



PATENTE DE INVENCION

B. 1231.

338825

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento de valorización de los  
esquistos carboníferos".

.....

*Solicitante:* PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et Electro-  
metallurgiques, entidad francesa, residente en 23 rue  
Balzac, Paris Sème, Francia.

.....

Este invento se refiere a un procedimiento  
para el tratamiento de esquistos carboníferos, a fin  
de preparar sulfato de aluminio, puro, y de recuperar,  
en forma industrialmente utilizable, los demás minera-  
5. les contenidos en estos esquistos y, especialmente,



338825

los más abundantes, que son el hierro y el potasio.

- Estos esquistos son residuos de extracción de la hulla, demasiado pobres en carbono para utilizarlos como combustible, cuyo valor comercial es casi nulo. Su composición varía con su origen, pero contienen siempre una cantidad importante de aluminio, generalmente combinado en forma de hidrosilicatos; en ellos se encuentra, además, sílice libre y combinada, hierro, metales alcalinos, alcalino-térreos, así como trazas de otros muchos elementos. En general, un esquisto liberado, por calcinación, del agua y de los productos carbonados que contiene, incluye de 55 a 60% de sílice, de 20 a 30% de alúmina, de 5 a 10% de óxido férrico, de 4 a 5% de óxido potásico y de 0,5 a 1,5 % de óxido sódico, como constituyentes principales.

- La extracción de la alúmina contenida en los esquistos carboníferos, ha dado lugar a numerosas investigaciones. La principal dificultad deriva de la presencia del hierro y del potasio que, no solo han de eliminarse por completo de la alúmina, sino que, además han de recuperarse en forma comercialmente utilizable para que la explotación industrial del procedimiento sea económicamente posible.

- Entre los métodos anteriormente descritos para la preparación de la alúmina por vía ácida, se han citado a menudo el ataque con ácido sulfúrico y la precipitación con alcohol de la solución bruta de sulfato de aluminio así obtenida, pero los autores se han limitado a la descripción de una operación aislada. Han obtenido excelentes resultados, que no podían reprodu-



338825

- óirse industrialmente, dado que el principal problema, la eliminación de las impurezas, no está resuelto. Durante una operación aislada, es fácilmente posible separar por cristalización, del sulfato de aluminio de pureza satisfactoria, dado que las impurezas permanecen en las aguas-madres, pero en la práctica industrial, han de reciclarse éstas indefinidamente, que se enriquecen cada vez más en impurezas solubles, lo cual cambia por completo los datos del problema.
- 5.
10. Las soluciones sencillas aplicables a un ciclo aislado, hasta ahora propuestas, no han recibido aplicaciones industriales. Para ser industrial, el proceso utilizado ha de comprender, forzosamente, después de un cierto número de ciclos de puesta en equilibrio, un esquema continuo durante el cual todos los constituyentes contenidos en la carga de mineral se retiran en distintos puntos del circuito, por una parte en forma de sulfato de aluminio, puro, por otra, en forma de residuos generalmente inutilizables, como la sílice, y finalmente en forma de sub-productos industriales utilizables: óxido de hierro y sales de potasio en especial.
- 15.
20. Los procedimientos anteriormente descritos no permiten conseguir la solución de estos problemas y ésta es lo que constituye el objeto de este invento.
25. El procedimiento de este invento comprende un ciclo continuo de tratamiento del esquisto, caracterizado por el tipo de las reacciones puestas en juego, la composición de los líquidos en circulación y la elección de los puntos de salida de los productos residuales, intermedios o finales, Esquemáticamente, este procedi-
- 30.

338825



- miento comprende una trituración del esquisto y eventualmente su calcinación, luego un ataque por un exceso de solución acuosa concentrada y caliente de ácido sulfúrico impuro ya que se trata de una solución reciclada cargada de alúmina, hierro y metales alcalinos.
5. Después del ataque, se separa la fase sólida que se lava con agua para aislar los insolubles, de los cuales la sílice constituye el elemento esencial. Las aguas de lavado que contienen ácido sulfúrico y sulfatos solubles, se introducen de nuevo en el ciclo.
- 10.

- La fase líquida resultante del ataque sulfúrico, se trata con una solución acuosa de etanol, para precipitar de aquella los sulfatos de aluminio, de hierro y de potasio que se filtran y luego se disuelven, en caliente, en una solución acuosa concentrada de ácido sulfúrico, que por enfriamiento dejan depositar sulfato ácido de potasio, pobre en aluminio, que se reintroduce en el ciclo. De las aguas-madres, pobres en potasio, se hace cristalizar sulfato de aluminio que se purifica por una serie de cristalizaciones en caliente, en el ácido sulfúrico a 50% aproximadamente. Por otra parte, se recupera por destilación el alcohol contenido en el filtrado, luego se disuelve en este filtrado el sulfato ácido de potasio y se concentra la solución por evaporación. Por enfriamiento se deposita una mezcla de sulfato de hierro y de sulfato de potasio que se separa, por filtración, de la solución sulfúrica que se usa de nuevo como licor de ataque de los esquistos calcinados. Las mezclas de sulfatos impuros de hierro y de potasio, aisladas en dos puntos distintos del ciclo, se
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



338825

3 ABR. 1911

reunen, se calcinan y se lavan para separar el hierro en forma de óxido, y el potasio en forma de sulfato. Durante la calcinación de los sulfatos, se recupera el ácido sulfúrico contenido, en forma de sulfato de hierro.

