

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SEPT. 1971



CONFESSIONI
E SCANDALI

Título: Procedimiento para la extracción de cobalto y níquel a partir de minerales y concentrados de minerales.

Expediente No. 04-033866

Solicitante: **ALEXANDER BECKMAN**

MAURICIO PATIÑO BONNET, mayor de edad, vecino de esta ciudad, identificado como aparece al pie de mi firma, en mi calidad de apoderado del señor **ALEXANDER BECKMAN**, por medio del presente memorial me permito contestar en tiempo los requerimientos de claridad formulados por el señor Examinador mediante auto dictado por ese Despacho, notificado por fijación en lista de 15 de Febrero de 2008.

CLARIDAD DE LA SOLICITUD

El señor Examinador establece que la descripción de la presente solicitud adolece de claridad con base en los siguientes argumentos:

(a) *En varios apartes de la descripción, la misma presenta errores tipográficos que no permiten entender completamente el texto. Por ejemplo, en el folio 15 dice \pro, \enp, \pros, etc. EL solicitante deberá revisar su solicitud y corregir estos errores.*

Sobre este particular, atentamente me permito manifestar al Examinador que se ha revisado todo el texto de la descripción y se ha modificado en todos los apartes en los que aparecen las expresiones objetadas para señalar de manera correcta el significado de tales abreviaturas. Es así que dichas expresiones han sido modificadas por los términos correctos “procedimiento” y “en particular”.

(b) *Los bar no son unidad del Sistema Internacional de Unidades. Se deben reemplazar por las unidades que correspondan.*

Con respecto a esta objeción, me permito manifestar al señor Examinador que se ha revisado toda la descripción y las reivindicaciones, y se han modificado todas las unidades de presión “bar” para que queden expresadas en las correspondientes unidades del SI como Pascales (Pa), pero entre paréntesis se mantiene la unidad original.

135
128
2

De esta manera, me permito acompañar nuevo texto de la descripción y de las reivindicaciones en el cual se han realizado las modificaciones discutidas en los numerales (a) y (b). Adicionalmente, me permito resaltar al señor Examinador que las modificaciones realizadas solamente obedecen a superar las objeciones de claridad formuladas por el Señor Examinador, y de ninguna manera amplían el alcance de la invención.

En virtud de lo anterior, respetuosamente solicito al señor Examinador se sirva aceptar las modificaciones propuestas para superar las objeciones de claridad, y de esta manera continuar con el respectivo examen de patentabilidad de la presente invención.

ANEXOS

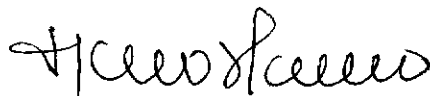
Me permito anexar:

- (i) Copia del recibo No. 08-14740 de Febrero 20 de 2008 de 2008, que acredita el pago de las modificaciones realizadas;
- (ii) Copia de las páginas 1 a 10 de la descripción y las reivindicaciones que reemplazan aquellas estudiadas, en las cuáles se han realizado las modificaciones expuestas anteriormente.
- (iii) Anexo sustitución de poder del Dr. LUIS PATIÑO LEYVA a favor del Dr. MAURICIO PATIÑO BONNET.

NOTIFICACIONES

Podré ser notificado en la secretaría de su despacho o en la Carrera 9 # 74-08, Oficina 305, en la ciudad de Bogotá D.C.

Atentamente,



MAURICIO PATIÑO BONNET
C.C. 11.342.699 de Zipaquirá
T.P. 73583 del C.S. de la J.

DME 170461
REF 55647

Procedimiento para la extracción de cobalto y níquel a partir de minerales y concentrados de minerales

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la extracción de cobalto y níquel a partir de minerales o concentrados de minerales arsenosulfurosos o sulfurosos.

Por lejos, la mayor parte de la producción de cobalto y níquel se obtiene a partir de minerales arsenosulfurosos o sulfurosos. Aquí, el cobalto y el níquel se presentan juntos o acompañados por otros minerales metálicos.

Entre los arsenosulfuros que contienen cobalto se pueden mencionar, sobre todo, la saflorita (CoAs_2), la eskuterudita (CoAs_3), la arsenopirita ($(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{AsS}$) y la cobaltina (CoAsS). Entre los sulfuros se puede mencionar, sobre todo, la lineita (Co_3S_4).

Entre los arsenosulfuros se pueden mencionar, sobre todo, la ramelsbergita ((NiAs_2)), la arsenopirita (FeAsS), la gersdorffita (NiAsS) y la níquelita (NiAs). Entre los sulfuros se pueden mencionar, sobre todo, la pentlandita ($(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$), la millerita (NiS) y la bravoita ($(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$).

El mineral más ampliamente difundido entre los de cobalto es la cobaltina y entre los de níquel la pentlandita. A raíz de ello, los mismos poseen la mayor importancia científica y económica en el desarrollo de nuevos procedimientos de extracción.

Ambos minerales se destacan, además, porque contienen regularmente, depositados o disueltos, oro y platino

137 A
157

metálicos, otros metales raros, así como tierras raras.

Los minerales de cobalto arsenosulfurosos y/o sulfurosos son extraídos de minerales usualmente molidos y concentrados mediante un procedimiento de flotación para obtener un concentrado de minerales, donde es separada, en particular, una parte considerable de los silicatos contenidos en el material molido.

