

# TRATAMIENTO PIROMETALURGICO DE MEZCLAS SrSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> CON ACTIVADO MECÁNICO PARA OBTENER SrCO<sub>3</sub>.

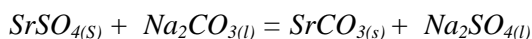
Jesús Torres Torres, José Manuel Almanza Robles, Alfredo Flores Valdés.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados-IPN, Unidad Saltillo. Carretera Saltillo-Monterrey Km. 13, A.P. 25000, Saltillo, Coahuila, México.

E-mail: [jesus.torres@cinvestav.edu.mx](mailto:jesus.torres@cinvestav.edu.mx)

## Resumen.

México es un país rico en mineral de celestita, SrSO<sub>4</sub>, pero debido a que no se cuenta con un proceso que satisfaga los requisitos de costo y tecnología, el mineral es exportado en forma cruda a un precio muy por debajo del mineral ya transformado en SrCO<sub>3</sub>, lo que significa una gran pérdida para nuestro país. La importancia de la celestita radica en que es la principal fuente para la obtención de carbonato de estroncio, que tiene aplicaciones principales en la industria electrónica en la fabricación de pantallas para televisores o monitores de computadora y en la industria cerámica en la fabricación de ferritas magnéticas. La transformación del mineral celestita en SrCO<sub>3</sub> se lleva a cabo principalmente por procesos hidrometalúrgicos. Una alternativa es mezclar el mineral con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y someterlo a alta temperatura. El proceso se lleva a cabo de acuerdo a la reacción:



De acuerdo al análisis termodinámico la reacción es exotérmica. Tanto el SrSO<sub>4</sub> como el SrCO<sub>3</sub> son prácticamente insolubles en agua (0.0114gr/100 ml y 0.0011gr/100 ml respectivamente). El Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a la temperatura del proceso pirometalúrgico (900 °C), se funde y forma una solución de SrSO<sub>4</sub> con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> líquido. Una vez que se tiene la solución a alta temperatura, se aprovecha que el SrCO<sub>3</sub> (obtenido como producto de la reacción) tiene baja solubilidad en agua por lo que se vacía en agua a temperatura ambiente. El Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiene solubilidad en agua de 48.8gr/100ml. Este proceso aprovecha las características de cada uno de los compuestos que toman parte en la reacción, de tal forma que los compuestos de sodio se disuelven en el agua y los compuestos de estroncio permanecen en estado sólido sin disolverse. Por otro lado, la activación mecánica provoca la reducción del tamaño de las partículas, incrementando sustancialmente la cinética de reacciones químicas. El presente trabajo muestra los resultados obtenidos al utilizar variables como temperatura de tratamiento (850, 900 y 950°C), tiempo de tratamiento (0 a 60 minutos) y tiempo de activado mecánico de celestita (0 a 120 minutos). Los resultados muestran que en el tratamiento pirometalúrgico de celestita activada y con NaCO<sub>3</sub>, se obtienen niveles de transformación desde 84 hasta 97 % de SrCO<sub>3</sub>, dependiendo de las condiciones de operación.

**Tópico I:** Metalurgia Extractiva.

**Palabras Clave:** Celestita, Pirometalurgia, Activado Mecánico.

## 1. INTRODUCCION.

México tiene grandes yacimientos de mineral de celestita (SrSO<sub>4</sub>), con los cuales aporta cerca del 25% de la producción mundial [1,2], pero debido a que no cuenta con un proceso de conversión a SrCO<sub>3</sub>, que satisfaga los requisitos de costo y tecnología, el mineral es exportado en forma cruda a un precio muy por debajo del mineral ya transformado. La etapa de conversión de celestita en carbonato de estroncio incrementa el valor agregado en aproximadamente 10 veces. La importancia de la celestita radica en que es la principal fuente para la obtención de carbonato de estroncio, compuesto que tiene aplicaciones principales en la industria electrónica en la fabricación de cinescopios para televisores a color o monitores de computadora [3-5] y en la industria cerámica en la fabricación de ferritas magnéticas [4,5]. Sales de estroncio como nitratos, cloruros, cromitas y además estroncio metálico, tienen como materia prima para su preparación carbonato de estroncio. Estas sales tienen aplicación en diversas industrias, que incluyen: pirotecnia [6-10], industria farmacéutica [11], pinturas

[5, 8] y en la industria de la fundición [8-10]. En la actualidad, se cuenta con varios procesos para la transformación de celestita en  $\text{SrCO}_3$ , entre los cuales está el hidrometalúrgico [12-15], el pirohidrometalúrgico [16] y el pirometalúrgico [17-19].