5.

El procedimiento de este invento permite recuperar en forma de sulfato:  $Al_2 (SO_4)_3 \cdot 5,5 H_2O$ , alrededor del 90% del aluminio del esquisto; en forma de óxido que contenga menos de 4% de alúmina, alrededor del 90% del hierro y, en forma de sulfato, cerca de 95% del potasio.

10.

Las etapas del procedimiento se encadenan unas con otras. Después de un período transitorio de puesta en ejecución, el equilibrio alcanzado no se modifica ya, y la cantidad de los productos que se eliminan en ciertos puntos del circuito: sulfato de alúmina, sulfatos alcalinos, óxido de hierro, sílice, son rigurosamente equivalentes a las que se introducen en otros puntos: mineral, ácido sulfúrico, agua.

15.

20.

La composición de las soluciones del circuito, depende del grado de oxidación del hierro contenido en el mineral, pero el procedimiento de este invento permanece aplicable a todos los casos, con muy ligeras modificaciones solamente, tal como puede verse por los dos casos extremos siguientes: el uno se refiere al tratamiento de un esquisto bruto en el que el hierro se encuentra enteramente en el estado ferroso  $FeO$ , y el otro al tratamiento de un esquisto en el que el hierro se ha oxidado por completo al estado férrico  $Fe_2O_3$ , por calcinación.

25.

30.

338825 - 6 -



El proceso representado en la figura 1, se refiere al caso de un esquisto en el que todo el hierro se encuentra en el estado divalente.

5. El esquisto natural triturado se vierte en una cuba de ataque, que recibe, además, una solución acuosa de ácido sulfúrico que contenga de 600 a 900 y, con preferencia, del orden de 800 g de  $\text{SO}_3$  por litro. Como se trata de una solución de reciclado, contiene también de 10 a 20 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 3 a 5 g de  $\text{FeO}$ , de 10 a 20 g de  $\text{Na}_2\text{O}$  y de 30 a 60 g de  $\text{K}_2\text{O}$  por litro. Se tratan de 10. 200 a 300 kg de esquisto por  $\text{m}^3$  de solución de ataque. La reacción se desarrolla con agitación durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 horas, a la temperatura de ebullición del líquido, a la presión atmosférica, para 15. asegurar una reacción lo más completa posible.

Al final de esta operación, el sulfato de aluminio queda completamente en solución en el ácido que contiene entonces de 45 a 75 g/l de alúmina. Una parte del hierro y del potasio pasa también en solución en forma de sulfato, y una parte de estos metales se arrastra 20. en los lodos o barros residuales del ataque. Por decantación, centrifugación, filtración o cualquier otro medio conocido, se separa la fase líquida L1 de la fase sólida.

25. a) - La fase sólida pasa a una serie de cubas de lavado 1 - 2 - 3, en las que experimenta, en contracorriente, un agotamiento metódico con agua. Se desechan los lodos insolubles formados por sílice que solo contiene una cantidad muy pequeña de alúmina, de hierro y de 30. metales alcalinos. Los productos carbonados, contenidos



en el esquisto bruto, así como otros elementos presentes en pequeñas proporción, se eliminan con los lodos.

5. Los sulfatos de hierro, de potasio y de aluminio que se hallaban en el líquido de impregnación de los lodos, son arrastrados por la corriente de agua. El tratamiento de estas aguas de lavado L11 se describirá más adelante.
10. b) - La fase líquida L1, después del ataque del esquisto, se mezcla con una solución L2 rica en alumina y en ácido sulfúrico, constituida por una parte de las aguas-madres de primera cristalización del sulfato de aluminio. Para hacer cristalizar esta mezcla, se le añade una solución acuosa de etanol y se la agita prolongadamente a unos 30°. Se deposita una mezcla de sulfatos de aluminio y de potasio que contiene todavía un poco de hierro y de sodio. Por filtración se los separa de las aguas madres hidroalcohólicas, cuyo tratamiento se indicará luego, después se los hace disolver a unos 80° en la
15. solución L6 que tiene la misma composición que L2, aguas madres de primera cristalización del sulfato de aluminio. Merced a esta adición de líquido rico en ácido sulfúrico, se obtiene un licor L3 que, por enfriamiento a unos 45°, deja depositar sulfato ácido de potasio S2 que contiene muy poco aluminio. Se separan del mismo las aguas madres
20. L4 a las que se agregan las aguas de lavado L12 de los cristales de primera cristalización del sulfato de aluminio. Después de concentración por evaporación de una parte del agua, el líquido se enfría a unos 45° y se hace cristalizar en él sulfato de aluminio, por introducción
25. de un iniciador procedente de una operación anterior. Los
- 30.

338825

- 8 -



cris-tales se escurren, luego se lavan con el filtrado de la cristalización siguiente. Tienen, esencialmente, la composición:  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 0,5 SO_4H_2 \cdot 11$  a  $12 H_2O$  y contienen todavía pequeñas cantidades de impurezas.

