

337311

25 FEB.



337311

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: CONTINENTAL COPPER & STEEL INDUSTRIES,
INC.

RESIDENCIA: 100 East 42 Street, NEW YORK, N.Y.

10017, ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE

APARATO PARA LA ELECTROSEPARACION DE UN

METAL DE UNA SOLUCION IMPURA".

Prioridad: Patente s. estadounidenses^s 530.147 del 25-2-66 y
611.198 " 12-12-66.

IG.



337311

1 Esta invención se relaciona en general con el arte de la extracción de metales y más particularmente con la extracción de metales mediante electroseparación.

5 En la extracción de metales a partir de mineral, ha sido habitual, después de la preparación del mineral, -
tratar adicionalmente el metal por medio de refinado con -
fuego, hidrometalurgia y mediante el uso de reactivos químicos. Sin embargo, con el agotamiento de las reservas de
10 mineral metálico de pureza relativamente elevada, ha sido necesario un tratamiento adicional a fin de separar la -
gran cantidad de impurezas que quedan después del tratamiento preliminar. Convencionalmente, uno de los métodos -
utilizados para tal separación es el procedimiento electro
15 lítico. Este incluye las operaciones de disolver primeramente el mineral y luego electrolizar la resultante solución en un recipiente provisto de electrodos anódico y catódico parcialmente sumergidos en la solución. Se mantiene una diferencia de potencial entre el electrodo anódico y -
el catódico para suministrar una corriente eléctrica a la
20 solución a fin de causar la reducción de iones del metal deseado desde el estado ionizado a un estado neutro y su depósito en el electrodo o electrodos catódicos.

25 En los procedimientos de electroseparación convencionales, incluyendo la electroproducción y el electrorefinado, el flujo de electrolito fresco se produce desde un extremo del recipiente o pila al otro extremo, pasando por una serie de ánodos y cátodos, siendo retirado el electrolito gastado del extremo opuesto de la pila respecto al de
30 introducción de electrolito fresco. Puede comprenderse fácilmente que las características químicas y físicas del -



337311

1 electrolito cambian continuamente durante su paso a través
de la pila, puesto que el metal valioso es continuamente -
retirado del electrolito al pasar por cada serie de ánodos
y cátodos. Por consiguiente, el electrolito resulta progre-
5 sivamente desprovisto del metal valioso buscado y la rela-
ción entre impurezas y metal valioso aumenta continuamente,
haciendo por consiguiente menos ideales las condiciones de
electroseparación al progresar la solución a través de la
pila hasta el punto en que las eficiencias de la corriente
10 eléctrica son sustancialmente reducidas, el cátodo produc-
to se deteriora en cuanto a su calidad química y física y
finalmente la pila deja de producir un material útil. Este
fenómeno limita fundamentalmente tanto el máximo contenido
en impurezas del electrolito recién introducido o de los -
15 ánodos solubles/corroíbles, como el número de unidades áno-
do-cátodo que pueden disponerse en una pila.

 Cuando se empleaban minerales de bajo grado y de -
gran pureza, que actualmente constituyen el grueso de las
conocidas reservas mundiales, era virtualmente imposible -
20 utilizar los procedimientos de electroseparación sin puri-
ficar primeramente la solución; a menos que tuviese lugar
tal pre-purificación, el cobre depositado en el cátodo era
impuro e inutilizable. Los costos correspondientes a la pu-
rificación de la solución hacían impracticable el procedi-
25 miento desde un punto de vista económico.

 Es por consiguiente un objeto de la presente inven-
ción proporcionar un procedimiento y un aparato que utili-
zan la electroseparación para extraer metales puros de mi-
nerales muy impuros y de bajo grado.

30 Otro objeto de la invención es proporcionar un pro



337311

1 cedimiento y un aparato mediante los cuales puede extraer-
se metal puro de soluciones de minerales muy impuros y de
bajo grado, sin requerir ningún proceso o purificación pre
liminar.

5 Otro objeto de la invención es proporcionar un pro
cedimiento y un aparato mediante los cuales el metal puro
puede extraerse de soluciones de mineral muy impuro y de -
bajo grado de una manera sencilla, eficiente y al mismo -
tiempo extremadamente económica.

10 Una ventaja obtenida mediante la presente inven- -
ción es el beneficio general derivado de la extracción eco
nómica de metal puro de soluciones de minerales impuros y
de bajo grado.

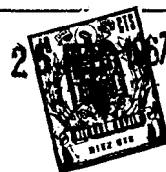
15 Otra ventaja obtenida mediante la presente inven--
ción consiste en que pueden emplearse superiores densida
des de corriente para la extracción de varios metales, in-
cluyendo al cobre, respecto a las densidades de corriente
que podían utilizarse hasta ahora.

20 Otros objetos y ventajas resultarán evidentes en -
la siguiente descripción, considerada en relación con los
dibujos adjuntos. Se entenderá que los dibujos y las des--
cripciones son meramente ilustrativas y no pretenden en mo
do alguno limitar el ámbito de la invención.

En los dibujos:

25 La figura 1 es una vista en sección transversal -
simplificada de una versión de la presente invención, que
muestra un tanque electrolítico construido de acuerdo con
la invención y usado para llevar a cabo el procedimiento -
de electroproducción de la invención.

30 La figura 2 es una vista terminal en sección trans



337311

1 versal del tanque de la figura 1.

La figura 3 es una vista en sección transversal ampliada de una sección del tanque de la figura 1.

5 La figura 4 es una vista en sección transversal ampliada de orificios de control de flujo en el fondo falso del tanque de las figuras 1 a 3.

La figura 5 es una vista en sección transversal simplificada de otra versión de la presente invención, que muestra un tanque electrolítico construido de acuerdo con la invención y utilizable para llevar a cabo el procedimiento de la invención.

10

La figura 6 es una vista terminal en sección transversal del tanque de la figura 5.

La figura 7 es una vista en sección transversal ampliada de una sección del tanque de la figura 5; y

15

La figura 8 es una vista en sección transversal ampliada de orificios de control de flujo en las tuberías colocadas a lo largo del fondo del tanque de las figuras 5 a 7.

20 A efectos ilustrativos, se describirá la invención en relación con la extracción de cobre de una solución de alimentación de cobre. Esto se ha realizado solamente para mostrar la invención, que puede utilizarse con igual eficacia para la extracción de otros metales, tales como zinc, níquel, cromo, etc.

25

En la figura 1 se muestra una construcción particular de pila que ha resultado ser muy ventajosamente utilizable en la práctica del procedimiento de la presente invención. El tanque 11 está provisto de un canal inferior 12. El tanque contiene varios ánodos 13 contruídos para

30

- 6 =
337311

25 FEB



1 la producción ilustrativa de cobre, de un 6% de antimonio
en plomo y una serie de cátodos 14 construídos de lámina
gruesa de cobre de grado reactivo. En el tanque 11 se mues-
tran 11 ánodos y 10 cátodos espaciados entre sí, compren- -
5 diendo todos ellos unas láminas planas paralelas unas a -
otras. Evidentemente, pueden utilizarse ánodos y cátodos -
de diferentes formas y en diferentes cantidades para la ex-
tracción de metal bajo condiciones variables. El borde in-
ferior de cada una de las láminas ilustradas 13 y 14 está
10 espaciado del fondo falso 12 para permitir el flujo de -
electrolito entre los bordes inferiores de las láminas y -
la superficie superior del fondo falso.

Para extraer cobre usando la pila ilustrada, se -
bombee una solución de alimentación que contenga cobre o -
15 se introduce por gravedad en la tubería de entrada 15. El
electrolito es retirado del otro extremo del tanque 11 a -
través de una tubería de salida 16 y se bombea mediante -
una adecuada bomba 17 a través de un rotámetro 18 a la en-
trada 19 del fondo falso de la pila. El electrolito se des-
20 plaza entre el fondo verdadero de la pila 11 y el fondo -
falso 12 y ascendentemente a través de una serie de peque-
ñas aberturas 20 situadas junto a cada uno de los ánodos
13 y por debajo de ellos.

Los ánodos y cátodos están conectados a sus respec-
25 tivas barras colectoras, de las cuales sólo se muestra la
barra colectora 22, que se extiende a lo largo de la parte
superior de la pila 11 y sobre ella. No es necesario que -
estas barras colectoras se sitúen por encima, pues son ade-
cuadas unos medios convencionales de contacto eléctrico. -
30 El licor, al que también se hace referencia por electroli-

337311



1 to gastado, fluye fuera de la pila 11 por medio de una tu-
bería de salida 23 en cantidades iguales a la entrada de
alimentación, menos las pérdidas por evaporación.

