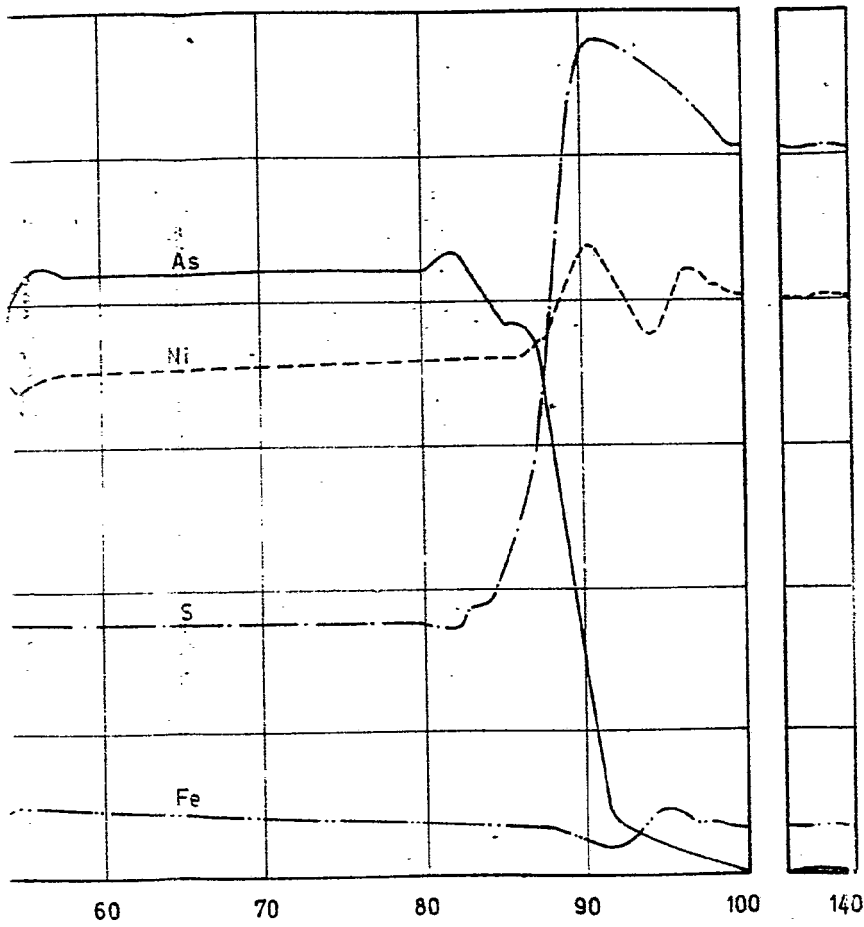


Fig. 8

A

Barcelona, 19 de Junio de 1975

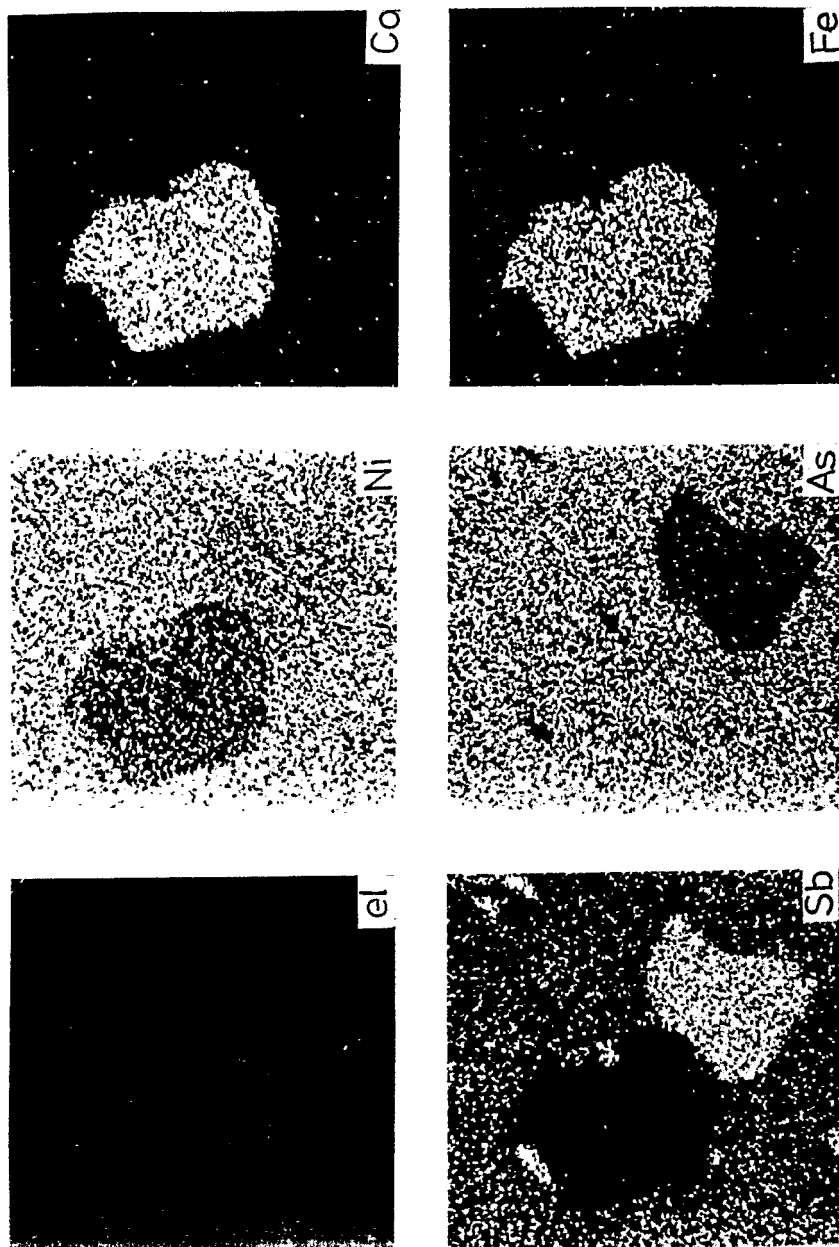


Fig. 9

Barcelona, 19 Junio 1975
MANUEL
E. F. *[Signature]*

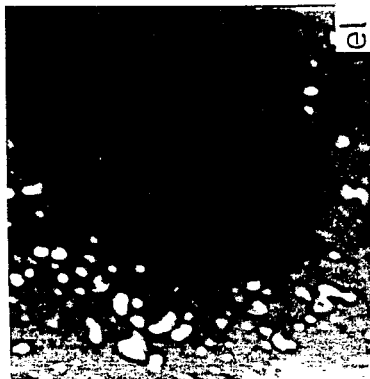
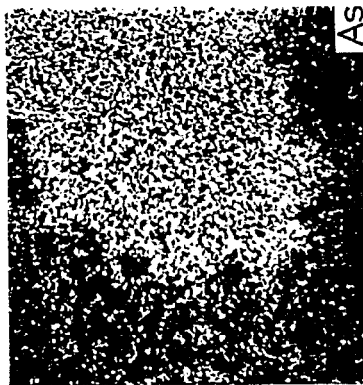
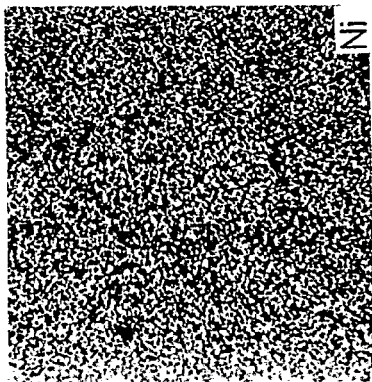