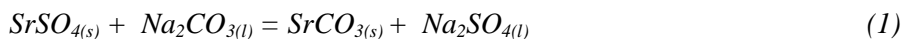
El concepto de Mecanoquímica o Activación Mecánica se aplicó a las reacciones causadas por la aplicación de energía mecánica a materiales sólidos [20]. Heinicke [21] define la mecanoquímica o activación mecánica como “una rama de la química relacionada con las transformaciones físicas y químicas de los sólidos por efecto de la energía mecánica”. En la activación mecánica se presentan fenómenos como fragmentación de partículas a tamaños muy pequeños, generación de nuevas superficies, formación de dislocaciones y defectos de punto en la estructura cristalina, transformaciones de fase en materiales polimórficos y, reacciones químicas tales como, descomposición, intercambio iónico, oxidación-reducción. Estas reacciones son causadas por el calor generado durante la molienda, lo que se favorece por la gran área de contacto y la fricción entre los sólidos. Las principales aplicaciones de la activación mecánica se tienen en el procesamiento de efluentes y minerales, producción de polvos extrafinos, producción de partículas de segunda fase, síntesis de nuevas fases cristalinas, formación de fases amorfas y compósitos metal-cerámico [22-23].

La molienda de sólidos genera una compleja serie de transformaciones, la energía mecánica rompe el orden de la estructura cristalina, produciendo fracturas y nuevas superficies. En el punto de colisión de las partículas, los sólidos se deforman y, en algunos casos pueden llegar a fundirse, formando puntos calientes logrando muy alta excitación vibracional y por lo tanto se produce el rompimiento del enlace, generándose zonas de alta energía, lo que provoca que se tenga energía acumulada que se libera al someter a los sólidos a tratamientos posteriores tales como calentamiento o lixiviación, reduciendo las temperaturas de tratamiento así como las velocidades de reacción de los mismos. Los principales esfuerzos aplicados son compresión, corte e impacto, que se logran al utilizar molinos de bolas, molinos planetarios, molinos vibratorios, atritor o molinos de rodillos [24-27].

La activación mecánica es un método prometedor que permite acelerar, aumentar la recuperación de valores y reducir el número de etapas de un proceso. Lo que conduce a mejorar técnica y económicamente cualquier proceso de transformación, además de que es posible utilizar materias primas de bajo grado o bien materias primas más complejas para su tratamiento [28].

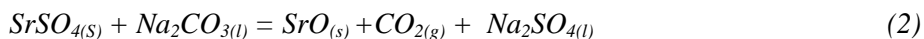
### **1.2 Transformación a alta temperatura de $\text{SrSO}_4$ a $\text{SrCO}_3$ usando $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .**

La transformación de la celestita en  $\text{SrCO}_3$  se lleva a cabo por el proceso hidrometalúrgico [29] y también por el proceso pirometalúrgico [30-31]. Una alternativa para la transformación de celestita en  $\text{SrCO}_3$ , es llevar a cabo la carbonatación directa del mineral a alta temperatura utilizando carbonato de sodio. La reacción del proceso es [32]:



$$\Delta G^\circ = -9450 + 2.44T \text{ (cal/mol)} = -RT \ln K.$$

De acuerdo al análisis termodinámico la reacción (1) es exotérmica, formándose una solución a alta temperatura. El contenido de  $\text{SrCO}_3$  es menor cuanto más aumenta la temperatura, de acuerdo a la reacción:



$$\Delta G_r^\circ = 46550 - 38.7T \text{ (cal/mol)} = -RT \ln K.$$

Con los datos termodinámicos obtenidos, la reacción de producción de  $\text{SrCO}_3$  es favorecida a  $900^\circ\text{C}$ , mientras que la obtención de  $\text{SrO}$  se incrementa a temperaturas cercanas a  $1300^\circ\text{C}$  (2). Existe la posibilidad de alcanzar eficiencias de transformación del orden de 97%, cuando el proceso se lleva a cabo a  $900^\circ\text{C}$ .