5 La figura 3 ilustra un nuevo esquema de flujo de
la presente invención. El electrolito en recirculación -
proporciona una trayectoria de circulación completa 30 al-
rededor de cada electrodo 14. Seguidamente, el electrolito
fluye por debajo de los ánodos y cátodos y al exterior
hacia la derecha, como se indica mediante las flechas de
10 flujo.

En la figura 4 se muestra con mayor detalle un -
par de aberturas de entrada 20. Como puede verse, los ex-
tremos superiores de las aberturas de entrada 20 están -
avellanados a fin de producir un deseado esquema de flujo
del electrolito. Naturalmente, pueden emplearse otros me-
15 dios para obtener el necesario esquema de flujo.

Esta invención no se limita al uso de una forma -
específica de tanque electrolítico, pudiéndose utilizar -
otra forma de tanque como la ilustrada en las figuras 5 a
20 8. Siempre que sea posible, se han utilizado los mismos -
números para identificar porciones similares de la cons-
trucción del tanque.

Como se muestra, un tanque convencional 11 contie-
ne varios ánodos 13 y cátodos 14 construídos como se des-
25 cribe en relación con el tanque ilustrado en la figura 1.
A lo largo del fondo del tanque se disponen una tubería -
de entrada 24 y tuberías de salida 25. En esta construc-
ción, el borde inferior de cada uno de los electrodos 13
y 14 está espaciado de las tuberías de entrada y salida -
30 24 y 25 de control de flujo, de manera que la circulación



337311

1 de electrolito en el área de las superficies catódicas es-
té sustancialmente libre de turbulencia. La solución de -
alimentación o licor portador de metal es recirculado por -
5 medio de una adecuada bomba 17 en la dirección de las fle-
chas a través de un dispositivo medidor 18 y hacia la tube-
ría de entrada 24. La solución se desplaza luego ascendente-
mente a través de una serie de pequeñas aberturas 26 dis-
puestas junto a los ánodos 13 y por debajo de ellos. Como se
muestra, el flujo se dirige ascendentemente hacia la super-
10 ficie y progresa descendentemente a lo largo de cada super-
ficie catódica hasta una serie de pequeñas aberturas de sa-
lida 27 dispuestas en las tuberías de salida 25. Las aber-
turas de salida están situadas junto a cada uno de los cá-
todos 14 y por debajo de ellos. Como se indica con referen-
15 cia a las figuras 1 a 4, los cátodos y ánodos están conec-
tados a sus respectivas barras colectoras ejemplificadas -
por la barra colectoras 22. El licor fluye al exterior de -
la pila desde las tuberías de salida 25 en cantidades igua-
les a la entrada de alimentación, menos las pérdidas por -
20 evaporación.

La figura 8 muestra el detalle de una de las tube-
rías 24, que se ilustra con las aberturas 26 avellanadas.-
Se comprenderá que esta construcción elimina toda interfe-
rencia del flujo de la solución, que en caso contrario pu-
25 diera ser causada por rebabas metálicas o fragmentos que -
quedan después de taladrar los orificios. Sin embargo, las
aberturas pueden ser de cualquier construcción deseada.

La presente invención incluye el descubrimiento de
los fenómenos y resultados imprevistos que tienen lugar di-
30 rigiendo el electrolito a lo largo de una trayectoria pre-



337311

1 determinada a través de una pila utilizando una predeter-
minada velocidad de flujo del electrolito entre los ánodos
y los cátodos.

5 Se establece un procedimiento para recuperar meta-
les de elevada pureza de soluciones cuyas impurezas eran -
tales que sería impracticable intentar la recuperación de
los metales deseados de ellas. El uso del procedimiento im-
pide la acumulación concentrada de iones indeseables en -
las superficies anódicas y catódicas de una pila electrolí-
tica, al mismo tiempo que permite que la concentración de
10 los iones deseados de la interfase solución-electrodo per-
manezca suficientemente elevada para conseguir su práctica
neutralización y descarga. Específicamente, las caracterís-
ticas de circulación de fluido de la solución cargada de -
15 iones en la interfase solución-electrodo son controladas -
de tal manera que el metal deseado puede galvanizarse en -
forma de elevada pureza a partir de una solución que contenga
elevadas concentraciones de iones indeseables como impu-
rezas, sin neutralizar los iones indeseables o proporcio-
20 nar medios impracticables o antieconómicos para su control
o anterior eliminación de la solución.

Más específicamente, hemos descubierto que el es-
quema de circulación localizado entre los pares individua-
les de ánodo-cátodo que controla la calidad del material -
25 catódico producido se relaciona con las características de
flujo del electrolito que entra en el área ánodo-cátodo. -
Por consiguiente, es posible establecer una relación entre
estas características de flujo de entrada y la calidad del
material catódico producido. Mediante el control de estas
30 características de flujo de entrada, es posible recuperar



337311

1 metales de soluciones sin ningún costoso tratamiento de -
prepurificación, muchas veces imposible.

Las características de circulación de fluido del -
electrolito, con el uso del procedimiento de la presente -
5 invención, pueden medirse por medio de un número Reynolds.
El número Reynolds es un número puro sin dimensión y se -
calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Número Reynolds} = \frac{DV}{\mu} \rho$$

10 donde:

V = velocidad en la abertura de entrada en sec-
ción transversal, medida en pies/segundo.

D = diámetro de la abertura, en pies.

ρ = densidad del electrolito en libras_m por
pie cúbico

15 μ = viscosidad del electrolito en libras_m por
pie-segundo

Ejemplificativas del cálculo del número Reynolds son
las situaciones en las que D es de 1/8 pulgada (3,175 mm.)
V es igual a 1,84, ρ es igual a 79,4 y μ es igual a 0,00289
20 Con estos datos, el número Reynolds es 526. Otro ejemplo -
lo constituye una situación en la que D es igual a 1/16, V
es igual a 7,41, ρ es igual a 79,4 y μ es igual a 0,00289.
Bajo tales condiciones, el número Reynolds es 885. Se ha -
observado que en la consecución de los resultados de la -
25 presente invención, se usan velocidades, diámetros, densi-
dad de electrolito y viscosidad de electrolito de tal natu-
raleza que el número Reynolds sea aproximadamente superior
a 60.

30 El número Reynolds utilizado depende de tales fac-
tores medibles como el tamaño de la abertura de entrada, y



337311

1 la velocidad del flujo del líquido en el punto de entrada,
tomamos ambos conjuntamente con la densidad del electroli-
to y su viscosidad. Este número se calcula mediante la an-
terior ecuación, como se muestra en los siguientes ejem- -
5 plos.

EJEMPLOS ILUSTRATIVOS

10 Cuando el diámetro de la abertura es de 1/8 de pul-
gada (3,175 mm.), la velocidad en la abertura de entrada es
de 0,21 pie por segundo (0,064 mts.), la densidad del elec-
trolito es de 79,4, la viscosidad del electrolito es de
0,00289 y la impureza consiste en aluminio o análogo, el -
número Reynolds es de 60 y se obtienen los excelentes re--
sultados de una extracción de cobre puro.

15 Cuando el diámetro de la abertura es de 1/8 de pul-
gada (3,175 mm.), la velocidad en la abertura de entrada -
es de 1,84 pies (0,561 mts.) por segundo, la densidad del
electrolito es de 79,4, la viscosidad del electrolito es -
de 0,00289 y la impureza comprende iones férricos, el núme-
ro Reynolds es de 526 y los resultados son excelentes.

20 Cuando el diámetro de la abertura es de 1,16 pulga-
das (1,587 mm.), la velocidad en la abertura de entrada es
de 7,41 pies (2,258 mts.) por segundo, la densidad del -
electrolito es de 79,4, la viscosidad del electrolito es
de 0,00289 y la impureza comprende iones férricos, el núme-
25 ro Reynolds es de 1.060 y los resultados son excelentes.

30 Cuando el diámetro de la abertura de entrada es de
1/2 pulgada (12,7 mm.) la velocidad en la abertura de en--
trada es de 0,115 pie (0,035 mts.) por segundo, la densi--
dad del electrolito es de 79,4, la viscosidad del electro-
lito es de 0,00289 y la impureza comprende iones férricos,

337311

25 FEB



1 el número Reynolds es de 66 y los resultados son buenos.

5 Cuando el diámetro de la abertura es de $1/64$ pulgada (0,396 mm.), la velocidad en la abertura de entrada es de 29,55 pies (9,006 mts.) por segundo, la densidad del -
electrolito es de 79,4, la viscosidad del electrolito es -
de 0,00289 y la impureza comprende iones férricos, el número Reynolds es de 1.055 y los resultados son excelentes.