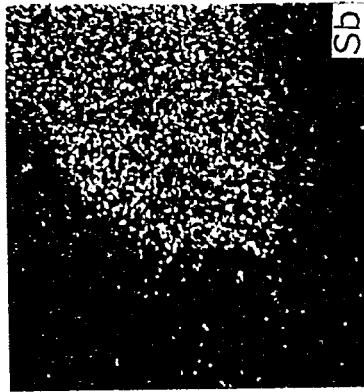
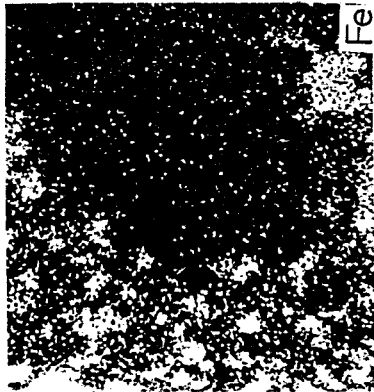
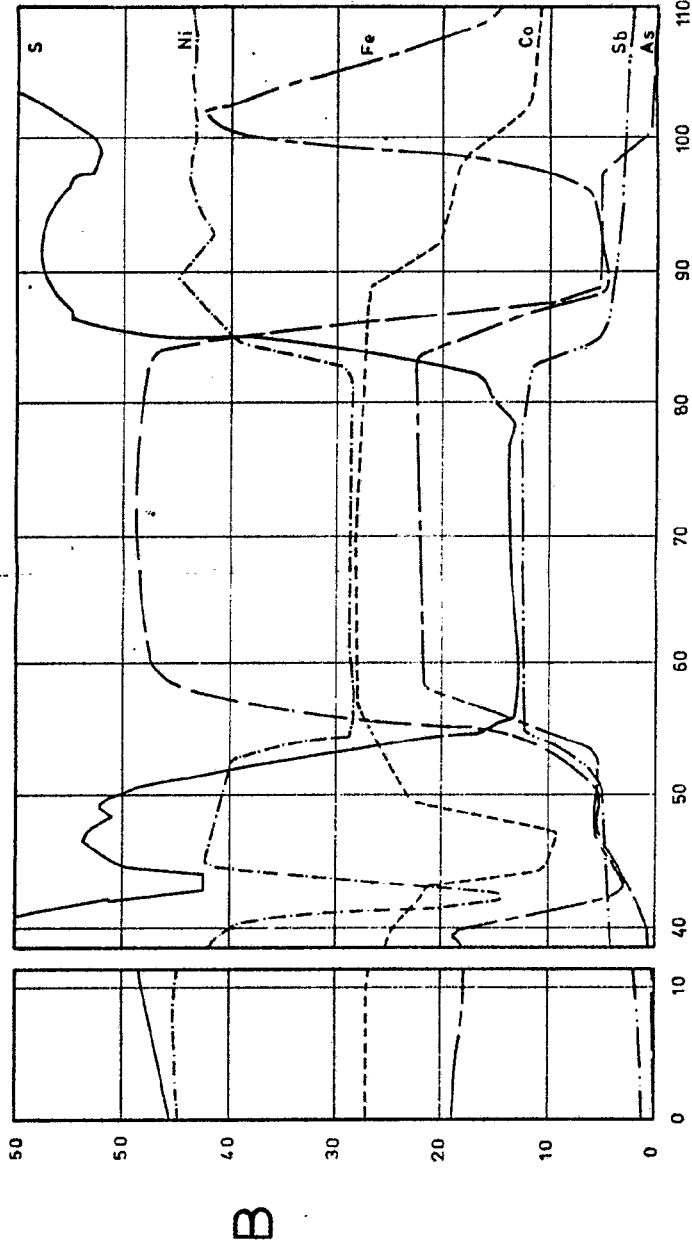


Fig. 10

Barcelona, 19 Junio 1975
MANUEL DE KAPAEU
F. R. - Manuel



A

Fig. 11

Barcelona, 19 de Junio de 1975

OUTOKUMPU OY

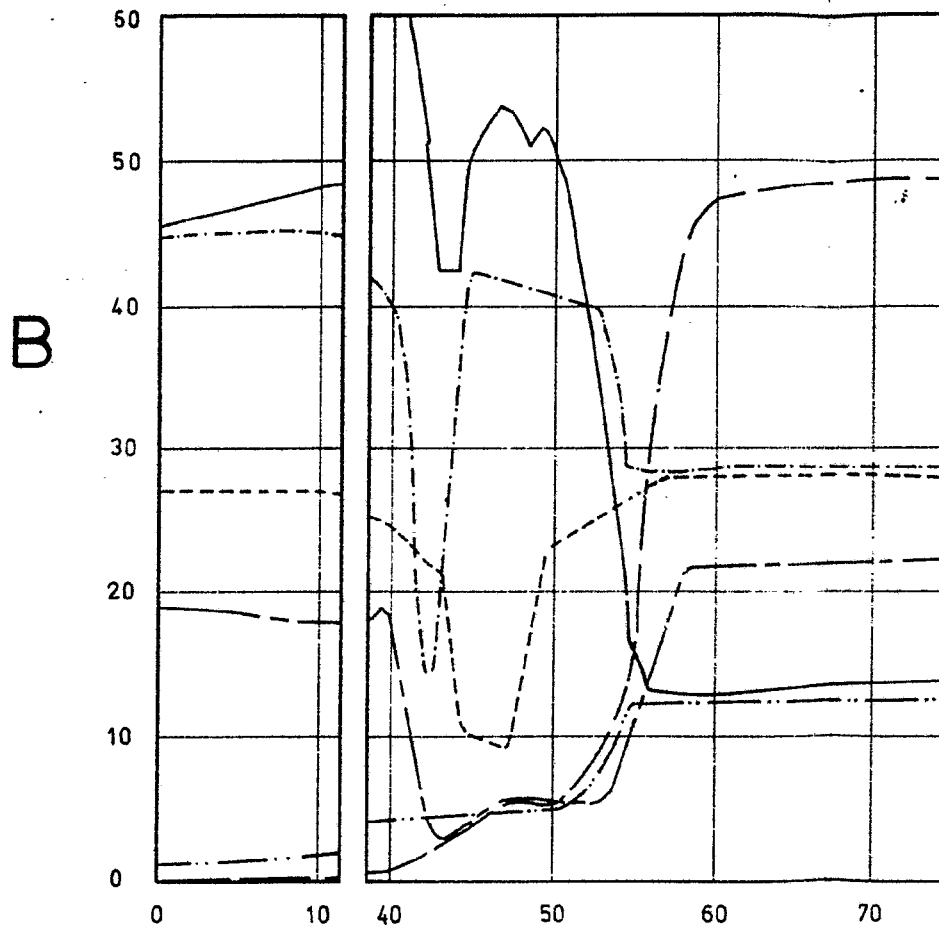
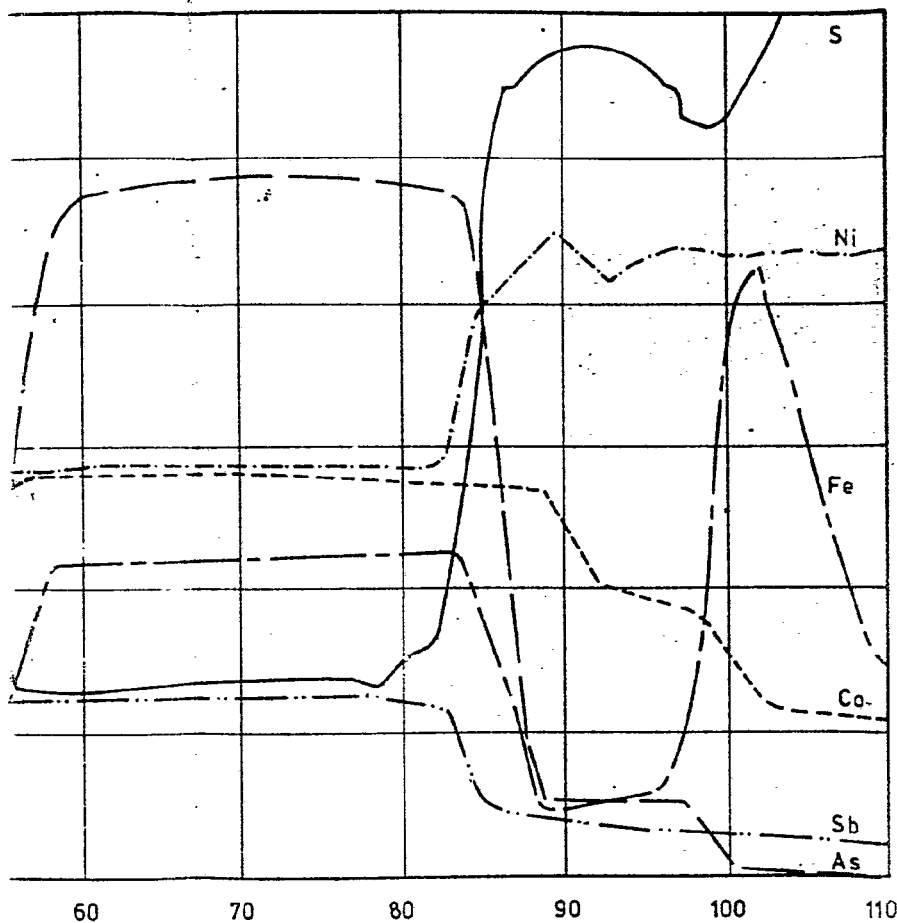