El procesamiento de los minerales o de los concentrados de minerales se lleva a cabo, convencionalmente, mediante la calcinación de los minerales, donde los sulfuros son oxidados a alta temperatura a SO_2 , quedando un residuo de óxidos metálicos. Los minerales obtenidos de esta manera pueden ser reducidos entonces mediante el agregado de carbono, siendo opcionalmente purificados los metales individuales mediante procedimientos especiales.

En la actualidad, junto a los conocidos procedimientos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos hay varios procedimientos para separar cobalto, níquel y otros metales de los minerales o concentrados de minerales arsenosulfurosos o sulfurosos.

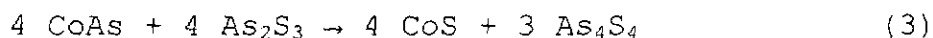
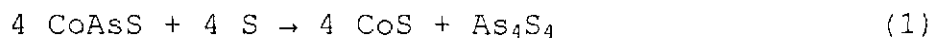
La expresión "lixiviación" comprende tanto la lixiviación química por medio de Fe^{III} como también la lixiviación biológica (Bio-Leaching) mediante microorganismos que pueden utilizar el azufre como fuente energética. Hasta ahora, especialmente al emplear minerales que contienen hierro y cobre, una lixiviación es posible solo en forma incompleta.

El objetivo de la invención es dar a conocer un procedimiento mejorado para la extracción de cobalto, níquel y otros metales a partir de minerales y concentrados de minerales arsenosulfurosos y/o sulfurosos.

Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento en el cual

- se hace reaccionar el mineral y/o concentrado de mineral arsenosulfuroso y/o sulfuroso de cobalto y/o de níquel con azufre o compuestos azufrados de arsénico para obtener un producto de la reacción, y
- se lixivian metales solubles y tierras raras del producto de reacción.

Esta reacción está representada por las siguientes ecuaciones:

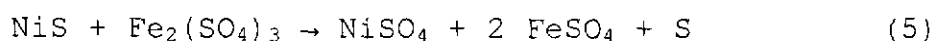
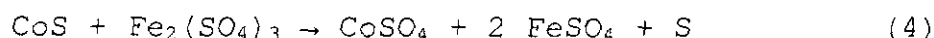


Se comprobó que la cobaltina, con una conducción adecuada del proceso, se puede convertir en forma casi completa en CoS y rejalgar (sulfuro de arsénico rojo). Por el contrario, la pentlandita se puede convertir casi completamente en NiS y pirita. En esta reacción se forma, a partir de un grano de cobaltina del material molido, un grano constituido preponderantemente por un núcleo de rejalgar y una camisa de CoS. Contrariamente a la cobaltina, a partir de sulfuro de cobalto se puede lixiviar sin dificultades, mediante procesos de oxidación convencionales, cobalto, así

como otros metales enriquecidos en el mismo. En el caso del níquel se forma asimismo, a partir de un grano de pentlandita del material molido, un grano con un núcleo de pirita y una camisa de NiS. El mismo puede ser lixiviado sin dificultades utilizando procesos de lixiviado convencionales. Particularmente adecuado es el azufre en estado de agregación líquido. De acuerdo a la temperatura, el azufre es líquido y amarillo o viscoso y rojo oscuro/pardo. En la fase líquida se presentan transformaciones entre azufre λ , π y μ . Las distintas formas conducen a una disminución del punto de solidificación. Por ello, el azufre es en general líquido en el rango de 111 °C - 444 °C, donde el punto de ebullición es función de la presión. Por ello se emplea con preferencia este rango de temperaturas, donde es menos conveniente el rango de aproximadamente 187 °C, dado que allí el azufre posee una viscosidad particularmente elevada, la que disminuye nuevamente a mayores temperaturas. Se prefieren, por un lado, temperaturas de 111 °C - 159 °C o, alternativamente, de 350 °C - 444 °C. Por supuesto que más convenientes son las temperaturas bajas como consecuencia del menor aporte energético a incorporar, en tanto que las temperaturas mayores aceleran el proceso.

Estas reacciones son exotérmicas, de manera de requerir un aporte energético comparativamente más reducido para la reacción.

Un posible proceso para la extracción de cobalto o níquel se describe mediante las siguientes reacciones

140 x
1210

El sulfato de cobalto o de níquel producido, al igual que el sulfato de hierro, son solubles en ácidos, por lo que se solubilizan sucesivamente, pudiendo ser separados entre sí y de la solución con una conducción adecuada del proceso.

En el material molido queda como residuo una mezcla de metales preciosos, otros metales y tierras raras, en particular, oro, plata, platino, metales de platino y zinc. lo que se deposita como residuo en el fondo del tanque en el cual se desarrolla el proceso de lixiviación.

Mediante el nuevo procedimiento de biolixiviación, el cobalto y el níquel puede ser extraído en forma particularmente amigable con el medio ambiente y con una formación comparativamente reducida de ácido sulfúrico. En tal procedimiento, el sulfuro de cobalto es oxidado en presencia de bacterias especiales de acuerdo con las reacciones



o



separado en solución acuosa y sometido a electrólisis.

La reacción de los minerales o concentrados de minerales se debería llevar a cabo, con preferencia, en atmósfera inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón.

Como rango de temperatura preferido para la reac-

141⁸
~~141~~

ción se ha comprobado el de 50 °C a 550 °C, en particular, entre 350 °C y 450 °C puede proceder comparativamente rápido. La duración de la reacción es función del tamaño de los granos y de la temperatura, pudiendo ser optimizada por un especialista por medio de ensayos sencillos.