Durante la transformación pirometalúrgica de celestita con carbonato de sodio, los compuestos que se pueden encontrar son:  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Para evaluar el sistema, es necesario hacer un análisis del comportamiento a alta temperatura de cada uno de los compuestos que toman parte en la reacción.

Tanto el  $\text{SrSO}_4$  como el  $\text{SrCO}_3$  son prácticamente insolubles en agua (0.0114gr/100 ml y 0.0011gr/100 ml respectivamente). El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a  $900^\circ\text{C}$  se funde y forma una solución de  $\text{SrSO}_4$  con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  líquido [32].

Una vez que se tiene la solución a alta temperatura, se aprovecha que el  $\text{SrCO}_3$  (obtenido como producto de la reacción) tiene baja solubilidad en agua por lo que se vacía en agua a temperatura ambiente. El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tiene solubilidad en agua de 48.8gr/100ml.

Aunque existen algunos estudios del sistema  $\text{SrCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , estos se basan en el análisis de la transformación piro-hidrometalúrgica de  $\text{SrSO}_4$  a  $\text{SrCO}_3$ , considerando variables como temperatura y tiempo de reacción y concentración de agente carbonatante. Una modificación al proceso anterior es pre-tratar con activación mecánica la celestita. La activación mecánica tiene como objetivo disminuir tanto las temperaturas como los tiempos de reacción de la celestita con carbonato de sodio. Se utiliza el análisis químico para evaluar la transformación de  $\text{SrSO}_4$  en  $\text{SrCO}_3$  utilizando el tratamiento pirometalúrgico de mezclas de celestita con activación mecánica y  $\text{NaCO}_3$  como agente carbonatante.

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

### **2.1 Material y Equipo.**

Mineral de Celestita ( $\text{SrSO}_4$ ).

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  (grado reactivo).

Molino Planetario (Analizette Fritsch).

Analizador de Tamaño de Partícula (COULTER LS100Q).

Analizador de C y S (LECO).

Microscopio Electrónico de Barrido.

### **2.2. Diseño de Experimentos.**

Para el desarrollo experimental se usaron 7 tiempos de activación, para tres diferentes temperaturas de tratamiento. El diseño experimental es bifactorial completo.

Factor A = Temperatura de Tratamiento (850, 900 y 950°C).

Factor B = Tiempo de Activación (0, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos).

### **2.3. Preparación del mineral de celestita.**

El mineral de celestita utilizado en el estudio procede de la mina "La Roja", situada en San Pedro de las Colonias, Coahuila, México, cuyo contenido de  $\text{SrSO}_4$  es de aproximadamente 95%, el resto es  $\text{SrCO}_3$  y dolomita ( $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$ ). El tamaño inicial del mineral fue de  $\frac{1}{4}$ ", por lo que requirió molienda hasta obtener partículas menores a la malla 80. Para incrementar el contenido de  $\text{SrSO}_4$  en el mineral, fue necesario aplicar lavados con HCl con la finalidad de eliminar los carbonatos presentes. Se necesitaron hasta 3 lavados con ácido para eliminar completamente las impurezas (carbonatos). Posteriormente se llevan a cabo lavados con agua hasta tener pH neutro, lo cual indica que ya no se tienen restos del ácido de los lavados. Después de este proceso la ley del mineral se incrementa hasta aproximadamente 99% de  $\text{SrSO}_4$ .

#### **2.3.1. Activación Mecánica.**

La activación mecánica se llevó a cabo en un molino planetario ANALIZETTE, FRITSCH con 60 gramos de material de celestita en recipientes de ágata y con carga de bolas del mismo material del orden del 33% en volumen. Se consideraron tiempos de activación mecánica de 0, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos. El tiempo de activación es aquel en el cual la muestra tiene una reducción de tamaño tal que, aunque se tenga más tiempo de molienda, el tamaño de partícula no varía. A partir de ese momento se considera que se inicia la activación mecánica.

#### **2.4. Preparación de la mezcla $\text{SrSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ .**

La mezcla se preparó tomando en cuenta los pesos moleculares de cada compuesto, la muestra a analizar fue la relación 1:1 ( $\text{SrSO}_4\text{:Na}_2\text{CO}_3$ ), es decir la estequiométrica. El  $\text{SrSO}_4$  utilizado en las mezclas correspondió a cada tiempo de activación (0, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos), por lo que se tienen mezclas  $\text{SrSO}_4\text{:Na}_2\text{CO}_3$  a 7 tiempos diferentes. Se escoge la relación estequiométrica ya que, teóricamente, al activar un sólido se debe tener menor consumo de reactivos, por lo que se espera que no sea necesario preparar mezclas con algún exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## 2.5. Pirometalurgia del sistema $\text{SrSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ pre-tratado con activación mecánica.