10 Cuando el diámetro de la abertura es de $1/4$ de pulgada (6,350 mm.), la velocidad en la abertura de entrada -
es de 0,46 pie (0,140 mts.) por segundo, la densidad del -
electrolito es de 79,4, la viscosidad del electrolito es -
de 0,00289 y la impureza comprende iones férricos, el número Reynolds es de 263 y los resultados son excelentes.

15 Cuando el diámetro de la abertura es de $3/8$ de pulgada (9,525 mm.), la velocidad en la abertura de entrada -
es de 22,3 pies (6,797 mts.) por segundo, la densidad del
electrolito es de 79,4, la viscosidad del electrolito es -
de 0,00289 y las impurezas comprenden iones férricos, iones
cloruros y aluminio, el número Reynolds es aproximadamente
20 de 1.917 y los resultados son buenos.

25 Cuando el diámetro de la abertura es de $1/8$ de pulgada (3,175 mm.), la velocidad en la abertura de entrada -
es de 14,32 pies (4,364 mts.) por segundo, la densidad del
electrolito es de 71,26, la viscosidad del electrolito es
de 0,00163 y la impureza comprende iones férricos, iones -
manganesos e iones cloruros, el número Reynolds es de
6.521,2 y los resultados son excelentes.

30 Cuando el diámetro de la abertura es de $5/32$ de -
pulgada (3,968 mm.) la velocidad de la abertura de entrada
es de 24,3 pies (7,406 mm.) por segundo, la densidad del -



337311

1 electrolito es de 73,13, la viscosidad del electrolito es de 0,00237 y la impureza comprende iones férricos e iones cloruros, el número Reynolds es de 9.763,2 y los resultados son excelentes.

5 Cuando el diámetro de la abertura es de 7/32 de - pulgada (5,556 mm.), la velocidad de la abertura de entrada es de 17,4 pies (5,303 mts.) por segundo, la densidad - del electrolito es de 73,13, la viscosidad del electrolito es de 0,00237 y la impureza comprende iones férricos e io-
10 nes cloruros, el número Reynolds es de 9.787,3 y los resul- tados son excelentes.

15 Cuando el diámetro de la abertura es de 5/32 de - pulgada (3,968 mm.), la velocidad de la abertura de entrada es de 26,8 pies (5,120 mts.) por segundo, la densidad - del electrolito es de 71,26, la viscosidad del electrolito es de 0,00163 y la impureza comprende iones férricos e io- nes cloruros, el número Reynolds es de 15.255,6 y los re- sultados son excelentes.

20 Se comprenderá que los ejemplos ilustrativos se re- fieren a pilas de un tamaño comprendido entre una profundi- dad de electrolito de 3 pulgadas (76,2 mm.) y de 3 pies - (0,914 mts.). En vista del hecho de que la velocidad en la abertura de entrada puede variar dependiendo de la profun- didad del tanque, los números Reynolds variarán en conse-
25 cuencia, dependiendo de la profundidad de la solución.

30 Es posible predeterminar las características de - flujo necesarias, precalculando el número Reynolds. Como - se indica, se ha observado que han de utilizarse números - Reynolds superiores a 60 aproximadamente, teniendo en cuen- ta todas las condiciones de impurezas de la solución y las

337311

25 F



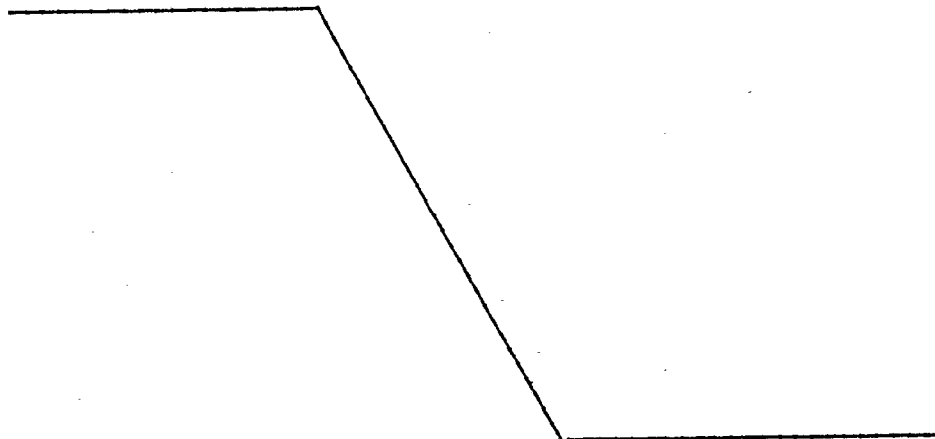
1 dimensiones prácticas del tamaño de abertura, tamaño de la pila y velocidad en la abertura de entrada.

5 Aunque esta descripción se refiere a un medio ilustrativo para conseguir el tipo de circulación ilustrado en los dibujos, esta circulación puede obtenerse de varias maneras. El esquema de flujo utilizado es muy ventajoso porque la circulación descendente en el cátodo tiende a que - toda formación dendrítica se produzca en dirección vertical, con preferencia a un desarrollo lateral. Esto elimina
10 las dificultades hasta ahora encontradas con el incremento en el desarrollo catódico hasta el punto en que se establece una condición de acortamiento en el ánodo.

15 La naturaleza espectacular de las mejoras obtenidas en la extracción de metales a partir de minerales impuros usando la presente invención, se ilustra en la siguiente tabla I. Esta tabla muestra los resultados de ensayos en los que se intentó extraer un metal ejemplificativo, concretamente cobre, de una solución electrolítica impura usando - los procedimientos del arte anterior y compara estos resultados con los obtenidos con el uso de los procedimientos -
20 de la presente invención.

25

30



337311

25 FEB 1967

TABLA I

337311

Ensayos de electroseparación

Características fluidas circulantes del electroli... usando el procedimiento del arte anterior en una pila dotada de 11 ánodos y 10 cátodos y un ritmo de flujo de 10 galones por minuto por pie cuadrado (407,45 lbs. por minuto por m2.) (aproximadamente)

Características fluidas circulantes del electroli... usando el procedimiento de esta invención, con un número Reynolds superior a 400 y usando 10 ánodos y 10 cátodos con un ritmo de flujo de 10 galones por minuto por pie cuadrado (407,45 lbs. por minuto por m2.) aproximadamente

1 Producción catódica, principalmente un polvo deficientemente adherente, inadecuado para su uso.

Cátodo sólido y cristalino a la máxima densidad de corriente ensayada -- 45 amperios/pie cuadrado.

2 Concentraciones de (SO4)3AL2 a un máximo de 150 g/l.

Cátodo sólido y muy cristalino a una máxima concentración de (SO4)3AL2 ensayado -- 150 g/l

3 Concentraciones de Mn a un máximo de 2 g/l.

Cátodo sólido y cristalino a ritmos de circulación superiores a 8 gpm/pie cuadrado. Sin formación de permanganato.

4 Concentración de Cu a un máximo de 45 g/l.

Sin formación de polvo en el cátodo hasta que la concentración en Cu descendió por debajo de 8 g/l.

5 Concentración de Cl- a un máximo de 1,05 g/l

El contenido en Cl- catódico no alcanzó del 1 al 1,5% hasta que la solución contenía de 0,8 a 1,05 g/l de Cl

6 Concentración de Fe+++ y 1 g/l ion Cl-

Producción catódica sólida y cristalina -- sin producción de polvo.

7 Desarrollo dendrítico de concentraciones de solución anteriormente mostradas

Insuficiente desarrollo -- eficiencia de corriente 85%

Concentración ácida 30 g/l

Voltaje requerido, 2,1 voltios

Voltaje mínimo requerido, 3 voltios.