5. Se hacen disolver estos cristales en el líquido de lavado de la cristalización siguiente; este procedimiento permite transformar la sal ácida con 12 moléculas de agua, en un sulfato neutro con 5,5 a 6 moléculas de agua, según el método que constituye el objeto de la patente española 314.493 por "Procedimiento de preparación de sulfato neutro de aluminio cristalizado, con poco contenido de agua". Este método consiste en hacer cristalizar entre  $105$  y  $140^{\circ}C$  una solución ácida de sulfato de aluminio, cuya composición en ácido sulfúrico, agua y aluminio esté comprendida entre límites bien determinados. Después de lavado con una solución de ácido sulfúrico al 50% y luego, eventualmente con muy poca agua, la sal neutra poco hidratada es prácticamente pura.
10. Sin embargo, es posible aumentar todavía la purificación, sometiendo la sal a otra o a otras cristalizaciones sucesivas, como se indica en el esquema. La cantidad de aluminio transformada en sulfato puro, es del orden del 90% del aluminio contenido en el esquisto. El ácido sulfúrico introducido en el ciclo para el lavado de los cristales, compensa las pérdidas en ácido sulfúrico debidas sobre todo a la extracción del aluminio y de los metales alcalinos en forma de sulfatos.
15. El tratamiento de la fase líquida separada después de la precipitación con el etanol, comprende primero la recuperación, por destilación del alcohol conte-
- 20.
- 25.
- 30.

338825 - 9 -



- nido en este filtrado. El alcohol retorna al circuito para servir para la precipitación de la mezcla L1 - L2 prácticamente no existe pérdida de alcohol. La solución caliente, libre de alcohol, recibe los cristales S2 del sulfato ácido de potasio, luego se concentra por evaporación hasta que su titulación en  $\text{SO}_3$  total sea de 750 a 950 g y con preferencia 800 a 850 g/l. Este líquido L7 se separa entonces en dos partes:
- 5. - alrededor de 1/4 se concentra por evaporación, hasta que la temperatura del líquido a ebullición, a presión atmosférica, alcance unos  $180^\circ$ , luego se enfría a  $60^\circ$ , y por agitación prolongada a esta temperatura, se hacen precipitar sulfatos ricos en hierro y metales alcalinos. Puede acelerarse la precipitación por introducción de un iniciador, procedente de una operación anterior. Los cristales de sulfato S3 se separan del líquido L8 muy rico en ácido sulfúrico.
  - 10. - El resto de la solución L7 se mezcla con la solución L11 procedente del lavado de los lodos. Se concentra esta mezcla hasta que la temperatura del líquido en ebullición, a la presión atmosférica, sea del orden de  $140^\circ$ , luego se le enfría a unos  $45^\circ$ , durante algunas horas, con agitación, para hacer cristalizar una mezcla de sulfato S4 que se separa por filtración de las aguas-madres L9; la mezcla de las aguas madres L8 y L9 reconstituye la mezcla sulfúrica L10 que retorna al circuito para el ataque de una nueva carga de mineral. La cristalización de sal puede acelerarse por introducción de un iniciador procedente de una operación anterior.
  - 15. Los cristales S3 se mezclan con los cristales
  - 20.
  - 25.
  - 30.

338825<sup>10</sup> -



S4 y por calcinación a fondo, se provoca una disociación total del sulfato de hierro y una disociación parcial del sulfato de aluminio. El ácido correspondiente a los sulfatos disociados se recupera en forma de una mezcla de  $\text{SO}_3$  y de  $\text{SO}_2$ . Los sulfatos no disociados se separan de los óxidos por lavado con agua. Se obtiene sulfato de potasio puro por cristalización fraccionada de la solución. El óxido de hierro que contenga como máximo 5% de alúmina, es directamente utilizable en siderurgia.

5.

10.

EJEMPLO- Como materia prima se utiliza un esquisto carbonífero natural, triturado, de la composición ponderal siguiente

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,9 %	$\text{Na}_2\text{O}$	0,68 %
	$\text{FeO}$	4,5 %	$\text{K}_2\text{O}$	4,07 %
15.	$\text{SiO}_2$	46,9 %	varios	20,95 %

cuya mayor parte está constituida por productos carbonados y humedad. Se atacan 1,25 toneladas de esquisto, durante 4 horas, a ebullición, a presión atmosférica, en una cuba provista de un agitador, por  $5,35 \text{ m}^3$  de solución L10 cuya composición, referida al  $\text{m}^3$ , es:

20.

$\text{SO}_3$  810 kg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14 kg,  $\text{FeO}$  3,3 kg,  $\text{Na}_2\text{O}$  16,7 kg,  $\text{K}_2\text{O}$  45,6 kg

25.

Después de la filtración, se obtienen  $4,65 \text{ m}^3$  de solución L1 cuya composición, referida al  $\text{m}^3$ , es:  
 $\text{SO}_3$  780 kg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  60,5 kg,  $\text{FeO}$  11 kg,  $\text{Na}_2\text{O}$  17,6 kg,  $\text{K}_2\text{O}$  47 kg

30.

y lodos impregnados de líquidos, que se trata, en contracorriente, en un lavador de tres etapas 1,2,3 por medio de  $2,5 \text{ m}^3$  de agua. Los lodos lavados se desechan; contie-

338825. - 11 -



nen 765 kg de materias secas, en las que se han dosificado

$\text{SiO}_2$  73,6%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,9 %  $\text{FeO}$  0,45%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,16 %  $\text{K}_2\text{O}$  0,71%  
estando formado el resto por productos carbonados y cantidades muy pequeñas de elementos diversos.