Fig. 11



A

Fig. 11

Barcelona, 19 de Junio de 1975

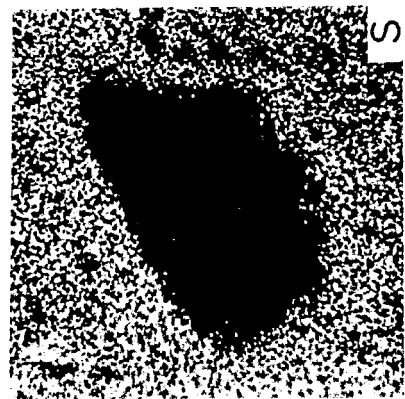
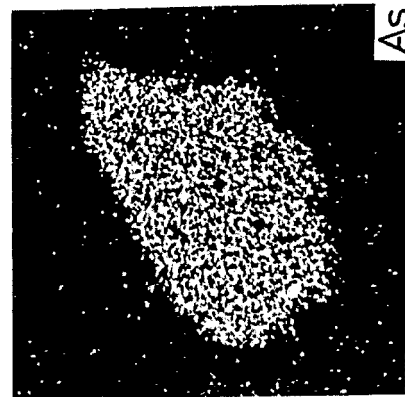
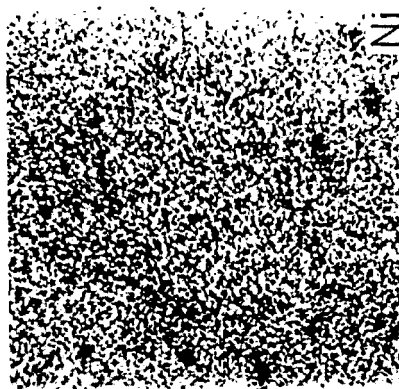
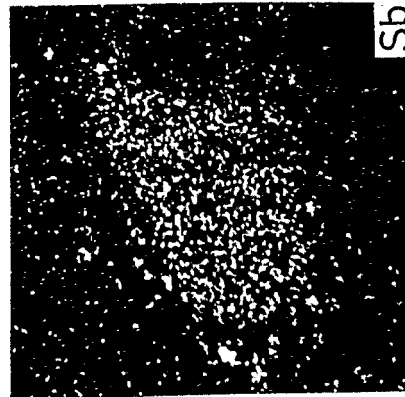
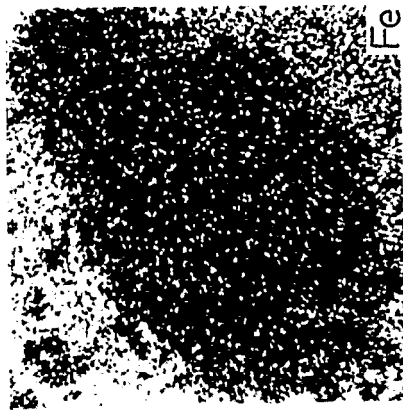