337311

TABLA

Ensayos de elec

Características fluídas circula
electrolito usando el procedim
arte anterior en una pila dota
ánodos y 10 cátodos y un ritmo
de 10 galones por minuto por p
(407,45 lts. por minuto por m2
damente)

1

5

Varios parámetros de
operación

10

15

20

25

30

- 1 Densidades de corriente superiores a 16 amperios por pie cuadrado
Producción catódica, principal polvo deficientemente adherido para su uso.
- 2 Concentraciones de $(SO_4)_3Al_2$ a un máximo de 150 g/l.
Producción catódica formada e inútil a 30 g/l $(SO_4)_3Al_2$
- 3 Concentraciones de Mn a un máximo de 2 g/l.
Cátodos de deficiente calidad eficiencias de corriente (60-va formación de permanganato.
- 4 Concentración de Cu a un máximo de 45 g/l.
Cátodo convertido en polvo eficiencias disminuídas a concentraciones inferiores a 16 g/l.
- 5 Concentración de Cl^- a un máximo de 1,05 g/l
Al 0,2 a 0,4% de Cl^- en solución todos contenían del 1 al 1,5%
- 6 Concentración de 4 g/l iones Fe^{+++} y 1 g/l ion Cl^-
Producción catódica de un polvo inútil
- 7 Desarrollo dendrítico de concentraciones de solución anteriormente mostradas
Excesivo desarrollo y eficiencia muy baja (75%)
Concentración ácida 30 g/l
Voltaje mínimo requerido, 3 v

37311

25 FEB



1967

TABLA I

337311

Ensayos de electroseparación

Características fluídas circulantes del -
electrolito usando el procedimiento del -
arte anterior en una pila dotada de 11 -
ánodos y 10 cátodos y un ritmo de flujo -
de 10 galones por minuto por pie cuadrado
(407,45 lts. por minuto por m².) (aproximadamente)

Características fluídas circulantes del
electrolito usando el procedimiento de
esta invención, con un número Reynolds
superior a 400 y usando 10 ánodos y 10
cátodos con un ritmo de flujo de 10 ga-
lones por minuto por pie cuadrado (407,45
lts. por minuto por m²) aproximadamente

Producción catódica, principalmente un -
polvo deficientemente adherente, inadecua-
do para su uso.

Cátodo sólido y cristalino a la máxima
densidad de corriente ensayada -- 45 am-
perios/pie cuadrado.

Producción catódica formada en un polvo
inútil a 30 g/l (SO₄)₃Al₂

Cátodo sólido y muy cristalino a una má-
xima concentración de (SO₄)₃Al₂ ensaya-
do -- 150 g/l

Cátodos de deficiente calidad -- bajas -
eficiencias de corriente (60-70%) -- noci-
va formación de permanganato.

Cátodo sólido y cristalino a ritmos de
circulación superiores a 8 gpm/pie cua-
drado. Sin formación de permanganato.

Cátodo convertido en polvo inútil y efi-
ciencias disminuidas a concentraciones -
inferiores a 16 g/l.

Sin formación de polvo en el cátodo has-
ta que la concentración en Cu descendió
por debajo de 8 g/l.

Al 0,2 a 0,4% de Cl⁻ en solución, los cá-
todos contenían del 1 al 1,5% de Cl⁻

El contenido en Cl⁻ catódico no alcanzó
del 1 al 1,5% hasta que la solución con-
tuvo de 0,8 a 1,05 g/l de Cl⁻

Producción catódica de un polvo de cobre
inútil

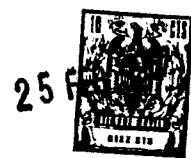
Producción catódica sólida y cristalina
-- sin producción de polvo.

Excesivo desarrollo y eficiencia de co-
rriente muy baja (75%)

Insignificante desarrollo -- eficiencia
de corriente 85%.

Voltaje mínimo requerido, 3 voltios.

Voltaje requerido, 2,1 voltios



337311

1 Los ensayos a partir de los cuales se preparó la -
tabla, muestran claramente que cuando se siguieron los pro-
cedimientos de la presente invención se obtuvo cobre puro
con:

- 5
1. Densidad de corriente muy superior;
 2. Concentraciones muy superiores de $(SO_4)_3Al_2$;
 3. Una concentración en manganeso de hasta 2 g/l por lo menos;
 4. Concentraciones muy inferiores de cobre;
 5. Concentraciones muy superiores de cloruros;
 - 10 6. Concentraciones combinadas muy superiores de purezas férricas y cloruros;
 7. Densidades nocivas sustancialmente reducidas;
 8. Eficiencia de corriente sustancialmente mejorada; y
 - 15 9. Inferior voltaje para una determinada concentración de electrolito.

La extracción de cobre puro de la solución impura es por consiguiente obtenida eficazmente bajo todas las -
condiciones adversas cuando se usa el procedimiento aquí -
descrito.

20 Además de las impurezas anteriormente señaladas, se han electroseparado metales de otras impurezas presen--
tes en los electrolitos mediante el uso del procedimiento de la presente invención. Tales impurezas incluyen yeso y sílice, así como concentraciones de nitratos de hasta 1 g/
25 1. Significativamente, el procedimiento de la presente in vención no requiere el uso de los costosos auxiliares elec-
troseparadores, como es necesario cuando se usan los pro-
cedimientos del arte anterior. En efecto, cuando se usa -
la presente invención, se obtiene el 99,95% de cobre de -
30 las soluciones muy impuras, como se expone en la tabla I.



337311

1 Indicativo de la pequeña cantidad de impurezas que queda -
en el cobre, es el resultado del análisis de impurezas que
se señala en la siguiente tabla II.

TABLA II

5 Análisis de impurezas de cobre recuperado con el uso
de la presente invención, como se ilustra en la Ta--
bla I

	Silicio	0,0022 %
	Magnesio	0,00036
	Plomo	0,010
10	Hierro	0,0005
	Aluminio	0,001
	Plata	0,00029
	Calcio	0,0074

15 y el resto de las impurezas es principalmente oxígeno.

Usando las características del esquema de flujo -
de nuestro procedimiento, la pila ilustrativa de la figu-
ra 1 ha resultado funcionar satisfactoriamente a densida-
des de corriente que varían entre 5 y 45 amperios por pie
cuadrado, registrándose la mayor parte de los datos a 30
20 amperios por pie cuadrado, en lugar de la densidad de co-
rriente normal de 7 a 18 amperios por pie cuadrado de las
pilas anteriores que no incorporan esta invención. La di-
ferencia de potencial entre los ánodos y los cátodos es -
aproximadamente de 2,1 voltios a una densidad de corrien-
25 te de 30 amperios por pie cuadrado aproximadamente, con -
concentraciones ácidas no inferiores a 29 g/l aproximada-
mente de ácido sulfúrico (SO₄H₂). Los voltajes, natural--
mente, son determinados básicamente por la serie electro-
30 motriz. Cuando se usan pilas que no incorporan esta inven



337311

1 ción, la polarización precisaría un voltaje algo superior
que a su vez tendería a causar la electrolización de inde-
seados iones metálicos de la solución. Por ejemplo, un vol-
taje superior tendería a causar la reducción de iones fé--
5 rricos además del deseado cobre. Los iones férricos son -
frecuentemente encontrados en el mineral de cobre y su pre-
sencia es uno de los factores que han de recibir una espe-
cial consideración en el uso de aparatos y procedimientos
de electroseparación. Sin embargo, éstos no son los únicos
10 iones inconvenientes comúnmente presentes como impurezas -
en la solución.

Usando un 85% de eficiencia de corriente como favo-
rable límite económico inferior para la producción de co--
bre y basando la determinación de esta eficiencia en el he-
15 cho de que un faradio produciría teóricamente un peso equi-
valente de un gramo de cobre si la eficiencia fuese de 100
%, se ha observado que una pila construída y utilizada de
acuerdo con nuestro método funcionaría con unaeficiencia -
del 85% por lo menos, aún cuando haya una concentración de
20 manganeso, sulfato aluminico, iones cloruros, iones nitra-
tos u otras impurezas.

En la siguiente tabla III se muestran variaciones
en las concentraciones de indeseados iones y su efecto so-
bre el funcionamiento de la pila de la presente invención.
25 En cada uno de los ejemplos, la designación "cabeza" indi-
ca la composición del licor de lejivado inicial al entrar
en la pila y la designación "gastada" indica la composi- -
ción del material después de que los iones de cobre han si-
do reducidos a cobre metálico. La concentración de los io-
30 nes, o productos químicos, se indican en gramos por litro.