5.

El líquido L11 de lavado tiene un volumen de  $2,8 \text{ m}^3$  y una composición, referida al  $\text{m}^3$ , de  
 $\text{SO}_3$  246 kg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17,9 kg  $\text{FeO}$  6,8 kg,  $\text{Na}_2\text{O}$  5,2 kg,  
 $\text{K}_2\text{O}$  25,3 kg

10.

El tratamiento de este líquido, se describirá más adelante.

La fase líquida L1, separada después del ataque del esquisto, tiene un volumen de  $4,65 \text{ m}^3$ . Se la manda a una cuba de precipitación, en la que se mezcla con  $1,6 \text{ m}^3$  de solución L2, que es una fracción de las aguas-madres de primera cristalización del sulfato de aluminio. La composición de estas aguas-madres, referida al  $\text{m}^3$ , es:

15.

$\text{SO}_3$  620 kg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 kg,  $\text{FeO}$  2,2kg,  $\text{Na}_2\text{O}$  15,9 kg,  
 $\text{K}_2\text{O}$  19,2 kg

20.

A esta mezcla, se le añade una solución acuosa de etanol que contenga  $12,25 \text{ m}^3$  de etanol puro, para precipitar la mayor parte de las sales. Después de agitación prolongada a  $30^\circ$ , se separan por filtración 3,905 toneladas de cristales S1, de composición

25.

$\text{SO}_3$  27,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,3%,  $\text{FeO}$  0,1 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,7 %,  $\text{K}_2\text{O}$  6,2%  
Se trata de cristales muy hidratados que, además, retienen gran cantidad de aguas-madres, por capilaridad.

30.

Estos cristales se disuelven, a  $80^\circ$ , en  $7,4 \text{ m}^3$  de líquido L6 constituido por el resto de las aguas-

338825<sup>12</sup> -



madres de primera cristalización del sulfato de aluminio y cuya composición es la misma de L2, antes indicada. Por enfriamiento, hacia 45°, esta solución muy ácida, deja depositar cristales de sulfato ácido de potasio que solo

5. contienen una pequeña cantidad de aluminio. después de 1 hora de agitación a 45°, se filtra y se separan 740 kg de cristales S2, que contienen:

$SO_3$  54,6 % -  $K_2O$  28,9 % -  $Al_2O_3$  0,5% -  $FeO$  0,05%  
y 9,6 m<sup>3</sup> de filtrado L4, conteniendo, por m<sup>3</sup>

10.  $SO_3$  547 kg,  $Al_2O_3$  44,7 kg,  $Na_2O$  15 kg,  $K_2O$  17,9 kg  
 $FeO$  2,06 kg

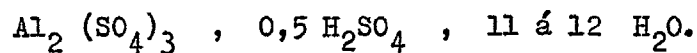
A partir de este líquido L4 se hace cristalizar el sulfato de aluminio. Se mezclan al primero 1,75 m<sup>3</sup> del líquido L12 procedente del lavado de los cristales

15. de primera cristalización del sulfato de aluminio, se concentra la mezcla, por evaporación, hasta que la temperatura del líquido en ebullición, a presión atmosférica, alcance los 130°; el alcohol recuperado durante la operación de concentración, se dirige al filtrado hidro-alcohólico

20. separado de los cristales S1.

El líquido concentrado se enfría a 45°, con agitación, y se induce la precipitación con una tonelada de cristales procedentes de una operación anterior. Al cabo de unas 10 horas, se separan cristales de sulfato de aluminio, que se lavan con las aguas-madres de la cristalización siguiente. Su composición corresponde a la fórmula

25.



Se retira una cantidad de 1 tonelada, correspondiente al peso del inductor, a fin de servir para el mismo uso. Estos cristales se someten a varias cristali-

30.

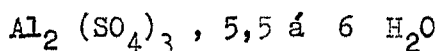
338825



zaciones sucesivas, en caliente, en medio ácido, según el procedimiento de la Patente española antes mencionada, utilizando, cada vez, aguas-madres de la cristalización ( $n + 1$ ), para lavar los cristales obtenidos por cristalización  $n$ , y aguas de lavado de los cristales  $n$  para disolver los cristales de la cristalización  $n$  siguiente.

El lavado de los últimos cristales se realiza con  $1,75 \text{ m}^3$  de ácido sulfúrico al 50%, y luego con la cantidad mínima de agua helada.

Se obtienen finalmente 1,1 tonelada de sulfato de aluminio:



Por consiguiente, se han aislado al estado de sulfato neutro, exento de hierro y de metales alcalinos, 250 kg de alúmina, de los 280 kg contenidos en el mineral tratado.

Los  $9 \text{ m}^3$  de aguas-madres L3 recogidas por filtración después de la primera cristalización del sulfato se utilizan como se ha indicado:  $1,6 \text{ m}^3$  (L2) se mezclan a la solución L1, y los  $7,4 \text{ m}^3$  restantes, sirven para disolver los cristales S1 precipitados por el alcohol.