Fig. 12

Barcelona, 19 Junio 1975
MANUEL OY KAYAL
P. P. *[Signature]*

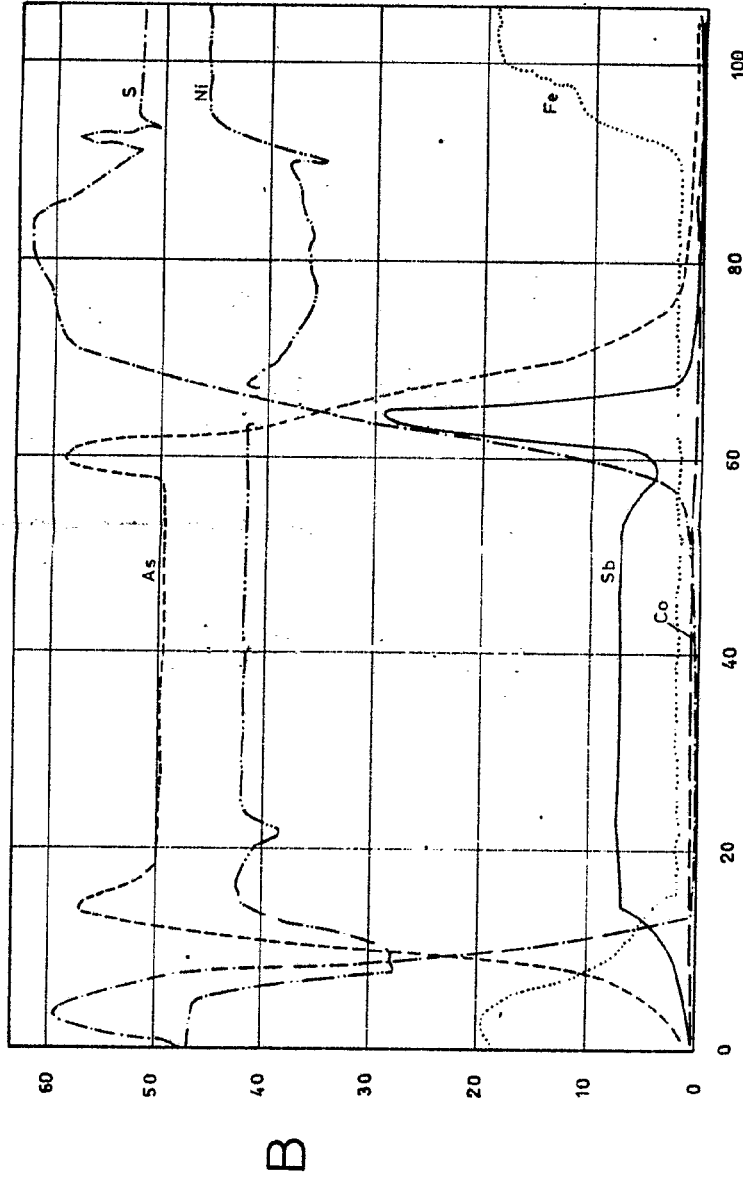


Fig. 13 A

Barcelona, 19 de Junio de 1975

B

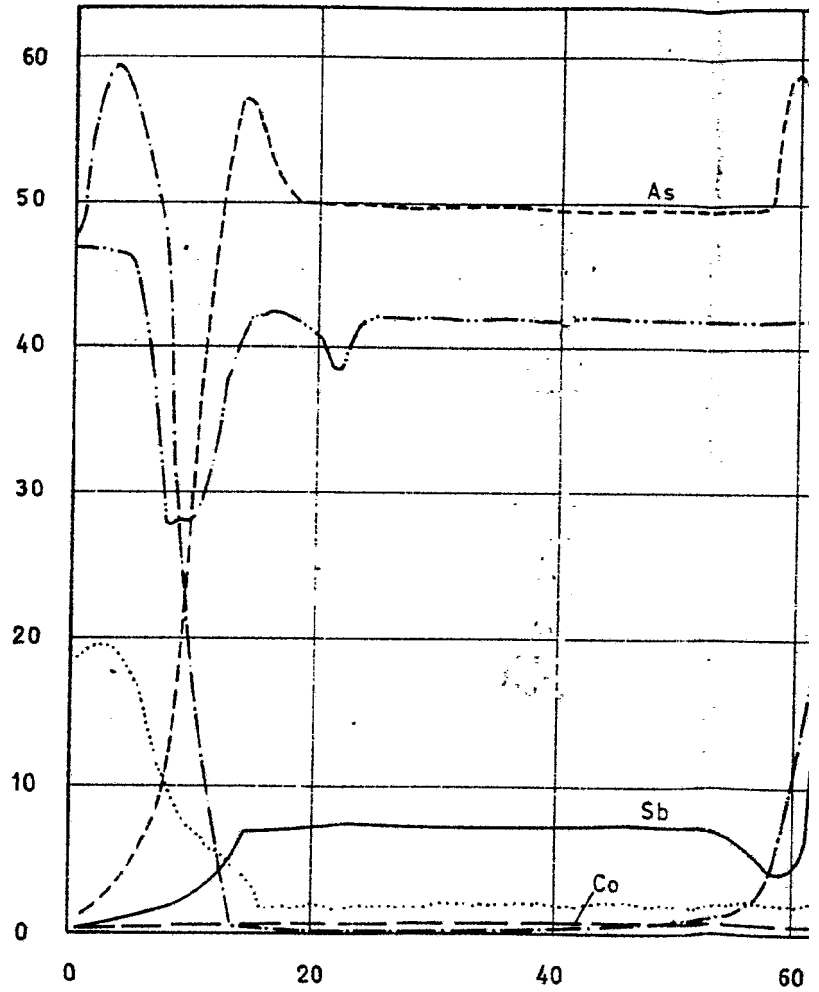


Fig. 13

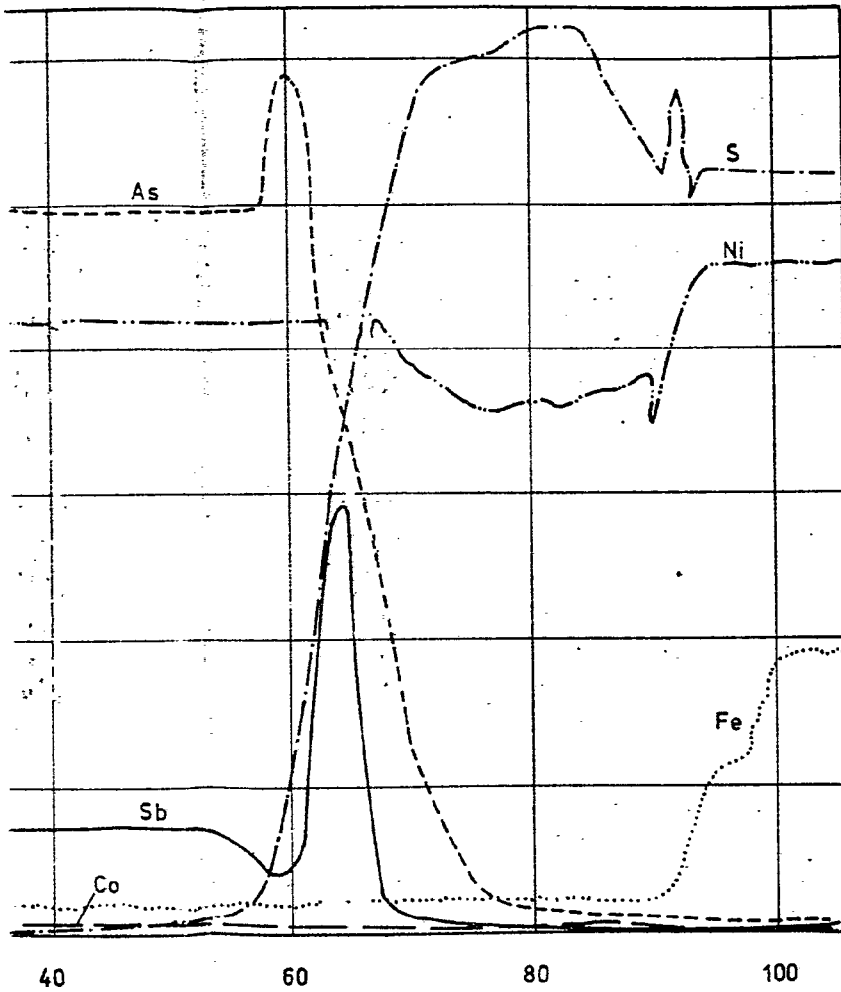


Fig. 13

A

Barcelona, 19 de Junio de 1975