337311

337311



1

TABLA III

Ensayos con utilización del procedimiento de la presente invención a un número Reynolds superior a 400

	<u>Solución</u>	<u>g/l. Cu</u>	<u>g/l. H₂SO₄</u>	<u>g/l. Fe⁺³</u>	<u>g/l. Cl</u>	<u>g/l. Mn</u>	<u>g/l. NO₃</u>	<u>Promedio de voltajes re- gistrados.</u>	<u>Ensayo del cátodo del cobre.</u>	<u>Eficiencia de corriente</u>
5	Cabeza Gastada	21,76 9,16	8,93 34,24	1,03 1,15	0,41 0,46	0,36 0,36	0,05 0,04	2,3	99,96%	92,3%
					<u>Ejemplo II</u>					
10	Cabeza Gastada	23,48 18,16	28,15 43,04	1,32 1,56	0,43 0,46	0,40 0,41	0,09 0,07	2,15	99,95	92,1
					<u>Ejemplo III</u>					
15	Cabeza Gastada	28,65 21,48	27,14 42,95	1,66 1,72	0,51 0,51	0,40 0,92	0,07 0,11	2,15	99,97	91,5
					<u>Ejemplo IV</u>					
20	Cabeza Gastada	30,78 25,21	40,66 56,38	1,12 1,54	0,60 0,49	0,37 0,37	0,08 0,05	2,1	99,96	91,6
					<u>Ejemplo V</u>					
25	Cabeza Gastada	28,8 22,4	2,86 17,0	2,07 2,19	0,63 0,49	0,52 0,48	0,11 0,16	2,36	99,95	90,8
					<u>Ejemplo VI</u>					
30	Cabeza Gastada	44,3 22,5	5,7 80,6	3,1 3,4	0,46 0,48	0,65 0,69	0,34 0,4	2,1	99,94	87,4
					<u>Ejemplo VII</u>					
30	Cabeza Gastada	30,0 15,1	15,8 87,9	4,29 4,50	0,46 0,48	1,87 2,23	0,79 0,93	2,09	99,93%	85,3%

30

337311

1

Ensayos con utilización del
un número R

5	<u>Solución</u>	<u>g/l. Cu</u>	<u>g./l. H₂SO₄</u>	<u>g./l. Fe⁺³</u>	<u>g./l. C</u>
	Cabeza	21,76	8,93	1,03	0,41
	Gastada	9,16	34,24	1,15	0,46
10	Cabeza	23,48	28,15	1,32	0,43
	Gastada	18,16	43,04	1,56	0,46
	Cabeza	28,65	27,14	1,66	0,51
	Gastada	21,48	42,95	1,72	0,51
15	Cabeza	30,78	40,66	1,12	0,60
	Gastada	25,21	56,38	1,54	0,49
20	Cabeza	28,8	2,86	2,07	0,63
	Gastada	22,4	17,0	2,19	0,49
	Cabeza	44,3	5,7	3,1	0,46
	Gastada	22,5	80,6	3,4	0,48
25	Cabeza	30,0	15,8	4,29	0,46
	Gastada	15,1	87,9	4,50	0,48
30					

337311

337311



TABLA III

sayos con utilización del procedimiento de la presente invención a un número Reynolds superior a 400

<u>Ejemplo I</u>					<u>Promedio de voltajes registrados.</u>	<u>Ensayo del cátodo del cobre.</u>	<u>Eficiencia de corriente</u>
<u>SO₄</u>	<u>g./l. Fe⁺³</u>	<u>g./l. Cl</u>	<u>g./l. Mn</u>	<u>g./l. NO₃</u>			
3	1,03	0,41	0,36	0,05	2,3	99,96%	92,3%
4	1,15	0,46	0,36	0,04			
<u>Ejemplo II</u>							
5	1,32	0,43	0,40	0,09	2,15	99,95	92,1
4	1,56	0,46	0,41	0,07			
<u>Ejemplo III</u>							
4	1,66	0,51	0,40	0,07	2,15	99,97	91,5
5	1,72	0,51	0,92	0,11			
<u>Ejemplo IV</u>							
6	1,12	0,60	0,37	0,08	2,1	99,96	91,6
8	1,54	0,49	0,37	0,05			
<u>Ejemplo V</u>							
6	2,07	0,63	0,52	0,11	2,36	99,95	90,8
7	2,19	0,49	0,48	0,16			
<u>Ejemplo VI</u>							
7	3,1	0,46	0,65	0,34	2,1	99,94	87,4
5	3,4	0,48	0,69	0,4			
<u>Ejemplo VII</u>							
3	4,29	0,46	1,87	0,79	2,09	99,93%	85,3%
3	4,50	0,48	2,23	0,93			

33731125



1 Como se indica, los iones férricos representan uno
de los cationes más inconvenientes, debido a sus caracte--
rísticas rebajadoras de la eficiencia y los iones cloruros
representan uno de los aniones más inconvenientes debido al
5 posible depósito de cloruro cuproso insoluble en las pla--
cas, y la cuarta columna de la tabla muestra que su concen-
tración no cambia apreciablemente, incluso en los ejemplos
4 y 5, mientras que en los ejemplos 1, 2, 6 y 7 la concen-
tración de iones cloruros aumenta al reducirse el cobre. -
10 Con los procedimientos del arte anterior, unos niveles de
cloruros de 0,1 g/l aproximadamente se consideran el máxi-
mo que puede tolerarse. Más allá de este punto, no es posi-
ble la extracción de metales puros y si el mineral entrante
contiene suficiente material cloruro soluble para incre-
15 mentar los niveles de cloruro aproximadamente en 0,1 g/l,
han sido necesarios unos adicionales procedimientos de pu-
rificación preliminares costosos e impracticables. Con el
uso de la presente invención, pueden tolerarse sin embargo
niveles de cloruros por lo menos doblemente elevados, al -
20 tiempo que se extrae metal sustancialmente puro.

 La concentración máxima normal de iones férricos -
del arte anterior es aproximadamente de 2,0 a 2,5 g/l y -
con la presente invención puede extraerse metal puro con -
concentraciones en iones férricos por lo menos doblemente
25 elevadas. En muchos casos, esto permite que el cobre del -
mineral disuelto sea llevado directamente a la pila sin -
ninguna disminución preliminar de los iones férricos.

 Los ejemplos 6 y 7 muestran que la eficiencia de -
la presente invención es incluso superior al 85%, aún con
30 concentraciones muy elevadas en iones férricos. En el ejem

337311

25



1 plo 7, no sólo se encuentran presentes los iones férricos,
sino también los iones manganesos y nitratos en elevada -
concentración, sin que la eficiencia de las operaciones -
descienda por debajo del 85%.

5 Unas condiciones operantes típicas según la presen-
te invención incluyen una temperatura del electrolito de
50 a 55°C, que puede mantenerse dentro de este valor me- -
diante adecuados calentadores u otros medios. Los ritmos -
de circulación que se han usado en la práctica varían en--
10 tre 1,0 y 4 galones (3,785 litros y 15,142 litros) por mi-
nuto en una pila dotada de un volumen total de electrolito
de 2,1 galones (8,149 litros) y de un espaciamento entre
centros de cátodo a cátodo de 5 pulgadas (127,0 mm.). La -
conductividad y por consiguiente el voltaje de la pila pue-
15 de mantenerse al nivel adecuado añadiendo suficiente SO_4H_2
para mantener una concentración en ácido libre de 30 g/l -
aproximadamente. Cuando las concentraciones férricas alcan-
zan valores superiores a 4 g/l, el ritmo de circulación se
incrementa desde el 0,6 galón (2,271 litros) por minuto nor-
20 mal a 0,9 galón (3,406 litros) por minutos aproximadamente
lo que en esta versión representa un número Reynolds de 400
aproximadamente en una abertura de 3/16 de pulgada (4,762
mm.) de diámetro. No es necesario emplear ninguna clase de
aditivo, aunque puede ser deseable usar aceite de cobertu-
25 ra para evitar una excesiva evaporación y un aceite ácido
para evitar un excesivo desarrollo de brotes.

Mientras los procedimientos convencionales produ-
cen cátodos muy deficientes y operan a baja eficiencia de
corriente si se hallan presentes iones manganesos en cual-
30 quier grado, el presente procedimiento opera con una míni-

337311²⁵



1 ma circulación inferior a 0,5 galón (1,892 litros) por mi-
nuto, lo que evita la formación de permanganato porque la -
circulación reduce el tiempo de contacto necesario para la
oxidación del manganeso al MnO_4^- .

5 Además, con los procedimientos convencionales, una
concentración de sulfato aluminico de 150 g/l tiene por re-
sultado un depósito de cobre muy deficiente, pero con la -
presente invención, con una circulación mínima inferior a
0,6 galón (2,271 litros) por minuto , no se produce sustan-
10 cialmente ningún efecto nocivo por unas concentraciones en
aluminio tan elevadas como ésta.

15 Con el uso de nuestro procedimiento no hay ningún
nocivo desarrollo dendrífico, como ocurría cuando se usa--
ban las mismas soluciones en anteriores procedimientos co-
nocidos.

Es de destacar que en el uso de la presente inven-
ción la pila ilustrada ha producido cobre puro a razón de
1 libra (0,453 Kg.) aproximadamente por kilowatio-hora de
energía eléctrica de corriente continua.