Para analizar el comportamiento de la mezcla y determinar la fracción transformada de celestita activada en  $\text{SrCO}_3$  a alta temperatura, se usaron 5 muestras de la mezcla, con peso de 6 gramos, de cada tiempo de activación. Estas mezclas se colocaron en crisoles de alúmina y se trataron a tres diferentes temperaturas (850, 900 y 950°C) por 60 minutos en un horno marca Thermolyne modelo 6000. La primera muestra se retiró del horno inmediatamente después de que se alcanzaron las temperaturas indicadas, las siguientes 4 se retiraron a intervalos de 15 minutos, es decir, a tiempos de permanencia de 15, 30, 45 y 60 minutos. Posteriormente se procedió a agitar la mezcla agua-sólido aproximadamente 30 minutos para luego filtrar.

### 2.5.1. Análisis de carbono y azufre por absorción molecular infrarroja (LECO).

Para determinar el contenido de carbono y azufre de las muestras tratadas se utilizó la técnica de absorción molecular infrarroja (LECO). Se usaron muestras de mezclas tratadas, así como, de los reactivos puros ( $\text{SrCO}_3$  y  $\text{SrSO}_4$ ) que fueron utilizados como patrones. Esta técnica permitió determinar el contenido de carbono y azufre en las muestras tratadas. Comparándolas con los contenidos de los mismos elementos en los patrones, es posible calcular el porcentaje de transformación de  $\text{SrSO}_4$  en  $\text{SrCO}_3$ . El contenido de carbono y azufre de los compuestos grado reactivo) se determina por estequiometría obteniéndose los siguientes valores: para el  $\text{SrCO}_3$  el contenido de C es de 8.08% y para  $\text{SrSO}_4$  el contenido de S es de 17.42%. Los valores obtenidos por LECO se comparan con los valores de los estándares, de tal manera que si se logran los alcanzados por estos últimos se obtendría el 100% de transformación de  $\text{SrSO}_4$  a  $\text{SrCO}_3$ .

### 2.5.2. Microscopia Electrónica de Barrido del producto.

Para analizar la morfología del producto obtenido y llevar a cabo el análisis puntual del mismo, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Phillips, modelo XL-30 ESEM.

## 3. RESULTADOS Y DICUSIÓN.

### 3.1. Medición de la partícula del mineral de celestita.

En la Figura 1 se presenta la distribución acumulativa de las partículas con respecto al diámetro de las mismas, después de activar la celestita a diferentes tiempos de molienda incluyendo la muestra original. Se observa que a tiempos de molienda mayores a 100 minutos la variación del área no es significativa por lo que se considera que a partir de ese tiempo comienza la activación de la celestita. La activación mecánica se llevó a cabo a intervalos de 20 minutos, es decir, se tienen tiempos de activación desde 0 minutos hasta 120 minutos.

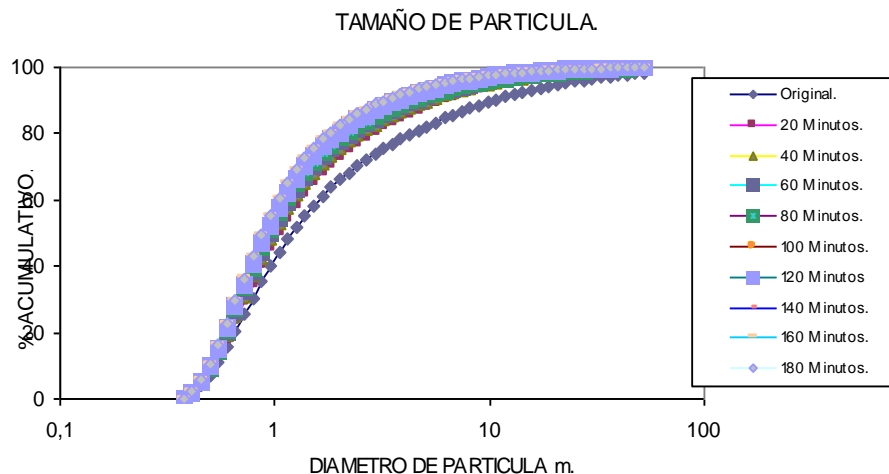


Figura 1. Análisis del porcentaje acumulativo de celestita a diferentes tiempos de activación mecánica, comparada con celestita con tratamiento de lavado sin molienda ni activación.