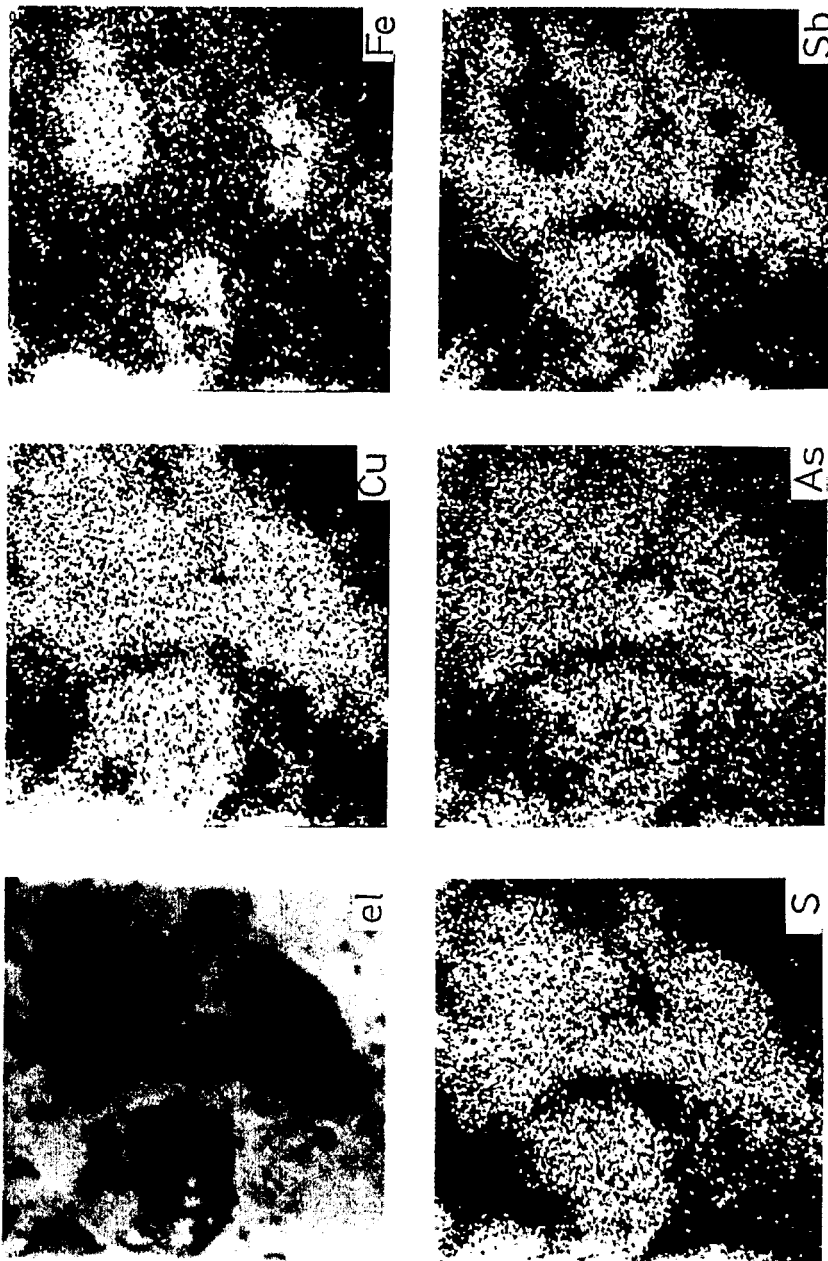


Fig. 14

Barcelona, 19 Junio 1975
MANUEL DE RAFAEL
P. P. *[Signature]*

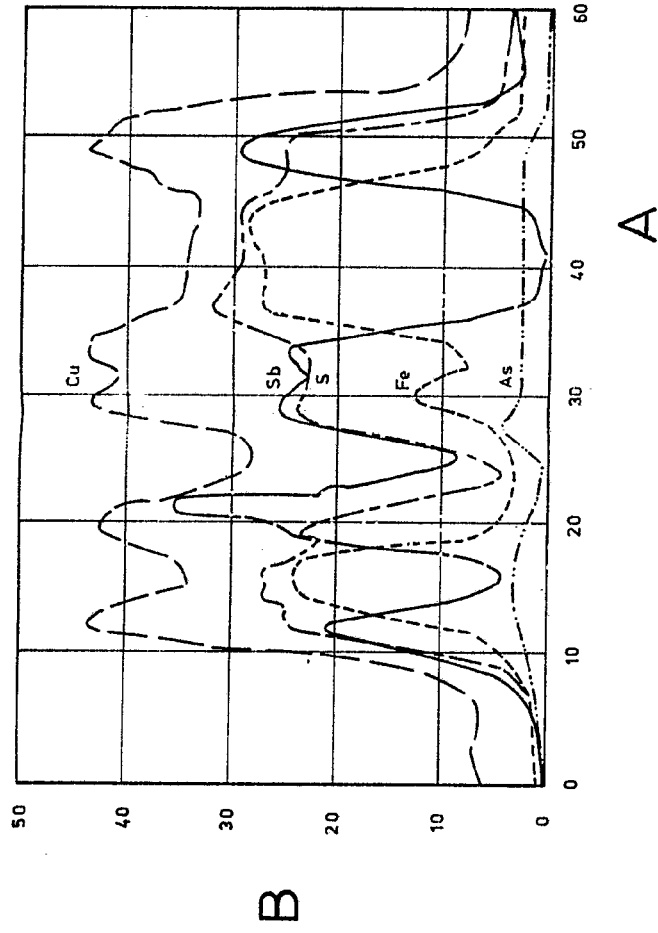


Fig. 15

Barcelona, 19 de Junio de 1975

B

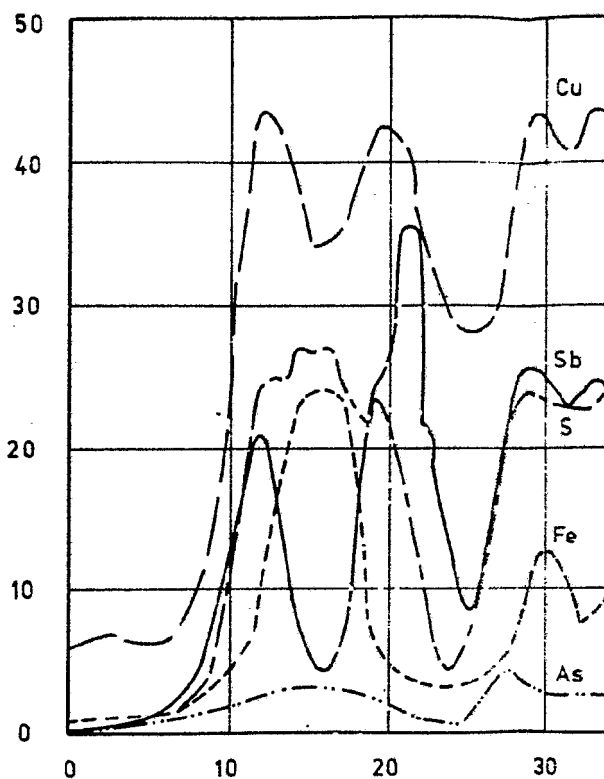
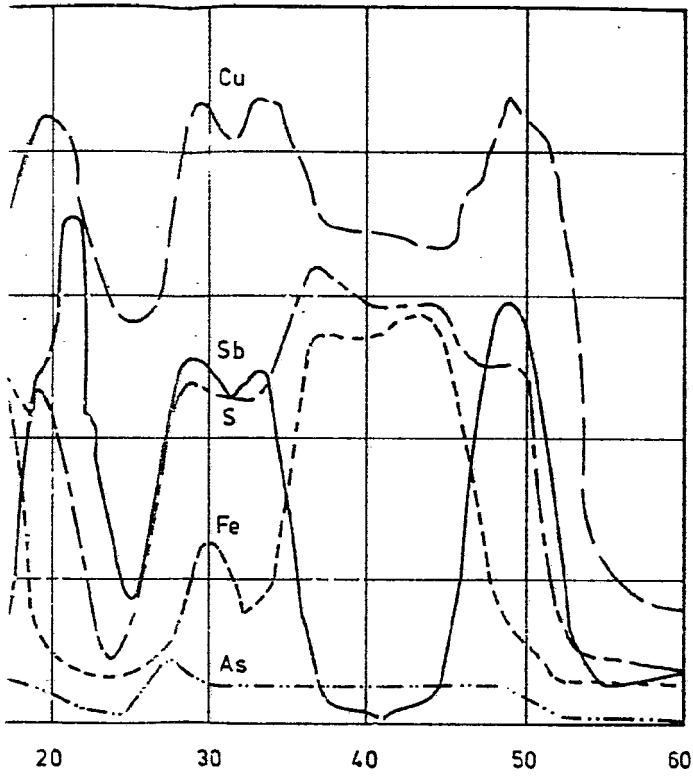