El proceso de reacción de los minerales o concentrados de minerales puede ser apoyado con una irradiación de microondas. Dado que los granos de material molido individuales son calentados en igual medida tanto interior como exteriormente debido a las microondas, se pueden acelerar los procesos de difusión que se llevan a cabo durante la reacción. El procedimiento se puede acelerar mediante este mejoramiento de la cinética de la reacción.

De acuerdo con la temperatura de la reacción y, en casos dados, la intensidad de la irradiación de microondas, la reacción se puede llevar a cabo en un tiempo de 0,5 h a 10 h, en particular, de 2 h a 5 h.

El azufre debe ser agregado a la cobaltina en forma estequiométrica. Esto significa que se debe realizar usualmente un análisis antes de la reacción, a los fines de determinar las cantidades de azufre que son requeridas para acceder, en función del mineral incorporado, a la reacción de acuerdo con la fórmula (1), (2), (3) o similares. Se debe evitar un exceso de azufre, dado que el mismo, al enfriarse, produce usualmente una masa pegajosa. En este caso, estequiométricamente significa que, referido al contenido de metales del mineral o de los concentrados de mine-

ral, prácticamente no debe quedar azufre libre luego de la reacción.

El azufre puede ser agregado al material molido en estado sólido, con lo que la reacción del mineral o de los concentrados de mineral puede ser llevada a cabo a temperatura ambiente y con una sobrepresión de hasta $1 \cdot 10^6$ Pa (10 bar). A los fines de impedir que se evapore demasiado azufre a la temperatura de reacción puede ser conveniente que la misma proceda en una atmósfera saturada de vapor de azufre.

Por otro lado, la reacción también puede proceder, sin agregado de azufre sólido y a presión reducida, en una atmósfera que contiene azufre gaseoso.

También es posible la reacción con el agregado de plasma de azufre.

También es posible la reacción de azufre líquido con mineral o concentrado de mineral previamente calentado, dado que esto acelera fuertemente la reacción y disminuye la formación de subproductos.

El proceso puede ser llevado a cabo en un horno túnel con tres cámaras. El horno túnel con tres cámaras presenta una primera y una tercera cámara que actúan a modo de esclusas para la segunda cámara. La segunda cámara del horno está provista de espirales calefactoras eléctricas y presenta una entrada para nitrógeno o argón, los que son empleados como gases de lavado. Además, la segunda cámara puede estar dotada de ventanas de cuarzo fundido, a los fi-

nes de introducir microondas.

Experimentos han mostrado que la reacción se optimiza, en particular, mediante la irradiación de una mezcla de material molido y azufre con microondas que poseen una densidad energética específica de 8 kWh/t - 35 kWh/t con respecto a la cantidad de material molido. Se pueden utilizar microondas tanto de 815 MHz como también de 2,45 MHz.

La reacción también puede proceder en un reactor de lecho fluido.

Sorprendentemente, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden obtener productos escurribles, es decir, el azufre agregado no conduce a una aglutinación de los productos de reacción, sino que es requerido para la reacción. Las aglutinaciones eventualmente producidas se pueden quebrar fácilmente. Como consecuencia de la porosidad generada, el producto presenta, también condicionado por la reacción exotérmica, una ampliación de a lo menos 50 veces su superficie con respecto al material de partida. Esto permite un ataque significativamente más fuerte de los medios de lixiviación biológicos o químicos.

149 "

REIVINDICACIONES

1- Procedimiento para la extracción de metales a partir de minerales o concentrados de minerales de cobalto y/o níquel arsenosulfurosos o sulfurosos, en el que

- se hace reaccionar el mineral y/o concentrado de mineral arsenosulfuroso y/o sulfuroso de cobalto y/o de níquel con azufre o compuestos azufrados de arsénico para obtener un producto de la reacción, y
- se lixivian metales solubles y tierras raras del producto de reacción.

2- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lixivia arsénico del producto de la reacción y se separan los metales y tierras raras depositadas en el producto de la reacción, en particular, oro, plata, platino, metales de platino, níquel, cobalto y zinc.

3- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque los metales son lixiviados del producto de la reacción utilizando un proceso de biolixiviado.

4- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte.

5- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la reacción procede se lleva a cabo a una temperatura que se encuentra entre 50 °C y 550 °C, en particular, entre 350 °C y 450 °C.

145 12
~~145~~

6- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la reacción es apoyada por irradiación de microondas.

7- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la reacción procede durante un tiempo de 0,5 h a 10 h, en particular, de 2 h a 5 h.

8- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se agrega azufre.

9- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el azufre se agrega en estado sólido y la reacción se lleva a cabo a una presión de $1 \cdot 10^5$ Pa (1 bar) a $1 \cdot 10^6$ Pa (10 bar).

10- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque la reacción procede en una atmósfera saturada de vapor de azufre.

11- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el azufre se agrega en estado gaseoso y la reacción se lleva a cabo a presión reducida.

12- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo con un plasma de suero.¹⁷

L. o Ver folio 142
plasma de azufre?

149-147

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE SIGNOS DISTINTIVOS

E. S. D.

Re: SOLICITUD DE PATENTE

Exp. 04-033866

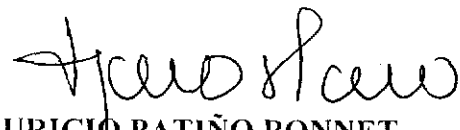
Solicitante: ALEXANDER BECKMAN.