Al filtrado hidro-alcohólico separado de los cristales S1, se le añade el alcohol recuperado durante la concentración de las aguas-madres de primera cristalización del sulfato de aluminio. La mezcla se caldea a continuación en un aparato provisto de una columna de platos, lo cual permite recuperar la totalidad del alcohol usado en el ciclo. Se disuelve a continuación el sulfato ácido de potasio S2 en el líquido libre de alcohol, luego



338825  
3 ABR. 1951

se concentra por evaporación, hasta que el volumen de la solución se reduzca a 4,875 m<sup>3</sup>. El líquido L7 así obtenido, contiene, por m<sup>3</sup>:

- 5. SO<sub>3</sub> 810 kg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,5 kg, FeO 10,4 Kg, Na<sub>2</sub>O 16,8 kg, K<sub>2</sub>O 45 kg.

Se retiran 1,3 m<sup>3</sup> de esta solución y se concentran hasta que la temperatura del líquido en ebullición a la presión atmosférica, llegue a los 180°; luego se enfría a 60° y se agregan como inductor, 30 kg de cristales procedentes de una operación anterior. Después de unas 10 horas de agitación a 45°, se filtra para separar los sulfatos que han cristalizado y se retiran 30 kg para servir de inductor en una operación ulterior. Se recogen 200 kg de cristales S3 de composición:

- 15. SO<sub>3</sub> 59,5 % ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,7 % ; FeO 5,9 % ; Na<sub>2</sub>O 3,2 % ; K<sub>2</sub>O 4%

El volumen del filtrado LS es de 0,8 m<sup>3</sup>, y su composición, referida al m<sup>3</sup>, es :

- 20. SO<sub>3</sub> 1170 kg ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,9 kg ; FeO 2,2 kg; Na<sub>2</sub>O 19,4 kg; K<sub>2</sub>O 63 kg

El resto de la solución L7, o sea, 3,575 m<sup>3</sup> se mezcla con los 2,8 m<sup>3</sup> de la solución L11 procedente del lavado de los lodos. Se concentra esta mezcla hasta que la temperatura del líquido en ebullición, a la presión normal, sea de unos 140°, luego se la enfría a 45° durante algunas horas, con agitación, para hacer cristalizar una parte de las sales. Así se separan 370 kg de cristales S4 que contienen:

- 25. SO<sub>3</sub> 50% ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5 % ; FeO 10,9% ; Na<sub>2</sub>O 0,2 % K<sub>2</sub>O 10,3%
- 30. 4,5 m<sup>3</sup> de filtrado L9 que contienen por m<sup>3</sup>:

338825

- 15 -



$\cdot\text{SO}_3$  755 kg ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15,1 kg ;  $\text{FeO}$  3,5 kg ;  $\text{Na}_2\text{O}$  16,7 kg ;  
 $\text{K}_2\text{O}$  43 kg.

5. Los líquidos L8 y L9 se mezclan y reconstituyen el líquido de ataque L10. Los residuos S3 y S4, se mezclan. Se obtienen así 570 kg. de mezcla de sulfato con un contenido de:
- $\text{SO}_3$  304 kg ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,9 kg ;  $\text{FeO}$  52 kg ;  $\text{Na}_2\text{O}$  71 kg ;  
 $\text{K}_2\text{O}$  46,2 kg.
10. y agua de cristalización y de impregnación. Se someten estos cristales a una calcinación a fondo, a fin de que la totalidad del sulfato ferroso se oxide y disocie en óxido férrico, lo cual implica la disociación de la mitad aproximadamente del sulfato de aluminio; la mezcla de anhídridos sulfúrico y sulfuros formados durante
15. la disociación, se recupera y transforma en ácido sulfúrico. El residuo de calcinación se lava en contracorriente, lo cual permite aislar 55 kg de óxido con un 95% en peso de óxido férrico, directamente utilizable en siderurgia. Por cristalización fraccionada de
20. la solución de los sulfatos, se retira sulfato de potasio puro, cuya cantidad corresponde a 43 kg de  $\text{K}_2\text{O}$ .
- El proceso representado en la figura 2, se refiere al caso de un esquisto cuyo hierro se ha oxidado por completo a la valencia 3, por calcinación.
25. La calcinación del esquisto triturado se realiza en atmósfera oxidante entre 500 y 900°. Esta operación es económica, porque la materia prima contiene, generalmente, suficiente carbono para que no sea preciso ningún combustible accesorio después de iniciarse la
30. reacción; ésta prosigue por sí misma bajo la acción de

338825<sup>16</sup> -



la corriente de aire que se envía a la masa en tratamiento. La operación puede llevarse a cabo de modo continuo en hornos tubulares utilizando eventualmente recuperadores de calor para recalentar al aire utilizado en la calcinación.

5.