### 3.2. Microscopía electrónica de barrido.

En la figura 2 se muestra la celestita activada a diferentes tiempos de activación. Se observa que por el efecto del activado mecánico la superficie de los granos es completamente rugosa, apreciándose la aparición de escalones de fractura, lo que provoca el incremento en la reactividad de la celestita.

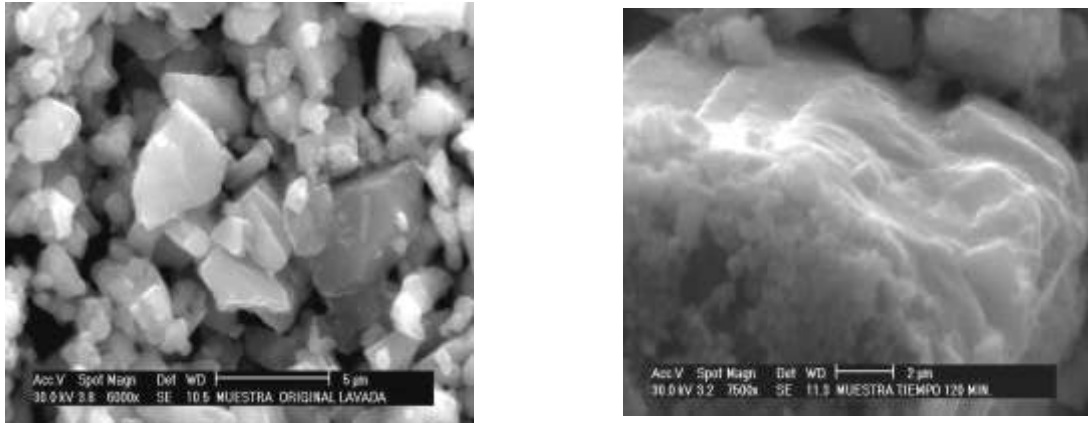


Figura 2. Fotomicrografías obtenidas por MEB de celestita lavada y con 120 minutos de activado mecánico.

### 3.3. Efecto del activado mecánico sobre el % de transformación de $\text{SrSO}_4$ .

La figura 3 muestra la relación entre el % de transformación de la celestita lavada sin activar y el tiempo de tratamiento a 3 diferentes temperaturas. Se observa que a  $900^\circ\text{C}$  y con 60 minutos de tratamiento, el % de transformación se incrementa conforme el tiempo de activado mecánico aumenta.

Analizando el comportamiento de las mezclas, se establece que a 0 minutos de activado mecánico se tiene 88.1% de transformación, mientras que a 180 minutos de activado se obtiene 97.3%, lo cual se atribuye al incremento en la reactividad de las partículas como consecuencia de los fenómenos provocados por el activado mecánico.

Por otro lado, a esta misma temperatura pero con 0 minutos de tratamiento (la muestra se extrae del horno inmediatamente al alcanzar la temperatura de tratamiento), el % de transformación es de 85% a 0 minutos de activado mecánico, el cual se incrementa hasta 93.5% con 40 minutos de activado, para posteriormente permanecer prácticamente constante hasta 120 minutos de activado mecánico. Este comportamiento se debe a que aún y cuando se alcanza la temperatura de fusión de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , no se tiene tiempo suficiente para lograr la formación de una solución, por lo que el % de transformación es menor comparado con el tiempo de tratamiento de 60 minutos.

Es preciso establecer que a  $900^\circ\text{C}$  el agente carbonatante ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se funde (la temperatura de fusión es de  $850^\circ\text{C}$ ), por lo que se forma una mezcla de  $\text{SrSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  líquido lo que incrementa la reacción entre ambos compuestos. A  $950^\circ\text{C}$  se obtiene menos transformación que a las otras temperaturas de tratamiento ( $850$  y  $900^\circ\text{C}$ ). Este hecho se atribuye a que a esta temperatura se inicia la descomposición del  $\text{SrCO}_3$  que ya se obtiene como producto de la reacción de transformación. Cuando el tratamiento se llevó a cabo a  $850^\circ\text{C}$  el porcentaje de transformación se sitúa en valores intermedios, debido a que a esta temperatura comienza la fusión del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no alcanzándose a tener una reacción completa entre los compuestos.