Yo, **LUIS PATIÑO LEYVA**, mayor de edad, domiciliado en Bogotá D.C., portador de la tarjeta profesional No. 2698, atentamente manifiesto a usted, que sustituyo el poder que me ha sido conferido, en la persona del doctor **MAURICIO PATIÑO BONNET**, domiciliado en Bogotá D.C., portador de la tarjeta profesional No. 73583, con las mismas facultades con que me fue otorgado para este caso.

Señor Superintendente,


LUIS PATIÑO LEYVA
C.C. No. 2.930.616 de Bogotá
T.P. No. 2698

Acepto la sustitución,


MAURICIO PATIÑO BONNET
C.C. No. 11.342.699 de Zipaquirá
T.P. No. 73583

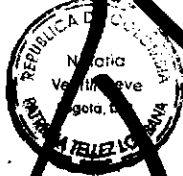
PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante mí
PATRICIA TELLEZ LOMBANA, Notaria Veintinueve
del Circuito de Bayamón por

Luis Patiño

Le yva

quien se identificó con su cédula de ciuda-
danía No. 2930610 BE
y tarjeta profesional No.



Notaria

108 OCT. 2007

PATRICIA TELLEZ LOMBANA

Luis Patiño

148
1402

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D. C., 28 de mayo de 2008

Doctor
MAURICIO PATIÑO BONNET
Representante **ALEXANDER BECKMANN**

ASUNTO	Radicación	04-33866
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio	- 7362
	Folios	009

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐

Vía Nacional ☐

Vía PCT (fase nacional) ☒ Cap. I ☐ Cap. II ☒

No. Sol. Internacional **PCT/DE02/03394**
Fecha de Presentación Internal. 14 de septiembre de 2002

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

1.1. Descripción: Folios: 14 a 22 tal como se radicó inicialmente
Folios 136 a 143 tal como se modificó el 12 de febrero de 2008

1.2. Reivindicaciones: Folios 23 a 25 tal como se radicó inicialmente
Folios 55 a 56 modificación fase Internacional
Folios 144 a 145 tal como se modificó el 13 de abril de 2008

1.3. Prioridad:
1.3.1. Fecha 14 de septiembre de 2001
País Alemania
Número 10145419.8
1.3.2. Fecha 12 de enero de 2002
País Oficina Europea de Patentes
Número 02000758.9

149

2. Modificaciones (artículo 34 D.486 y art. 22 Tratado PCT)

Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante toda vez que no amplían el objeto inicial de la solicitud.

3. Objeto de la invención

- Título de la solicitud (folio 1) Procedimiento para la extracción de cobalto y níquel a partir de minerales y concentrados de minerales
- Las reivindicaciones 1 a 12 de la solicitud en estudio se refieren a un procedimiento para la extracción de metales a partir de minerales o concentrados de minerales de cobalto y/o níquel arsenosulfurosos o sulfurosos, en el que se hace reaccionar el mineral y/o concentrado de mineral arsenosulfuroso y/o sulfuroso de cobalto y/o de níquel con azufre o compuestos azufrados de arsénico para obtener un producto de la reacción que contiene CoS y/o NiS, y se lixivian metales solubles y tierras raras del producto de reacción.
- El anterior producto procedimiento busca mejores formas de obtener cobalto y níquel
- La Clasificación Internacional de Patentes (IPC) para esta solicitud es C22B1/00.

4. De la solicitud de Patente (según el caso)

4.1. Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

El capítulo reivindicatorio de la solicitud en estudio presenta los siguientes defectos:

- La reivindicación 12 refiere el uso de “plasma de suero”, expresión incomprensible técnicamente y sin sustento en la descripción. Debe estarse refiriendo a “plasma de azufre” referida en la descripción en el folio 142. El solicitante deberá aclarar la mencionada expresión o corregirla.

Por lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de definición, claridad, concisión o sustento por la descripción de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486 y/o art.22 Tratado PCT.

5. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el estado de la técnica es 14 de septiembre de 2001
- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos más relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación*
D1	US2002/0157504 equivalente a WO0144524	Sulfidization of sulfide ores for hydrometallurgical extraction of copper and other metals	21.06.2001

6. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

La presente solicitud pretende que se le proteja un procedimiento para la extracción de metales a partir de minerales o concentrados de minerales de cobalto y/o níquel arsenosulfurosos o sulfurosos, en el que

- se hace reaccionar el mineral y/o concentrado de mineral arsenosulfuroso y/o sulfuroso de cobalto y/o de níquel con azufre o compuestos azufrados de arsénico para obtener un producto de la reacción que contiene CoS y/o NiS, y
- se lixivian metales solubles y tierras raras del producto de reacción.

El documento referido como anterioridad, muestra un procedimiento para la extracción de metales que tiene los siguientes pasos:

- Los minerales se hacen reaccionar con azufre o compuestos de azufre
- Se extraen los minerales, especialmente por lixiviación, y dentro de los cuales se encuentran níquel y cobalto.

Obsérvese la enorme coincidencia que existe entre ambos procesos. No podría decirse que la presente solicitud posea los requisitos para que se le conceda el privilegio solicitado.

7. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

Nº	Documento Nº	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US2002/0157504 equivalente a WO0144524	1 - 12	Novedad
			Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de SESENTA días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente. Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha

20 JUN 2002

CONCEPTO TÉCNICO No.	EXAMINADOR TÉCNICO Código No. 202003
1439	



US 2002/0157504A1

(19) United States

(12) Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2002/0157504 A1
Beckmann (43) Pub. Date: Oct. 31, 2002(54) SULFIDIZATION OF SULFIDE ORES FOR
HYDROMETALLURGICAL EXTRACTION
OF COPPER AND OTHER METALS

(30) Foreign Application Priority Data

Dec. 14, 1999 (DE) 199 60 132.1

Publication Classification

(51) Int. Cl.⁷ C22B 15/00

(52) U.S. Cl. 75/10.13; 75/638

ABSTRACT

The invention relates to a method for the extraction of metals from copper sulphide and/or copper iron sulphide ores with microbiological- and chemical-type leaching steps for dissolution of the metals, which comprises the following steps:
1) In a conversion step, prior to the leaching steps, the ores are converted to covellite, pyrites and admixed sulphides by the addition of sulphur, and 2) copper and other metals, noble metals and rare earths contained in the reaction product are extracted.

Correspondence Address:
JACOBSON HOLMAN PLLC
400 SEVENTH STREET N.W.
SUITE 600
WASHINGTON, DC 20004 (US)

(21) Appl. No.: 09/926,120

(22) PCT Filed: Dec. 14, 2000

(86) PCT No.: PCT/DE00/04447

US 2002/0157504 A1

Oct. 31, 2002

SULFIDIZATION OF SULFIDE ORES FOR
HYDROMETALLURGICAL EXTRACTION OF
COPPER AND OTHER METALS

[0001] The present invention relates to a process for extracting metals from a copper-sulfidic and/or copper/iron-sulfidic ore or ore concentrate.

[0002] By far the biggest part of the world's copper production (about 90%) is extracted from copper sulfide minerals. Among the copper sulfide minerals, there may be mentioned, above all, chalcopyrite (CuFeS_2), bornite (Cu_5FeS_4), cubanite (CuFeS_2), chalcocite (Cu_2S), digenite (Cu_9S_8), covellite (CuS), enargite (Cu_3AsS_4), tetramite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{S}_{13}$) and tetrahedrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$).

[0003] Among the copper sulfide minerals, chalcopyrite is the most widespread mineral; therefore, it is of the greatest scientific and economic importance in the development of new extraction methods.

[0004] In addition, chalcopyrite is characterized by always containing deposited gold, platinum metals and other rare metals as well as rare earths.

[0005] The copper sulfide minerals are extracted from ores, which are usually milled and concentrated by a flotation process to yield an ore concentrate, whereby a substantial part of the silicates contained in the ground stock, in particular, is separated off.

[0006] Today, in addition to the known pyrometallurgical and hydrometallurgical processes, there are various approaches to leaching copper and other metals occurring in the copper sulfide minerals from the ores or ore concentrates using bioleaching processes. This involves the problem that only about 20% of the copper contained in chalcopyrite can be leached out using the known processes because passivation of the chalcopyrite occurs.

[0007] Although a large number of attempts to avoid the passivation of chalcopyrite have been successfully performed on a laboratory scale, an utilisable process technology for metal extraction could be derived therefrom to date.

[0008] Thus, it has been the object of the invention to provide an improved process for extracting copper and other metals from chalcopyrite.

[0009] This object is achieved by a process in which

[0010] 1. chalcopyrite is converted to covellite and pyrite by the addition of sulfur in an open process; and

[0011] 2. copper and other soluble metals enriched in the covellite, pyrite and accompanying sulfides are leached out.

[0012] This conversion is represented by the following equation:



[0013] It has been found that chalcopyrite can be converted to covellite and pyrite almost completely when the process is appropriately conducted. In this conversion, a chalcopyrite grain from the ground stock yields a grain having a core of pyrite and a shell of covellite. In contrast to chalcopyrite, from covellite, copper and the remaining metals enriched therein can be leached out with no problems

using conventional leaching methods, because passivation problems do not exist in this case.

[0014] This reaction is exothermic so that a comparatively low expenditure of energy is necessary for the conversion.

[0015] A possible process for extracting copper from covellite is described by the following equation:



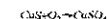
[0016] The copper sulfate produced, like the iron sulfate, is soluble in acid. Thus, iron and copper are solubilized and can be separated from the solution.

[0017] Also, the iron can be oxidized and leached out from the pyrite.

[0018] What remains is a mixture of precious and other metals and rare earths contained in the ground stock, especially of gold, silver, platinum and platinum metals, cobalt, nickel and zinc, which will deposit as a residue on the bottom of the tank in which the leaching process is performed.

[0019] With novel bioleaching processes, the copper can be leached out in a particularly environment-friendly manner and with a relatively low production of sulfuric acid.

[0020] In this process, the covellite is oxidized in accordance with



[0021] in the presence of special bacteria and separated in an aqueous solution.

[0022] The conversion of chalcopyrite should preferably proceed in an inert atmosphere, for example, under nitrogen, sulfur dioxide or argon.

[0023] A range of between room temperature and 501° C. has been established as a preferred temperature range for the conversion. Especially at 410° C., the conversion can proceed at a relatively high rate.

[0024] The conversion process of chalcopyrite to covellite can be promoted by microwave irradiation. Since the microwaves heat up the individual grains of the ground stock in both inner and outer portions thereof, the diffusion processes proceeding in the conversion during the formation of the pyrite core and the shell of covellite can be accelerated thereby. By this improvement of reaction kinetics, the open process can be accelerated, and the economic efficiency of the process can be thus increased.