El esquisto calcinado se vierte en una cuba de ataque que recibe, por otra parte, una solución acuosa (L12) de ácido sulfúrico que contenga de 500 a 900 g y, con preferencia, del orden de 700 g de  $\text{SO}_3$

10.

por litro. Por tratarse de una solución de reciclado, contiene además, de 5 a 10 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 3 a 5 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de 10 a 15 g de  $\text{Na}_2\text{O}$ , y de 15 a 20 g de  $\text{K}_2\text{O}$  por litro. Se tratan de 200 a 300 kg de esquisto calcinado, por  $\text{m}^3$  de solución de ataque. La reacción se

15.

realiza con agitación, durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas a la temperatura de ebullición del líquido, y a presión atmosférica, para conseguir una reacción lo más completa posible.

20.

Las cantidades relativas de mineral, de agua y de ácido sulfúrico, se han elegido para que al final del ataque, el sulfato de aluminio permanezca completamente en solución en el ácido que contiene entonces de 45 a 75 g de alúmina, por litro. Se disuelven también algo de sulfato de hierro y de sulfato potásico,

25.

pero la mayor parte de estos dos metales permanecen en estado sólido en el residuo de ataque. Esto permite separar de la alúmina, más fácilmente que en el caso de los esquistos brutos, la mayor parte del hierro y del potasio que el mineral contenga.

30.

A continuación, por decantación, centrifuga-

338825<sup>-17-</sup>



ción, filtración o cualquier otro medio conocido en esencia, se separa la fase líquida L1 de la fase sólida

- a) - La fase sólida, pasa a una serie de cubas de lavado 1 - 2 - 3 en las que experimenta, en contra-corriente, un agotamiento metódico mediante agua. Se desechan los lodos insolubles formados por sílice que solo contienen una cantidad muy pequeña de silicoaluminatos no atacados. Otros elementos, de los que el esquisto contiene pequeñas proporciones, se eliminan con los lodos.

- Los sulfatos de hierro y de potasio, por el contrario, se disuelven por la corriente de agua. El líquido de lavado L3 se retira del circuito en un punto (2) y se concentra por evaporación hasta que la temperatura de ebullición, a la presión atmosférica, sea de 110 a 115°. Por enfriamiento, esta solución concentrada deja depositar cristales S4 constituidos, principalmente por sulfatos de hierro y de potasio y una pequeña proporción de sulfatos de aluminio y de sodio. Estos cristales se aislan por filtración; su tratamiento se indicará más adelante. En cuanto al filtrado L4, retorna al circuito de lavado en (1) y se emplea para el desplazamiento del líquido de impregnación de los lodos, en el momento de su entrada en el primer lavador.

- Una variante de este tratamiento de lavado consiste en no retirar, para la concentración, más que una fracción del agua de lavado L3 en (2) y en hacer retornar directamente el resto L11 al licor de ataque, L12, para corregir su composición.

- b) - La fase líquida L1 separada después del

338825

- 18 -



- ataque del esquisto, se mezcla con las aguas de lavado L2 de los lodos. Se añade una solución L5 rica en alúmina y en ácido sulfúrico, constituida por una parte de las aguas-madres de primera cristalización del sulfato de aluminio. Para hacer cristalizar esta mezcla de las soluciones L1, L2, L5, se le añade una solución acuosa de etanol y se agita prolongadamente, hacia unos 30°C. Se deposita una mezcla de sulfatos de aluminio y de potasio que contiene todavía un poco de hierro y de sodio.
5. Por filtración, se los separa de las aguas-madres hidroalcohólicas, cuyo tratamiento se indicará a continuación; luego se los hace disolver a unos 80°C en la solución L6 que tiene la misma composición que L5; aguas-madres de primera cristalización de sulfato de aluminio. Merced a esta adición de líquido rico en ácido sulfúrico, se obtiene un licor L7 que, por enfriamiento a unos 45°C, deja depositar sulfato ácido de potasio S2 que contiene muy poco aluminio. Se separan las aguas-madres, a las que se agregan las aguas de lavado L13 de los cristales de primera cristalización de sulfato de alúmina.
10. Después de concentración, por evaporación de una parte del agua, el líquido se enfría a unos 45°C y se hace cristalizar en él sulfato de aluminio, por introducción de un inductor procedente de una operación anterior. Los cristales se escurren y luego se lavan con el filtrado de la operación siguiente. Esencialmente, tienen la composición:  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 1/2 SO_4H_2 \cdot 11 \text{ a } 12 H_2O$  y contienen todavía pequeñas cantidades de impurezas.
15. Se disuelven estos cristales en el líquido de lavado de la cristalización siguiente; este procedimien-
- 20.
- 25.
- 30.