Fig. 15



A

Fig. 15

Barcelona, 19 de Junio de 1975

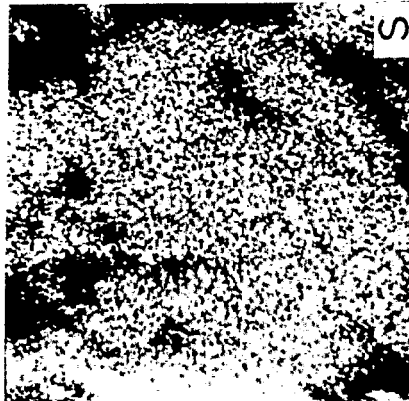
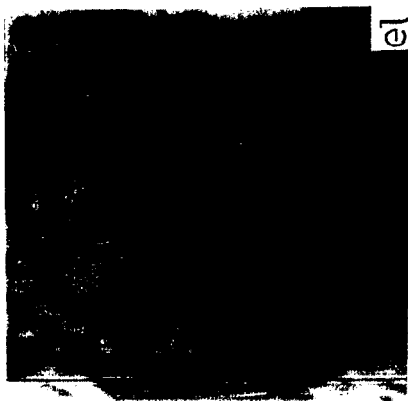
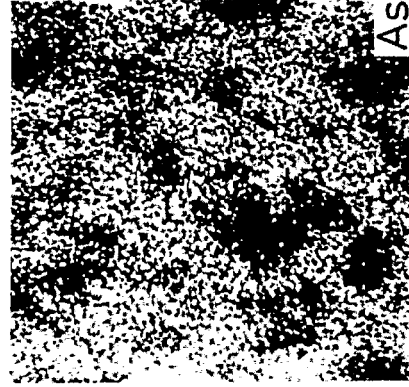
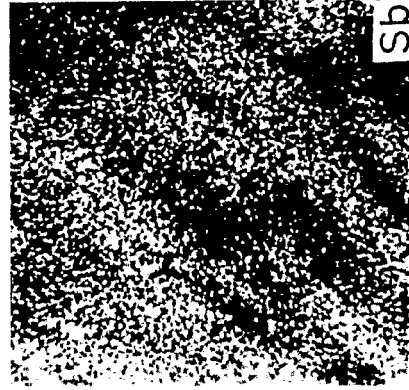
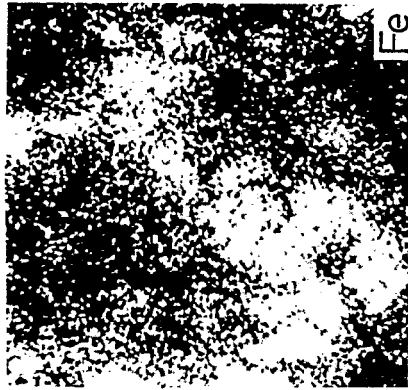
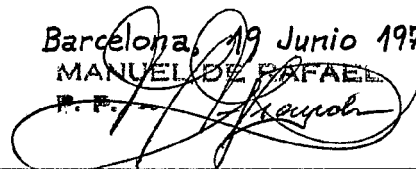
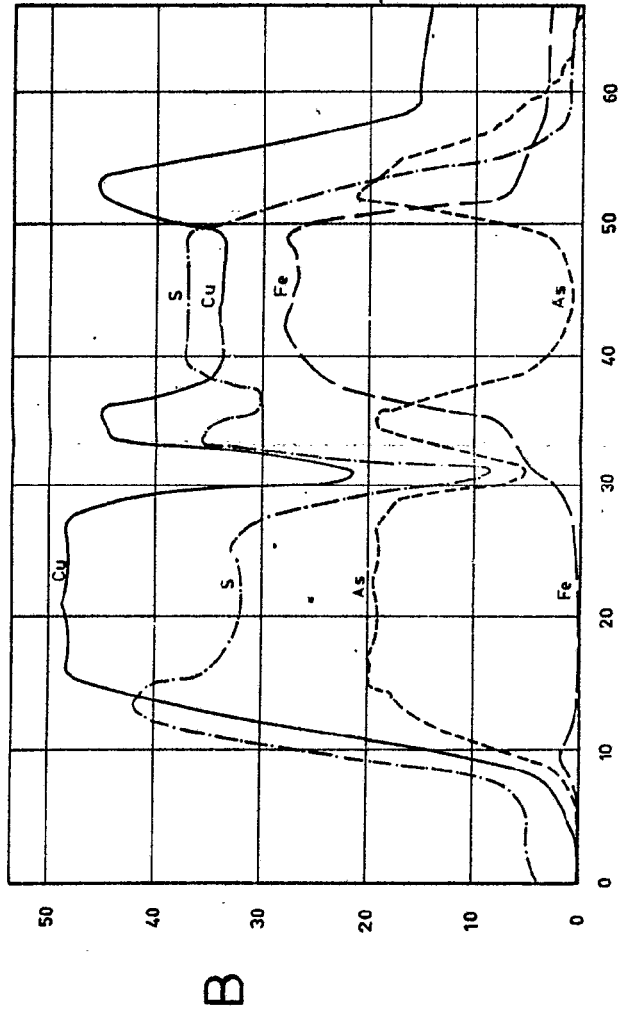


Fig. 16

Barcelona, 19 Junio 1975
MANUEL DE RAFAEL





A

Fig. 17

Barcelona, 19 de Junio de 1975

B

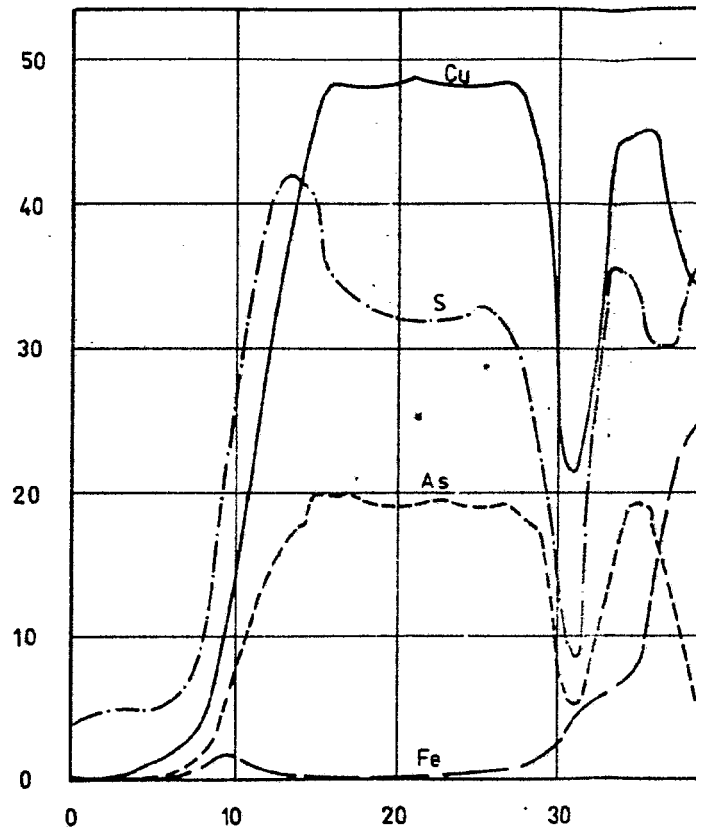
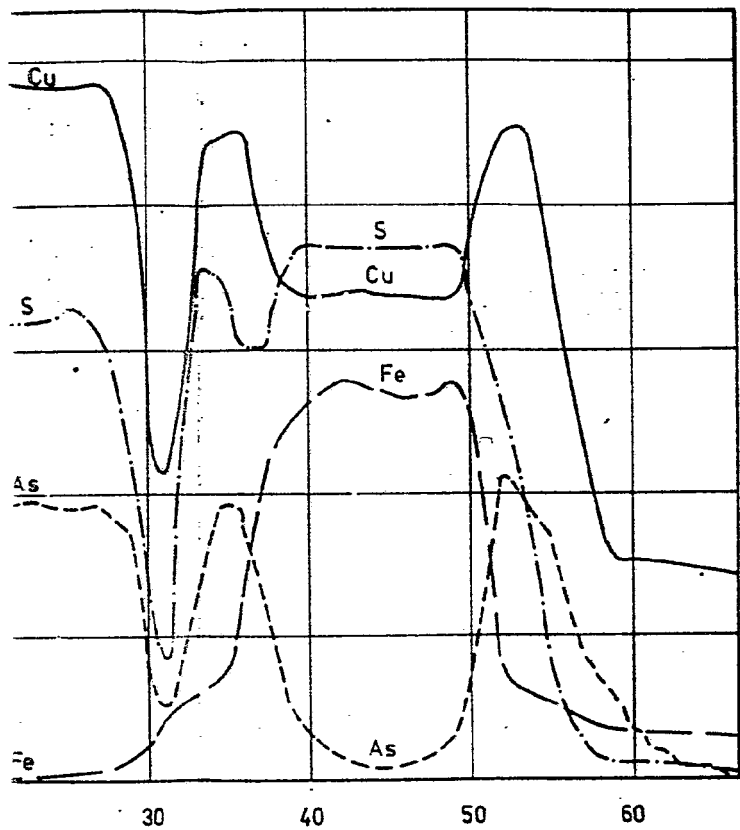