[0025] Depending on the reaction temperature and the degree of any microwave irradiation, the conversion can proceed for a period of from 0.5 h to 3 h, especially 2 h. While a conversion of 80% can be achieved in 30 minutes with no problems, the chalcopyrite is almost completely converted after 3 h.

[0026] The sulfur should be added to the chalcopyrite in stoichiometric amounts.

[0027] The sulfur can be added to the ground stock in a solid form, in which case the conversion of the chalcopyrite can be effected under ambient pressure, but should preferably be performed under a pressure above atmospheric of up to 10 bar. To avoid that too much sulfur evaporates at

151

151

temperatures for conversion, it may be advantageous for the conversion to proceed in an atmosphere saturated with sulfur vapor.

[0028] On the other hand, the conversion may also be effected without the addition of solid sulfur in an atmosphere containing gaseous sulfur under reduced pressure.

[0029] Conversion with the addition of a sulfur plasma is also possible.

[0030] The process can be realized in a three-chamber tunnel furnace. The three-chamber tunnel furnace has first and third chambers which serve as sluices for the second chamber. The second chamber of the furnace is provided with electric heating coils and has an inlet for nitrogen or argon. In addition, the second chamber is provided with fused silica windows for introducing microwaves.

[0031] Experiments have shown that the conversion to covellite is optimized, in particular, when the mixture of ground stock and sulfur is irradiated with microwaves having a specific energy density of from 8 to 35 kWh/t, based on the quantity of the ground stock. Both microwaves of 815 MHz and those of 2.45 GHz can be used.

[0032] The conversion of chalcopyrite to covellite may also be effected in a fluidized bed reactor.

1. A process for extracting metals from copper-sulfidic and/or copper/iron-sulfidic ores comprising leaching steps of microbiological or chemical nature for leaching out the metals, characterized in that

1. the ores are converted to covellite, pyrite and accompanying sulfides by the addition of sulfur and additives in a conversion step interposed prior to the leaching steps; and

2. copper and other metals, precious metals and rare earths contained in the reaction product are extracted.

2. The process according to claim 1, characterized in that said metal is extracted from the reaction product and that metals and rare earths deposited in the reaction product, especially gold, silver, platinum (including elements of the platinum group), cobalt, nickel and zinc, are separated off.

3. The process according to claim 1 or 2, characterized in that the metals are leached out using a leaching or bioleaching process, and sulfur is extracted from the covellite, pyrite and other minerals belonging to the sulfide group by a further process.

4. The process according to any of the preceding claims, characterized in that said conversion is performed in an inert atmosphere.

5. The process according to claim 1, characterized in that said conversion is performed in an open process.

6. The process according to claim 1, characterized in that said conversion is performed in a rotary-tube furnace.

7. The process according to any of the preceding claims, characterized in that said conversion is performed at a temperature of between room temperature and 501° C., especially at 410° C.

8. The process according to any of the preceding claims, characterized in that said conversion is promoted by microwave irradiation.

9. The process according to any of the preceding claims, characterized in that said conversion is effected for a period of from 0.5 h to 24 h, especially 2 h.

10. The process according to any of the preceding claims, characterized in that sulfur is added in stoichiometric amounts.

11. The process according to any of the preceding claims, characterized in that sulfur is added in a solid state and the conversion is effected under a pressure of up to 10 bar.

12. The process according to claim 10, characterized in that said conversion proceeds in an atmosphere saturated with sulfur vapor.

13. The process according to any of claims 1 to 10, characterized in that sulfur is added in a gaseous state and the conversion is effected under reduced pressure.

14. The process according to any of claims 1 to 10, characterized in that the conversion is effected with a sulfur plasma.

* * * * *

152
152

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY
TRAITÉ DE COOPÉRATION INTERNATIONALE EN MATIÈRE DE BREVETS

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/44524 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C22B 15/00,
3/18, 1/06, 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/04447

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 60 132.1 14. Dezember 1999 (14.12.1999) DE

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: BECKMANN, Alexander (DE/DE); Hasel-
nussweg 2, 46487 Wesel (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TH, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SI, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
europäisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SULPHIDISATION OF SULPHIDE ORES FOR HYDROMETALLURGICAL EXTRACTION OF COPPER AND OTHER METALS

(54) Bezeichnung: SULFIDIERUNG VON SULFIDERZEN ZUR NASSMETALLURGISCHEN GEWINNUNG VON KUPFER UND ANDEREN METALLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the extraction of metals from copper sulphide and/or copper iron sulphide ores with microbiological- and chemical-type leaching steps for dissolution of the metals, which comprises the following steps: 1) In a conversion step, prior to the leaching steps, the ores are converted to covellite, pyrites and admixed sulphides by the addition of sulphur, and 2) copper and other metals, noble metals and rare earths contained in the reaction product are extracted.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus kupfersulfidischen und/oder kupfereisensulfidischen Erzen mit Leigungsschritten mikrobiologischer und chemischer Art zur Lösung der Metalle, bei dem 1) in einem des Leigungsschritten vorgeschalteten Umwandlungsschritt die Erze unter Schwefelzugabe und Additiven zu Covellin, Pyrit und Begleitsulfiden umgesetzt werden, und 2) Kupfer und andere im Reaktionsprodukt enthaltene Metalle, Edelmetalle und seltene Erden gewonnen werden.