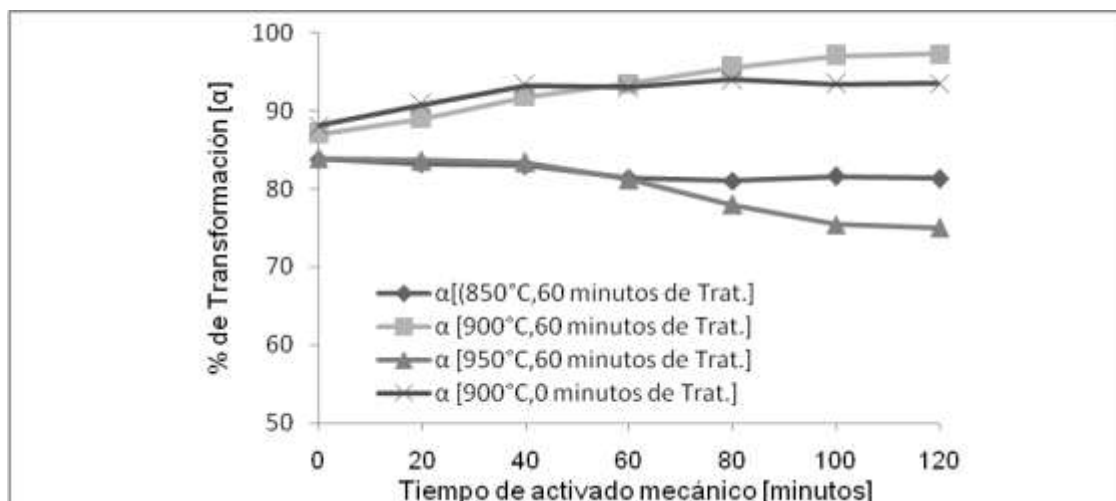


Figura 3. Relación entre el % de transformación de la celestita lavada sin activar y el tiempo de tratamiento pirometalúrgico a 3 diferentes temperaturas.

### 3.3. Análisis del producto de reacción.

El análisis por (MEB) se llevó a cabo a la muestra con las siguientes condiciones: temperatura de 900°C, 80 minutos de tiempo de activación de celestita, con tiempos de permanencia en el horno de 60 minutos. La Figura 4 muestra la fotomicrografía de MEB, del producto de reacción obtenido además, se presenta el espectro del análisis elemental, así como la tabla que indica el contenido de carbono y azufre con su correspondiente contenido de sus respectivos compuestos. Al llevar a cabo el análisis de la Figura 4 se establece que la morfología que presenta la muestra es tipo agujas. Con respecto al análisis elemental se establece la presencia de carbono y azufre en la muestra. Al hacer la comparación de contenido de estos elementos con sus respectivos compuestos, tal y como se llevó a cabo por análisis de carbono y azufre por absorción molecular infrarroja (LECO), se establece que el utilizar esta técnica para determinar los contenidos de  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{SrSO}_4$  en la muestra, proporciona una buena aproximación a los contenidos de los compuestos utilizando el análisis semi-cuantitativo por MEB.