20 Es también de gran significación el hecho de haber
se demostrado que, mientras los ejemplos presentados en la
tabla I establecen la eficiencia de la presente invención,
las prácticas anteriores conocidas eran totalmente incapa-
ces de producir un material útil. Se comprenderá que en si-
25 tuaciones en las que las impurezas se encuentran a un ni--
vel intermedio a los anteriormente expuestos, y en las que
las prácticas anteriormente conocidas pueden producir un -
material útil con dificultad considerable, el uso de la -
presente invención producirá un material de perfeccionada
30 calidad, con menos dificultad, más económicamente y con -



337311

1 eficiencia muy superior. La tabla III ilustra varios ejem-
plos en los que fué posible la producción de cobre de ele-
vada dureza a elevadas eficiencias, a partir de soluciones
muy impuras mediante la práctica de esta invención.

5 De acuerdo con la presente invención, pueden utili-
zarse superiores densidades de corriente, concretamente de
31,3 amperios por pie cuadrado y superiores, mientras que -
tales densidades no son actualmente utilizables en las téc-
nicas convencionales hasta ahora conocidas.

10 Además, es factible una disminución mucho mayor de
cobre en la solución del electrolito, por ejemplo una dis-
minución a 8/Cu, en comparación con los 13 g/l convenciona-
les. Esta disminución de cobre puede utilizarse aproximada-
mente con las mismas eficiencias y niveles de consumo de -
15 energía ahora obtenibles con el uso de las técnicas conven-
cionales.

El procedimiento y las técnicas de la presente in-
vención han tenido por resultado unos depósitos metálicos
de buena calidad a partir de soluciones cuyas concentracio-
20 nes en impurezas eran tales que hasta ahora se habría con-
siderado electrolíticamente imposible de recuperación.

Aunque las ilustraciones expuestas implican en su
mayor parte el tratamiento de cobre, la invención es igual-
mente eficiente cuando se utiliza en la extracción de zinc
25 níquel, cromo y todos los metales similares que están suje-
tos a electroseparación.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

30 1. Un procedimiento y su correspondiente aparato -



337311

1 para la electroseparación de un metal de una solución impu
 ra, caracterizado el procedimiento porque comprende las -
 operaciones de forzar un electrolito que contiene iones de
 dicho metal a través de una abertura en una corriente diri
 5 gida que se desplaza hacia un ánodo positivo y seguidamen
 te a través de un cátodo negativo; y el mantenimiento de -
 la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo men
 cionados, a un nivel suficiente para reducir iones de di--
 cho metal, en virtud de lo cual se extrae metal relativa--
 10 mente puro de la citada solución impura.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que
 comprende además la retirada de dicho electrolito al gas--
 tarse, la recirculación de electrolito no gastado y la adi
 ción de electrolito fresco para sustituir a dicho electro
 15 lito gastado.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en
 el que la corriente dirigida tiene un número Reynolds supe
 rior a 60 aproximadamente, cuyo número Reynolds se determi
 na mediante la ecuación:

20 Número Reynolds = $\frac{DV}{\mu} \rho$

donde V = velocidad en la abertura de entrada en sección -
 transversal, medida en pies por segundo; D = diámetro de -
 la abertura en pies; ρ = densidad del electrolito en li--
 bras_m por pie cúbico y μ = viscosidad del electrolito en
 25 libras_m por pie-segundo.

4. Procedimiento y su correspondiente aparato para
 la electroseparación de un metal de una solución impura -
 que contiene iones del mismo, cuyo aparato comprende un re
 cipiente, un ánodo, un cátodo, una cantidad de electrolito
 30 en dicho recipiente, estando el ánodo y el cátodo menciona



337311

1 dos por lo menos parcialmente sumergidos en dicho electro-
 lito; una comba para poner en circulación el citado elec-
 5 trolito a lo largo de una corriente predeterminada; y me-
 dios en dicha corriente para dirigir un flujo concentrado
 de dicho electrolito hacia la superficie sumergida de di-
 cho ánodo y seguidamente a través del citado cátodo, con -
 lo cual se extrae metal relativamente puro de la menciona-
 da solución impura.

10 5. Aparato según la reivindicación 4, en la que la
 corriente dirigida tiene un número Reynolds superior a 60,
 cuyo número Reynolds se determina mediante la ecuación:

$$\text{Número Reynolds} = \frac{DV}{\mu} \rho$$

15 donde V = velocidad en la abertura de entrada en sección -
 transversal, medida en pies por segundo; D = diámetro de -
 la abertura en pies; ρ = densidad del electrolito en lí-
 bras_m por pie cúbico y μ = viscosidad del electrolito en
 libras_m por pie-segundo.

20 6. Procedimiento y su correspondiente aparato para
 la electroseparación de un metal de una solución impura, -
 caracterizado el aparato porque comprende un recipiente, -
 una serie de ánodos y cátodos espaciados a lo largo de di-
 cho recipiente, comprendiendo a su vez cada uno de dichos
 ánodos y cátodos una lámina sustancialmente plana; una can-
 25 tidad de electrolito en dicho recipiente, estando por lo -
 menos parcialmente sumergidos dichos cátodos y ánodos en -
 el citado electrolito; un canal por debajo de dichos áno-
 dos y cátodos y espaciado de sus bordes inferiores; una se-
 rie de aberturas que conducen a dicho recipiente, siendo -
 una de tales aberturas adyacente a cada uno de los citados
 30 ánodos; y una bomba para dirigir el electrolito a los refe-



337311

1 ridos canales para forzar una corriente concentrada de di-
cho electrolito a través de tales aberturas y a través de
la superficie sumergida de cada uno de los mencionados án-
dos, mediante lo cual la referida corriente se desplaza -
5 luego a través de dichos cátodos.

7. Procedimiento y su correspondiente aparato para
la electroseparación de un metal de una solución impura, -
caracterizado el aparato porque comprende un recipiente, -
una serie de ánodos y cátodos espaciados a lo largo de di-
10 cho recipiente, comprendiendo a su vez cada uno de los men-
cionados ánodos y cátodos una lámina sustancialmente plana;
una cantidad de electrolito en dicho recipiente, estando -
por lo menos parcialmente sumergidos los referidos ánodos
y cátodos en dicho electrolito; por lo menos una tubería de
15 entrada y por lo menos una tubería de salida situadas jun-
to al fondo de los ánodos y cátodos; una serie de abertu--
ras en dichas tuberías de entrada y salida, siendo adyacen-
te una de dichas aberturas a cada uno de los referidos án-
dos; y una bomba para dirigir el electrolito a los citados
20 canales para forzar una corriente concentrada de dicho -
electrolito a través de las citadas aberturas y de la su--
perficie sumergida de cada uno de tales ánodos, con lo -
cual la mencionada corriente se desplaza luego a través de
los citados cátodos.

25 8. Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA LA ELEC-
TROSEPARACION DE UN METAL DE UNA SOLUCION IMPURA".