- to permite transformar la sal ácida con 12 moléculas de agua, en un sulfato neutro de 5,5-6 moléculas de agua, según el método que constituye el objeto de la Patente Española al principio citada. Consiste en ha
5. cer cristalizar entre 105 y 140°C una solución ácida de sulfato de aluminio cuya composición en ácido sulfúrico, agua y alúmina esté comprendida entre límites bien determinados. Después de lavarse con una solución de ácido sulfúrico al 50% y, eventualmente, con muy poca
10. agua, la sal neutra poco hidratada es practicamente pura. Sin embargo, es posible elevar más aún la purificación, sometiendo la sal a una o a varias cristalizaciones sucesivas, como se indica en el esquema. La cantidad de aluminio transformada en sulfato puro, es del
15. orden de 90% del aluminio contenido en el esquisto. El ácido sulfúrico introducido en el ciclo para el lavado de los cristales, compensa las pérdidas de ácido sulfúrico debidas sobre todo a la extracción del aluminio y de los metales alcalinos en forma de sulfatos.
20. El tratamiento de la fase líquida separada después de la precipitación con etanol, comprende, primero, la recuperación, por destilación, del alcohol contenido en este filtrado. El alcohol retorna al circuito para intervenir en la precipitación de la mezcla L1 -L2 - L5,
25. prácticamente no existe pérdida de alcohol, La solución caliente libre de alcohol, recibe los cristales S2 de sulfato ácido de potasio y luego se concentra por evaporación, hasta que su proporción total de  $\text{SO}_3$  total sea de 750 a 950 y, con preferencia, 850 g/l. Este líquido
30. se enfría a continuación entre 30 y 60° y, con preferen

338825<sup>20</sup> -



5. cia, a 45°C; luego se agita durante varias horas en presencia de un inductor constituido por cristales procedentes de una operación anterior. Deja depositar una mezcla S3 de sulfatos metálicos, pobre en alúmina y rica en hierro y en potasio. El filtrado L10 retorna al circuito como líquido de ataque del mineral.

10. Los cristales S3 se mezclan con los cristales S4 separados en el tratamiento de los lodos residuales de ataque. Por calcinación a fondo, se provoca una disociación total del sulfato de hierro y una descomposición parcial del sulfato de aluminio. El ácido correspondiente a los sulfatos disociados, se recupera en forma de una mezcla de SO<sub>3</sub> y de SO<sub>2</sub>. Los sulfatos no disociados, se separan de los óxidos por lavado con agua. Se separa sulfato de potasio puro, por cristalización fraccionada de la solución. El óxido de hierro que contenga como máximo 5% en peso de alúmina, puede utilizarse directamente en siderurgia.

20. EJEMPLO. - El Ejemplo siguiente se destina a aclarar este invento en el caso de un tipo determinado de esquisto carbonífero. No tiene sin embargo ningún carácter limitativo. Para la claridad de la exposición, se ha descrito un proceso de operaciones sucesivas separadas. Sin embargo, en la práctica industrial, todas las operaciones se realizan simultáneamente y el proceso es continuo.

25. La materia prima es esquisto carbonífero machacado, calcinado a unos 700°C, de la composición ponderal siguiente,

30.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,8 %	Na <sub>2</sub> O	0,81 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,1 %	K <sub>2</sub> O	4,2 %
	SiO <sub>2</sub>	57,6 %	Varios	5,5 %

338825 - 21 -



ABR. 1957

Durante dos horas, y a la presión atmosférica, se atacan 1,76 toneladas de esquisto, en una cuba dotada de agitador, por 7,6 m<sup>3</sup> de solución sulfúrica en ebullición y de la composición siguiente, referida al metro cúbico.

5.

SO<sub>3</sub> 754 kg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,2 kg, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,3 kg, Na<sub>2</sub>O 13,8 kg, K<sub>2</sub>O 16,6 kg.

Después de la filtración, se obtienen 5,8 m<sup>3</sup> de solución L1 de una composición, por metro cúbico,

10.

SO<sub>3</sub> 712 kg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 63 kg, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,8 kg, Na<sub>2</sub>O 15,5 kg, K<sub>2</sub>O 15,5 kg,

y lodos impregnados de líquido, que se lavan en contracorriente, en tres etapas de depósitos de lavado 1 - 2 -

15.

3, mediante 5,3 m<sup>3</sup> de agua. Los lodos lavados se desechan; contienen 1,1 toneladas de material seco o sea el 62,5 % de peso del mineral. El análisis de esta materia es el siguiente,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,1 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,3 %, Na<sub>2</sub>O 0,14 %, K<sub>2</sub>O 0,41 %, SiO<sub>2</sub> 91 %, Varios 5%

20.

El líquido L3 que sale del segundo lavador, tiene un volumen de 5,4 m<sup>3</sup> y su composición, por metro cúbico, es,

SO<sub>3</sub> 193 kg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18,7 kg, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 26 kg, Na<sub>2</sub>O 4 kg, K<sub>2</sub>O 20 kg,

25.

1,2 m<sup>3</sup> (L11) se dirige directamente a la cuba de ataque y el resto (L4 o sea 4,2 m<sup>3</sup>) se concentra, por evaporación, hasta que su punto de ebullición llegue a 112°C. Esto corresponde a una reducción de volumen al tercio de su valor inicial. Manteniendo esta temperatura durante

30.

3 horas, se hace precipitar una mezcla de sulfatos S4 que

338825<sup>22</sup> -



se separan por filtración. Los cristales pesan 710 kg y contienen:

$\text{SO}_3$  51,7 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,9 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  12,6 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  1,2 %,  $\text{K}_2\text{O}$  7,7 %,

5. siendo el resto agua de hidratación. El filtrado L4, cuyo volumen es de 1,7 m<sup>3</sup> tiene por composición, referida al metro cúbico:

$\text{SO}_3$  260,6 kg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  42,3 kg,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  11,6 kg,  $\text{Na}_2\text{O}$  4,9 kg,  $\text{K}_2\text{O}$  17,35 kg.