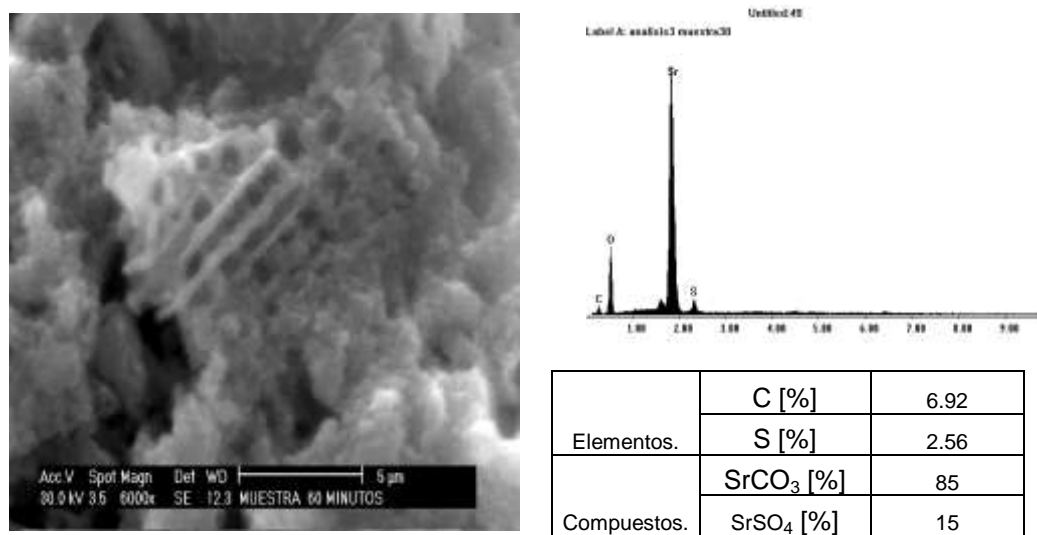


Figura 4. Producto obtenido después de la reacción a 900°C de la mezcla  $\text{SrSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3$ . ( $\text{SrSO}_4$  con 80 minutos de activación mecánica) a 60 minutos de tiempo de tratamiento.

#### **4. Conclusiones.**

La reacción a alta temperatura entre  $\text{SrSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  produce  $\text{SrCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Los compuestos de sodio son solubles en agua por lo que estos se eliminan en el lavado quedando sólo compuestos de estroncio ( $\text{SrCO}_3$  y  $\text{SrSO}_4$ ).

A  $900^\circ\text{C}$  se obtuvieron los mejores resultados de transformación siendo de (88-97 % de transformación) no importando el tiempo de tratamiento. A  $950^\circ\text{C}$  disminuyeron los valores de transformación a causa de la descomposición del  $\text{SrCO}_3$  y a  $850^\circ\text{C}$  se tuvieron valores intermedios.

Los resultados obtenidos por microscopía y análisis químico muestran que prácticamente éstos tienen la misma tendencia con casi los mismos valores, por lo que se establece que los análisis realizados para determinar el % de transformación son confiables.

Se establece que a temperaturas desde  $850^\circ\text{C}$  es posible obtener transformaciones aceptables de celestita activada en  $\text{SrCO}_3$  utilizando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agente carbonatante. Es necesario mencionar que en el tiempo de tratamiento se presenta una disminución apreciable ya que anteriormente se utilizaban tiempos de hasta 3 horas.

El efecto positivo de la activación mecánica en el sistema en estudio es establecido indudablemente. Sin embargo, es necesario llevar a cabo un estudio comparativo de las ventajas mencionadas líneas arriba y comparándolas con el consumo de energía durante el activado mecánico, para establecer de manera global el efecto de la activación mecánica sobre la transformación pirometalúrgica de celestita activada.

#### **BIBLIOGRAFÍA.**

1. INEGI. Estadística de la industria minerometalúrgica.
2. Duran M. J. "Informe del Grupo de Productores de no Metálicos", Minería, camimex, Vol. IX, No.8, Ene-Feb 1997, pp. 10-11.
3. SME, "Mining Engineering", Vol.52, No.6, June 2000, pp.62-63.
4. J.Griffiths. "Celestite: New production and processing developments", industrial Minerals, November 1985, pp.21-35.
5. M. Iwai y M. Toguri, "the leaching of Celestite in sodium carbonate solution", Hidrometallurgy, 22(1989), pp.87-100.
6. R.E.Kirk y D.F. Othmer, "Estroncio,compuestos", Enciclopedia de la tecnología química, tomo VII, Ed. UTHERA, pp.472-476, (1962).
7. J. E. Ferrel, "Strontium, Mineral Facts and Problems", U.S. Bureau of mines, 1981.
8. A.F. Zeller, "Strontium and Strontium Compounds", FMC Corporation, pp.762-769.
9. P.R.A. Andrews y R.K. Collins, "Celestite in Canada", CIM Bulletin, July 1991. Vol.84, No.951, pp.36-39.
10. M.N. Joshi, A.K. Grover y J. Balachandra, "Preparation of the metals strontium from celestite", indian Journal of technology, Vol.11,February, pp.74-77.
11. M. safdar y R. Hassan, "Preparation of strontium salts from celestite", Pakistan of Scientific Research, Vol.8, No.2, (1996), pp.161.166.
12. J. Langlais y R. Harris, "strontium extraction by aluminothermic reduction", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.31, No.2, (1992), pp.127-131.
13. F. Perez y H. Mancha, "reducción directa de minerales de celestita con monóxido de carbono", Rev. Metal, Madrid, 31 (6), 1995, pp.386-393.
14. A.H. castillejos E, F.P. de laCruzB y A. Uribe S, "The direct conversion of celestite to strontium carbonate aqueous media", Hidrometallurgy (1995).
15. F.R. Carrillo P, A. Uribe S. y A.H. Castillejos E, "A laboratory study of the leaching of celestite in pachuca tank", Minerals Ingeneering, Vol.8, No.4/5, pp.594-509 (1995).
16. M. Erdemoglu y M. Canbazoglu, "The leaching of SrS with water and the precipitation of  $\text{SrCO}_3$  from leach solution by different carbonating agents",Hidrometallurgy 49 (1998), pp.135-138.
17. J. Mendez Nonell, "Thermodynamics and Kinetics of the process Between Strontium sulphate and gaseous phase ( $\text{CO}-\text{CO}_2$ )", Doctoral Thesis, University of Krakow, Poland, 1993.
18. J. Torres Torres, "Análisis da la reversibilidad del sistema  $\text{SrSO}_4\text{-SrS}$  en atmósferas de  $\text{CO}-\text{CO}_2$ ", Tesis Doctoral, CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo, México, 1999.