337311

25 FEB



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 25 de Febrero 1.967

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30

337311

337311

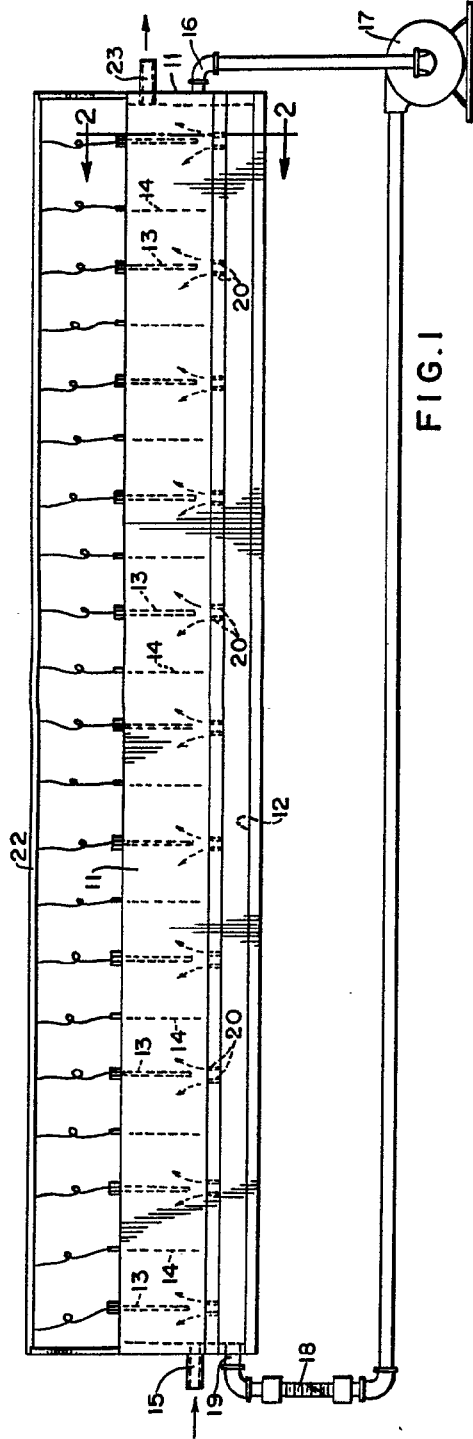


FIG. 1

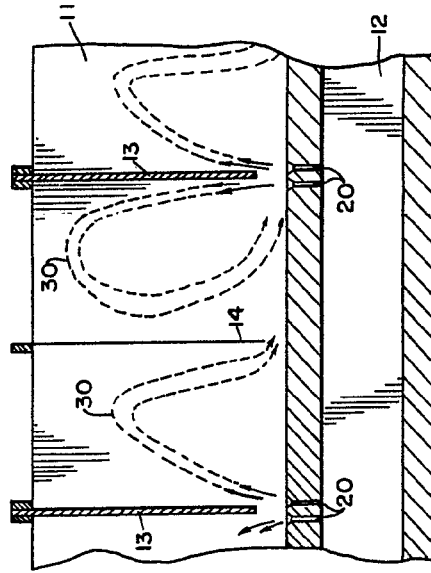


FIG. 3

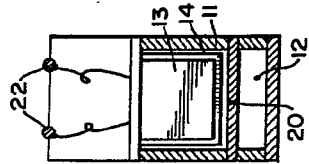


FIG. 2

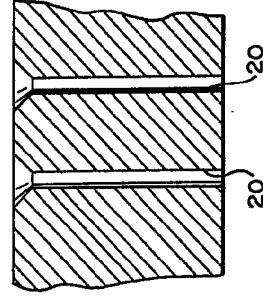


FIG. 4

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 25 DE Febrero DE 19 57
 BERNABE, S. A.
 E. P.

337311

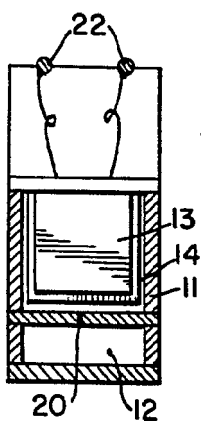
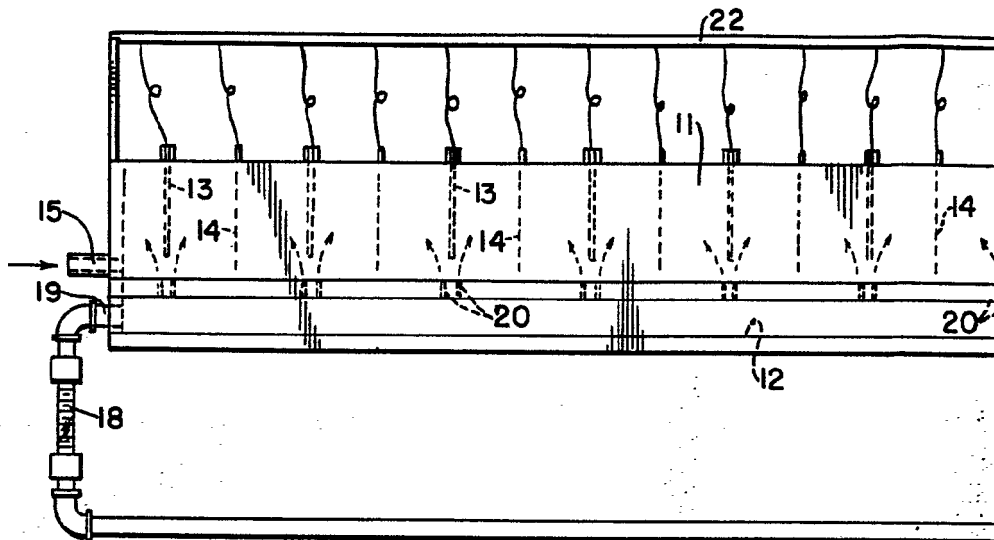


FIG. 2

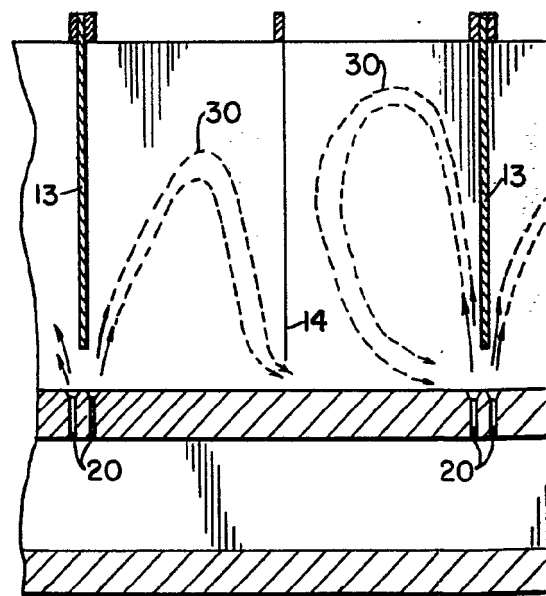


FIG. 3

357311

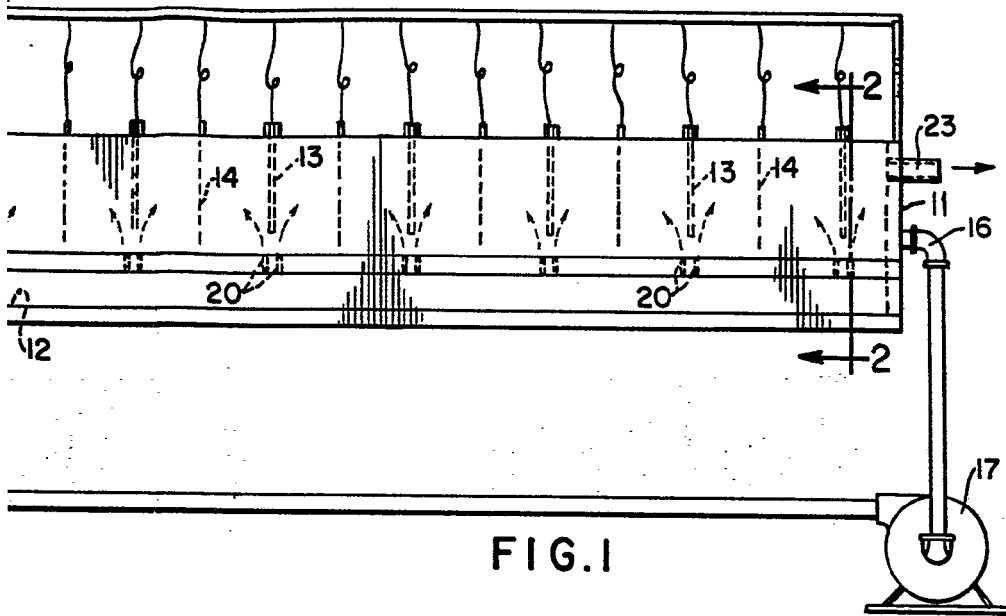
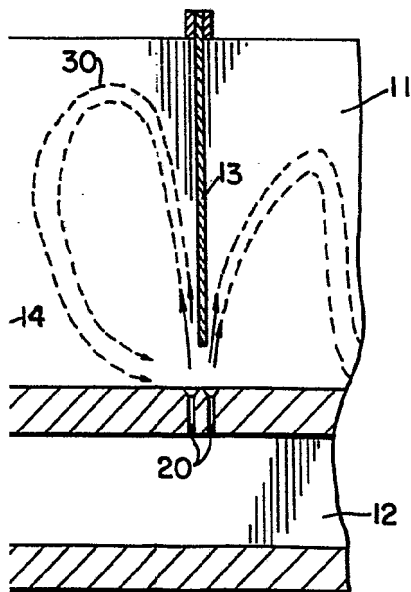


FIG. 1



G. 3

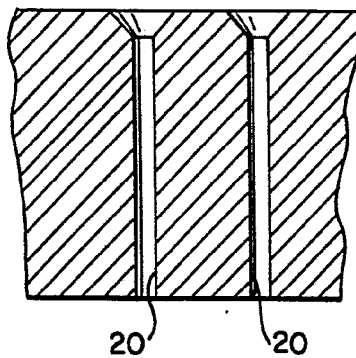


FIG. 4

ESCALA VARIABLE
MADRID, 25 DE Febrero DE 1967
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