Fig. 17



A

Fig. 17

Barcelona, 19 de junio de 1975

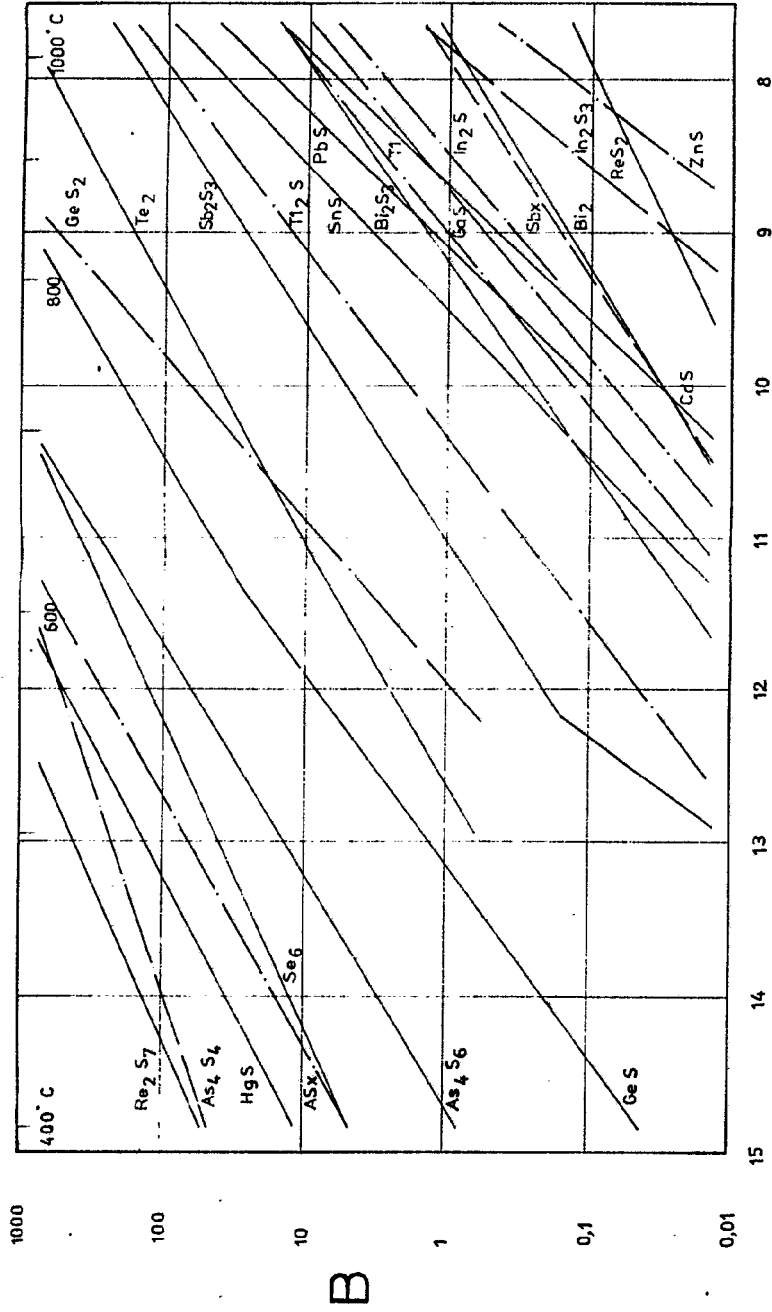


Fig. 18
A

Barcelona, 11 de Junio de 1975
[Signature]