19. J. Plewa and J. Steindor, "Kinetic of  $\text{SrSO}_4$  reduction with CO", *Thermochimica Acta*, 138 (1989), pp.55-66.
20. Jose F. Fernandez-Bertran "Mechanochemistry: an Overview" *Pure and Applied Chemistry*, Vol. No 4, (1999) 581-586.
21. P. Baláz, In "Extractive metallurgy of activated minerals", Elsevier science B.V (2000), p.p. 3-12.
22. P.G McCormick and F.H Froes, "The Fundamentals of mechanochemical processing" *JOM*, November (1998) 61-65
23. Nicolas J. Welhám, Paúl E. Willis, and Tony Kérr "Mechanochemical formation of metal-ceramic composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[1], (2000) 33-40.
24. S.V. Chizhevskaya, A.M Chekmarev, V.A Mikhailov, E.G. Avvakumov. " Processing of rare and non-ferrous metal raw material using mechanical activation" *Proceedings: VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, Rio Janeiro Brazil, May 2001*, 323-328.
25. V.V Boldyrev, "Reactivity of solids", *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 40 (1993) 1041-1062.
26. V.V Boldyrev, S.V Pavlov, E.L. Goldberg "Interrelation between fine grinding and mechanical activation" *Int. J. Miner Process.* 44-45 (1990) 181-185.
27. K. Tkacová, H. Heegn and N. Stevulova, "Energy transfer and conversion during comminution and mechanical activation", *International journal of mineral processing*, 40 (1993) 17-31.
28. P. Baláz, F. SEKULA, S. JAKABSKY and R. KAMMEL. "Appication of attrition grinding in alkaline leaching of Tetrahedrite", *Minerals Engineering*, Vol. 8, No. 11 (1985) 1299-1308.
29. Mamorv Senna, "Grinding of mixture under mild condition for mechanochemical complexation", *Int. J. Miner. Process.* 44-45, (1996) 187-195.
30. C.C Koch and J.D. Whittenberger. "Review, Mechanical Milling/alloying of intermetallics", *Intermetallics* 4 (1996) 339-355.
31. Jiefan Liao and Mamora Senna "Thermal behavior of Mechanically amorphized talc", *Thermochimica Acta*, 197 (1992) 295-306.
32. Harvhiko Tanaka, "Thermal Analysis and Kinetics of solid state reactions", *Thermochimica Acta* 267 (1995) 29-44.
33. K. Wiczorek-Ciurowa, J. Shirokov and M. Parylo. "The use of thermogravimetry to asses the effect of mechanical activation of selected inorganic salts", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 60 (2000) 59-65.
34. P Baláz, H-J. Huhn and H. Heegn. "Differential thermal analysis of mechanically activated sphalerite", *Thermochimica Acta*, 194 (1992) 189-195.
35. P. Baláz, and I. Ebert. "Oxidative Leaching of mechanically activated sphalerite" *Hidrometallurgy*, 27 (1991) 141-150.