337311

337311

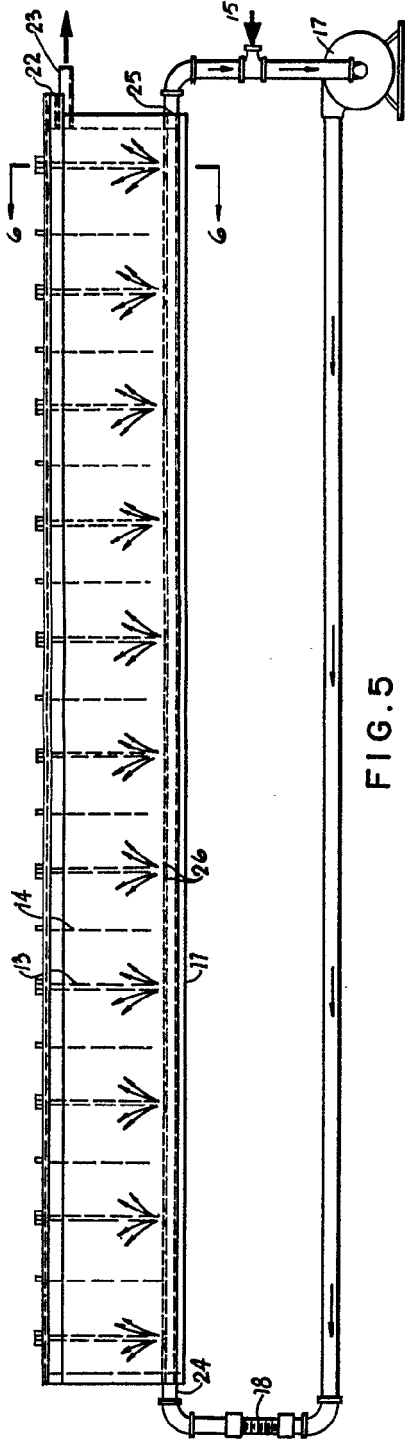


FIG. 5

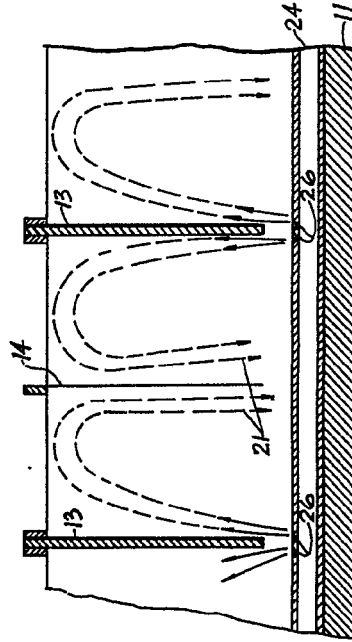


FIG. 7

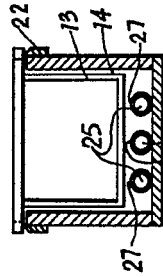


FIG. 6

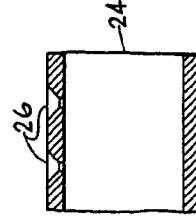


FIG. 8

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 25 DE FEBRERO DE 1967
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.

337311

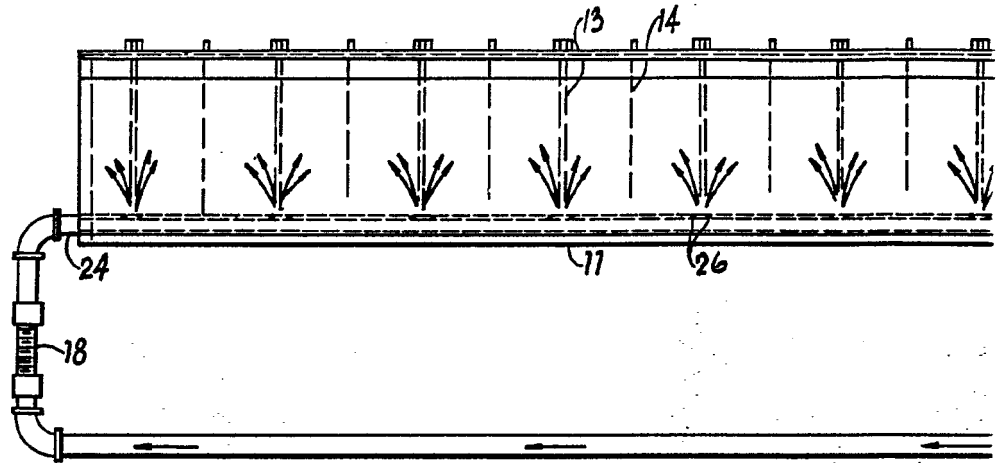


FIG. 5

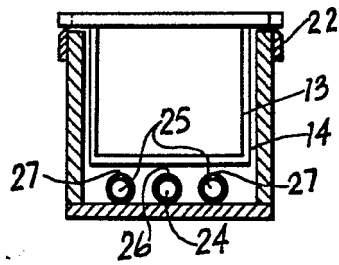


FIG. 6

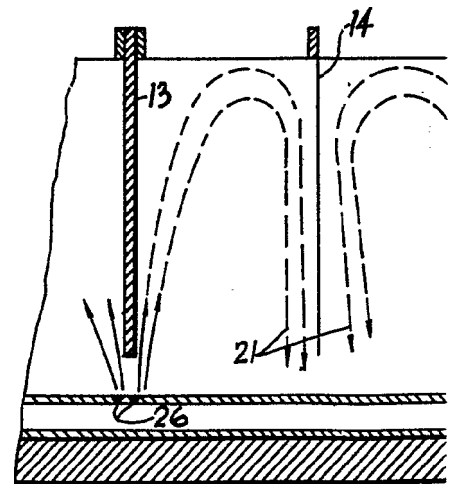


FIG. 7

337311



FEB 25 1867

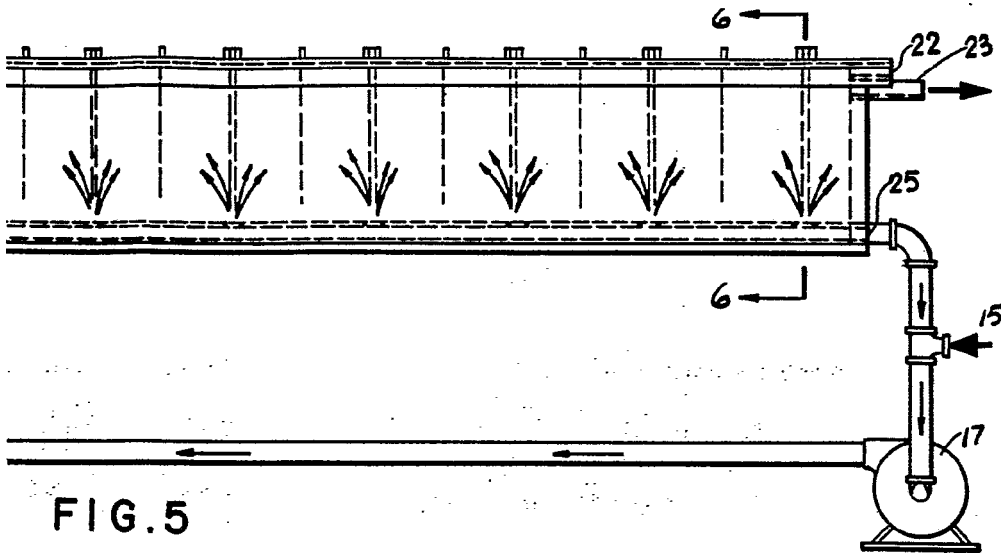


FIG. 5

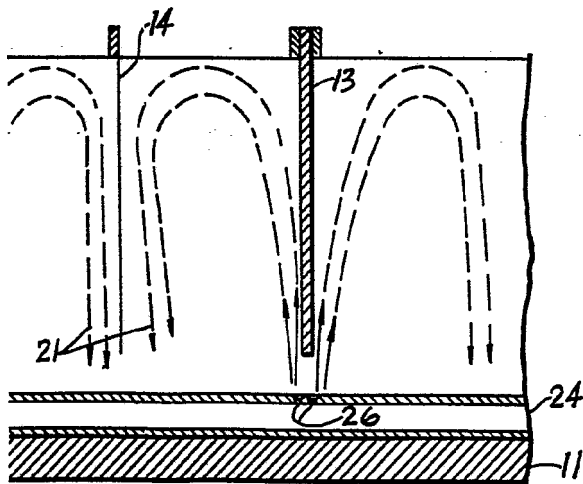


FIG. 7

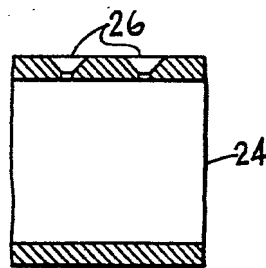


FIG. 8

ESCALA VARIABLE
MADRID, 25 DE Febrero DE 1867
BERNARDO UNGRÍA
P. P.