WO 01/44524

PCT/DE00/04447

SULFIDIERUNG VON SULFIDERZEN ZUR NASSMETALLURGISCHEN GEWINNUNG VON KUPFER UND ANDEREN METALLEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus einem kupfersulfidischen und/oder kupfereisensulfidischen Erz oder Erzkonzentrat.

Der weitaus größte Teil der weltweiten Kupferproduktion (ca. 90%) wird aus Kupfersulfidmineralen gewonnen. Unter den Kupfersulfidmineralen sind vor allem zu nennen Chalkopyrit (CuFeS_2), Bornit (Cu_5FeS_4), Cubanit (CuFeS_4), Chalcocin (Cu_2S), Digenit (Cu_9S_5), Covellin (CuS), Enargit (Cu_3AsS_4), Tennantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) und Tetraedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$).

Der Chalkopyrit ist unter den Kupfersulfidmineralen dabei das am stärksten verbreitete Mineral, es besitzt daher die größte wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung bei der Entwicklung neuer Gewinnungsverfahren.

Der Chalkopyrit zeichnet sich außerdem dadurch aus, dass in ihm regelmäßig ein Gehalt an Gold, Platinmetallen und anderen seltenen Metallen sowie seltenen Erden gelagert ist.

Die Kupfersulfidminerale werden aus Erzen gewonnen, die in der Regel gemahlen und im Flotationsverfahren zu einem Erzkonzentrat aufkonzentriert werden, wobei insbesondere ein wesentlicher Teil der im Mahlgut enthaltenen Silikate abgebrannt werden.

Mittlerweile gibt es neben den bekannten pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Verfahren verschiedene Ansätze, Kupfer und andere in den Kupfersulfidmineralen vorkommenden Metalle aus den Erzen bzw. Erzkonzentraten mittels Bioleaching-Verfahren zu lösen. Hierbei besteht das Problem, dass mit den bekannten Verfahren aus Chalkopyrit nur ca. 20% des in ihm enthaltenen Kupfers herausgelöst werden können, da eine Passivierung des Chalkopyrits eintritt.

Eine Vielzahl von Versuchen zur Vermeidung der Passivierung des Chalkopyrits wurden im Labormaßstab zwar erfolgreich durchgeführt, jedoch konnte hieraus bislang keine verwendbare Verfahrenstechnik zur Metallgewinnung abgeleitet werden.

153
103

Claims Status

Claims 1-12 remain for examination wherein claims 3-9, 11 and 12 are amended.

Examiner's Comments

In claim 1, the phrase "arsenosulfidic and/or sulfidic cobalt and/or nickel ore or ore concentrate" has been interpreted to mean an ore or a concentrate containing one or more of arsenosulfide, sulfidic cobalt or nickel.

DETAILED ACTION

Claim Rejections - 35 USC § 112

The following is a quotation of the second paragraph of 35 U.S.C. 112:

The specification shall conclude with one or more claims particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which the applicant regards as his invention.

Claim 1 and depending claims 2-12 are rejected under 35 U.S.C. 112, second paragraph, as being indefinite for failing to particularly point out and distinctly claim the subject matter which applicant regards as the invention.

There is an apparent conflict regarding the disposition of rare earth metals (REMs) during the leaching process. In claim 1, REMs "are leached from the reaction product" whereas in claim 2 REMs were "deposited on the reaction product." It is unclear if the REMs are soluble or insoluble in the claimed leaching process.

Double Patenting

The nonstatutory double patenting rejection is based on a judicially created doctrine grounded in public policy (a policy reflected in the statute) so as to prevent the unjustified or improper timewise extension of the "right to exclude" granted by a patent and to prevent possible harassment by multiple assignees. A nonstatutory obviousness-type double patenting rejection is appropriate where the conflicting claims are not identical, but at least one examined application claim is not patentably distinct

from the reference claim(s) because the examined application claim is either anticipated by, or would have been obvious over, the reference claim(s). See, e.g., *In re Berg*, 140 F.3d 1428, 46 USPQ2d 1226 (Fed. Cir. 1998); *In re Goodman*, 11 F.3d 1046, 29 USPQ2d 2010 (Fed. Cir. 1993); *In re Longi*, 759 F.2d 887, 225 USPQ 645 (Fed. Cir. 1985); *In re Van Ornum*, 686 F.2d 937, 214 USPQ 761 (CCPA 1982); *In re Vogel*, 422 F.2d 438, 164 USPQ 619 (CCPA 1970); and *In re Thornton*, 418 F.2d 528, 163 USPQ 644 (CCPA 1969).

A timely filed terminal disclaimer in compliance with 37 CFR 1.321(c) or 1.321(d) may be used to overcome an actual or provisional rejection based on a nonstatutory double patenting ground provided the conflicting application or patent either is shown to be commonly owned with this application, or claims an invention made as a result of activities undertaken within the scope of a joint research agreement.

Effective January 1, 1994, a registered attorney or agent of record may sign a terminal disclaimer. A terminal disclaimer signed by the assignee must fully comply with 37 CFR 3.73(b).