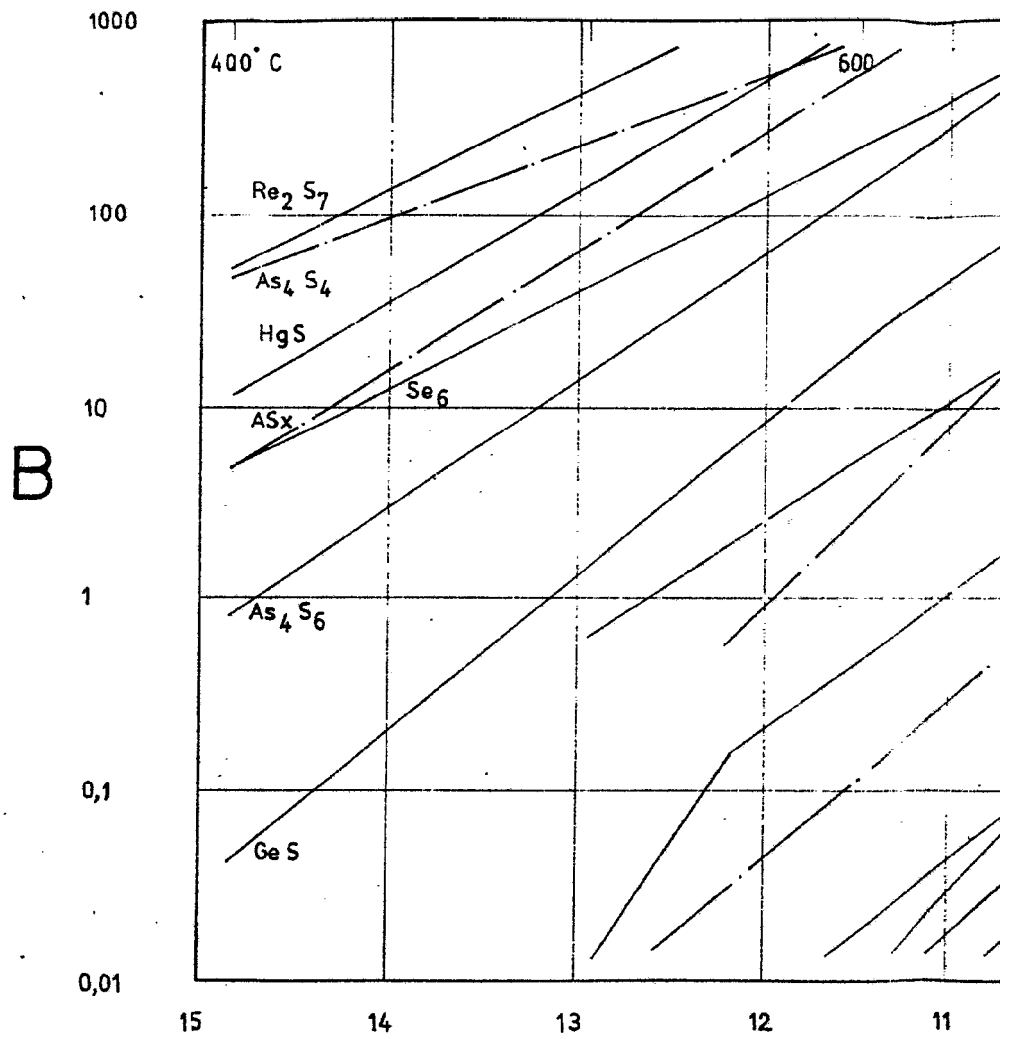


Fig. 18

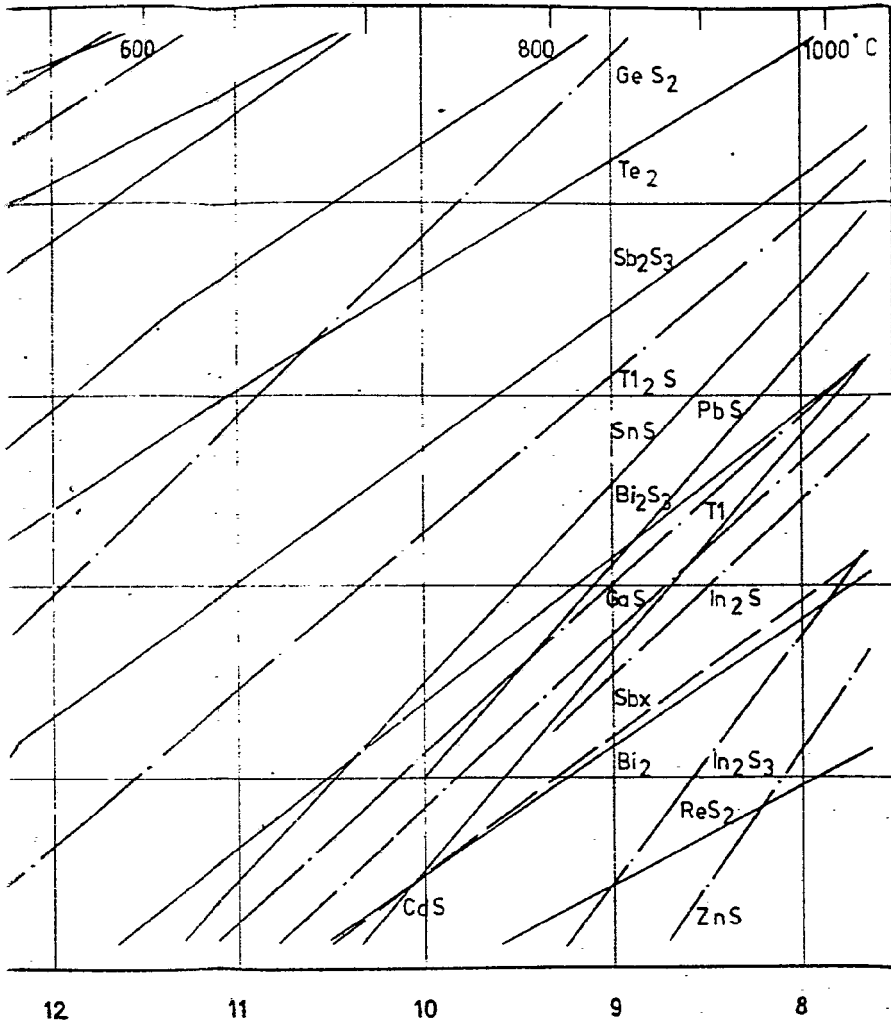


Fig. 18 A

Barcelona, 19 de Junio de 1975

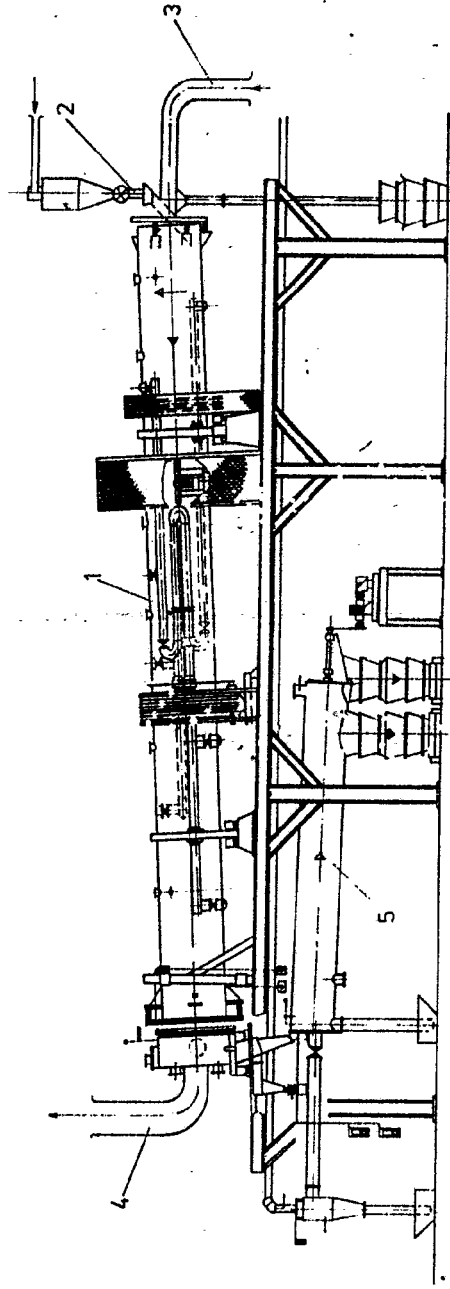


Fig. 19

Barcelona, 19 de Junio de 1975

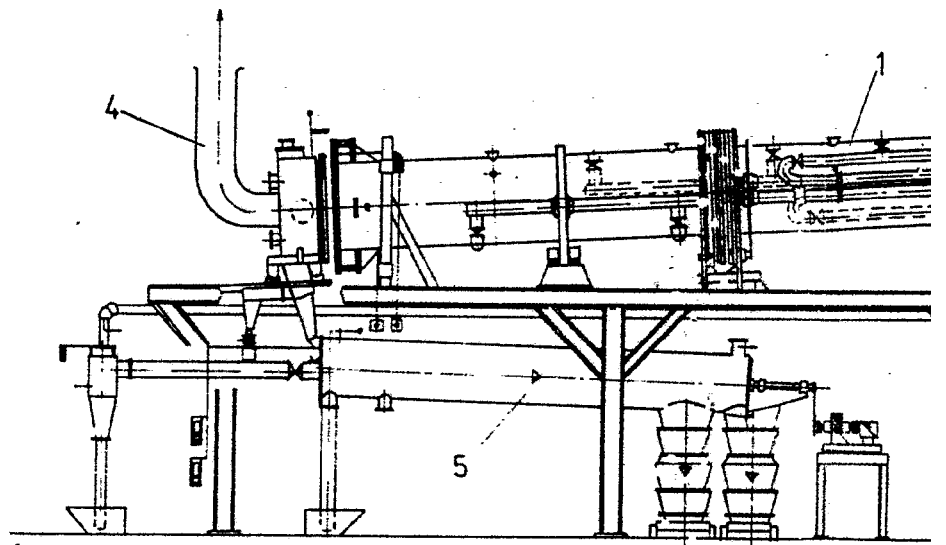


Fig. 19

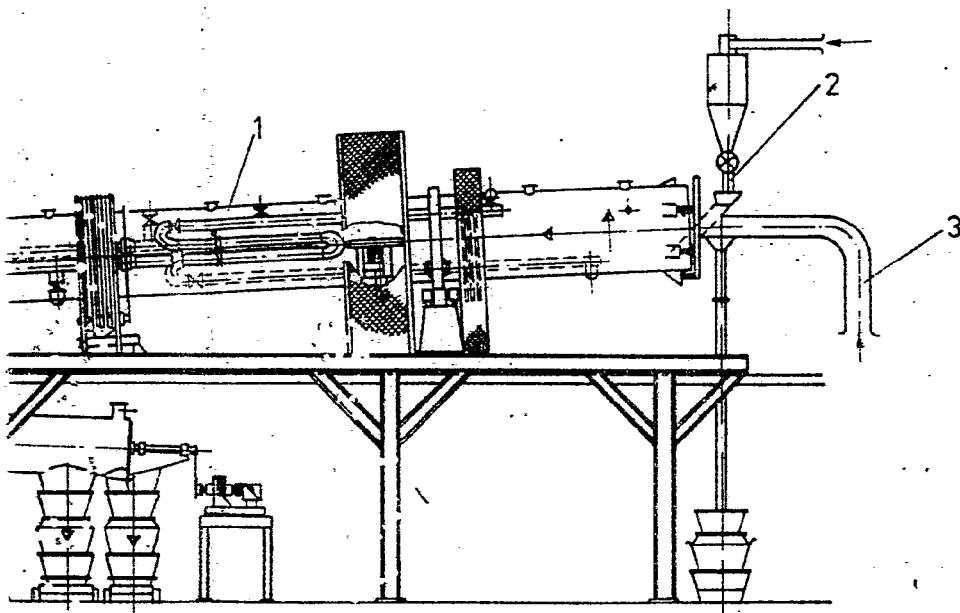


Fig. 19

Barcelona, 19 de Junio de 1975

J. F. Hernández