Claims 1 and 3-12 are rejected on the ground of nonstatutory obviousness-type double patenting as being unpatentable over claims 1, 3, 4, 7, 8, 10 and 12-15 of U.S. Patent No. 6,592,644. ('644) Although the conflicting claims are not identical, they are not patentably distinct from each other because:

- With respect to instant claim 1: Claim 1 of '644 discloses a process or extracting metals from a chalcopyrite-containing ore containing copper, other metals and precious metals by adding sulfur to convert the metals to coveline, pyrite and accompanying sulfides. Copper and other metals, precious metals and rare earths are extracted. Claim 3 of '644 discloses that the other metals are selected from a group including nickel and cobalt. Claim 4 of '644 discloses that the metals are leached in a bioleaching process. Chalcopyrite ore is a sulfidic ore. While '644 does not explicitly state that the cobalt and nickel are converted to CoS and NiS, it would be obvious to one of ordinary skill in the art that when Ni and Co are present in the ore when the sulfur was added in an inert atmosphere to convert metals to "accompanying sulfides", that those accompanying sulfides would include NiS and CoS;
- With respect to instant claim 3: Claim 4 of '644 discloses a process which is substantially similar;

154
154

- With respect to instant claim 4: Claim 1 of '644 discloses an inert atmosphere;
- With respect to instant claim 5: Claim 7 of '644 discloses that the process is performed at a temperature of 401 °C, which is within the claimed ranges of between 50 and 550 °C and between 350 and 450 °C;
- With respect to instant claim 6: Claim 8 of '644 discloses that microwave irradiation is used to promote the conversion;
- With respect to instant claim 7: Claim 10 of '644 discloses that the reaction is effected in a period of 2 hours, which is within the claimed ranges of from 0.5 h to 10 h and from 2 h to 5 h;
- With respect to instant claim 8: Claim 1 of '644 discloses that sulfur is added;
- With respect to instant claim 9: Claim 12 of '644 discloses a pressure range of up to 10 bars, which overlaps with the claimed range of from 1 to 10 bars. It would have been obvious to one of ordinary skill in the art at the time the invention was made to use a pressure of between 1 and 10 bar, since '644 discloses equal utility over the entire pressure range of up to 10 bar;
- With respect to instant claim 10: Claim 13 of '644 discloses a process which is substantially similar;
- With respect to instant claim 11: Claim 14 of '644 discloses a process which is substantially similar; and
- With respect to instant claim 12: Claim 15 of '644 discloses a process that is substantially similar.

Claim Rejections - 35 USC § 103

The following is a quotation of 35 U.S.C. 103(a) which forms the basis for all obviousness rejections set forth in this Office action:

(a) A patent may not be obtained though the invention is not identically disclosed or described as set forth in section 102 of this title, if the differences between the subject matter sought to be patented and the prior art are such that the subject matter as a whole would have been obvious at the time the invention was made to a person having ordinary skill in the art to which said subject matter pertains. Patentability shall not be negated by the manner in which the invention was made.

The factual inquiries set forth in *Graham v. John Deere Co.*, 383 U.S. 1, 148 USPQ 459 (1966), that are applied for establishing a background for determining obviousness under 35 U.S.C. 103(a) are summarized as follows:

1. Determining the scope and contents of the prior art.
2. Ascertaining the differences between the prior art and the claims at issue.
3. Resolving the level of ordinary skill in the pertinent art.
4. Considering objective evidence present in the application indicating obviousness or nonobviousness.

Claims 1 and 3-12 are rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Beckmann WO01/44524 (it's English equivalent of U.S. Pat. No. 6,592,644).

Applicant cannot rely upon the foreign priority papers to overcome this rejection because a translation of said papers has not been made of record in accordance with 37 CFR 1.55. See MPEP § 201.15.

Details of the rejection are discussed above regarding nonstatutory obviousness-type double patenting.

Allowable Subject Matter

Claim Objections

Claim 2 would be allowable if rewritten to overcome the rejection(s) under 35 U.S.C. 112, 2nd paragraph, set forth in this Office action and to include all of the limitations of the base claim and any intervening claims.

Reason for Allowance

The following is an examiner's statement of reasons for allowance:

- DE 43 26 417 (Australian equivalent AU 672715) discloses a method for roasting refractory gold ores in the presence of added fuels in an oxidizing atmosphere wherein carbon disulphide and hydrogen sulfide may be used

as fuels, however DE 43 26 417 does not teach or suggest that the ore or ore concentrate is converted into a reaction product containing CoS, NiS or sulfur-containing arsenic compound;

- US 4,585,477 discloses a method for recovering copper and nickel from sulphidic minerals, however while the copper is recovered as a sulfide, the nickel is oxidized and therefore US 4,585,477 does not teach or suggest that the ore or ore concentrate is converted into a reaction product containing CoS, NiS or sulfur-containing arsenic compound; and
- Beckmann WO01/44524 (it's English equivalent of U.S. Pat. No. 6,592,644) discloses the limitations in instant claim 1 as described above in the rejections under nonstatutory obviousness-type double patenting, however Beckmann does not teach or suggest the additional limitation of claim 2 wherein arsenic is leached from the reaction product.

Any comments considered necessary by applicant must be submitted no later than the payment of the issue fee and, to avoid processing delays, should preferably accompany the issue fee. Such submissions should be clearly labeled "Comments on Statement of Reasons for Allowance."

Conclusion

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to Kathleen A. McNelis whose telephone number is 571-272-3554. The examiner can normally be reached on M-F 8:00 AM to 4:30 PM.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Roy King can be reached on 571-272-1244. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see <http://pair-direct.uspto.gov>. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free).

ROY KING
SUPERVISORY PATENT EXAMINER
TECHNOLOGY CENTER 1700

156

156