10. Se dirige a la primera cuba, donde se realiza, por desplazamiento del líquido de impregnación, el primer lavado de los lodos residuales del ataque. De esta primera cuba salen 1,67 m<sup>3</sup> de líquido L2 que tiene por composición, referida al metro cúbico,

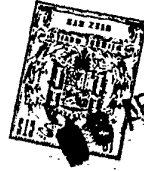
15.  $\text{SO}_3$  595 kg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50,5 kg,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7,06 kg,  $\text{Na}_2\text{O}$  8,74 kg,  $\text{K}_2\text{O}$  16 kg,

el líquido L2 se mezcla a los 5,8 m<sup>3</sup> de líquido L1 cuya composición se indicó anteriormente, y a 4,2 m<sup>3</sup> de líquido L5, constituido por una fracción de las aguas-madres (L8) de primera cristalización del sulfato de aluminio.

20. La composición del líquido L5 referida al metro cúbico es,

$\text{SO}_3$  615 kg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  21,5 kg,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  19 kg,  $\text{Na}_2\text{O}$  8,9 kg,  $\text{K}_2\text{O}$  10,9 kg.

25. Estos 11,67 m<sup>3</sup> de líquido se reúnen en una cuba provista de agitador y se enfrían a 30°C. Se añade a esta mezcla una solución acuosa que contenga 20,5 m<sup>3</sup> de etanol, para hacer precipitar la mayor parte de las sales que contiene. Luego se separan por filtración o centrifugación, 7,63 toneladas de cristales, Sl de composición,
- 30.



338825

$\text{SO}_3$  28 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,5 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,1 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,5 %,  $\text{K}_2\text{O}$  1,9%,

Estos cristales contienen, además agua, y alcohol de cristalización. Se les disuelve a una temperatura del orden de  $80^\circ\text{C}$ , en 15,3 m<sup>3</sup> de la solución L6

5. constituida por una fracción de las aguas-madres L8, de primera cristalización del sulfato de aluminio cuya composición es igual a la del líquido L5 antes indicada. La mezcla se enfría a  $45^\circ\text{C}$ , y se agita durante 1 hora a esta temperatura, con lo cual se precipitan 220 kg de sulfato
10. ácido de potasio S2, que se separa por filtración y de composición,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5 %,  $\text{K}_2\text{O}$  30,1 %,  $\text{SO}_3$  55 %

Las aguas-madres tienen un volumen de 20 m<sup>3</sup>, y su composición referida al metro cúbico, es,

15.  $\text{SO}_3$  571 kg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  41 kg,  $\text{K}_2\text{O}$  18,5 kg,  $\text{Na}_2\text{O}$  8,6 kg, a partir de estas aguas-madres, se hace cristalizar el sulfato de aluminio.

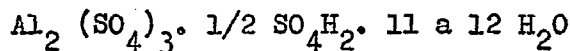
- Después de haber mezclado en ellas las aguas L13 de lavado de los cristales de primera cristalización del sulfato de alumina, se las concentra por evaporación, a presión normal, hasta que la temperatura del líquido en ebullición alcance los  $130^\circ$ .
- 20.

- Los destilados de cabeza contienen alcohol y se mandan al filtrado hidroalcohólico separado de los cristales S1. Se enfría hasta  $45^\circ$  con agitación, el líquido concentrado; después de algunas horas se añaden 1,5 toneladas de sulfato cristalizado procedente de una operación ulterior, con objeto de iniciar la precipitación. Terminada ésta, se separan por filtración, por una parte aguas-madres L8 cuyo volumen es de 19,5 m<sup>3</sup> y cuya composición
- 25.
- 30.

338825<sup>-24-</sup>



se indicó anteriormente, y por otra parte, cristales que se lavan con el líquido-madre de la cristalización siguiente. Corresponden sensiblemente a la fórmula,



5. A fin de servir para el mismo uso, se separa una cantidad de 1,5 toneladas de estos cristales, correspondientes al inductor. El resto de los cristales se someten a varias cristalizaciones sucesivas, en caliente, en medio ácido, de acuerdo con el procedimiento descrito en la Pa
10. tente Española citada al principio, por "Procedimiento de preparación de sulfato neutro de aluminio cristalizado, con poco contenido de agua", de los Solicitantes, utilizando cada vez aguas-madres de la cristalización (n + 1) para lavar los cristales obtenidos en la cristalización (n) y aguas de lavado de los cristales (n) para disolver los cristales de la cristalización (n) siguiente.

- El lavado de estos últimos cristales se realiza con una solución de ácido sulfúrico al 50%, y luego con una cantidad muy pequeña de agua helada; se obtienen finalmente, 1,75 toneladas de sulfato  $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$  exento de hierro y de metales alcalinos.
- 20.

- Al filtrado hidroalcohólico E14, separado de los cristales S1, se le añaden los destilados de cabeza de las aguas-madres de primera cristalización del sulfato de aluminio; la mezcla se calienta a continuación en una caldera coronada por una columna de platillos, lo cual permite recuperar la totalidad del etanol que intervino en el ciclo. Inmediatamente se disuelve el sulfato ácido de potasio S2 en el residuo, y se concentra éste hasta que la temperatura alcance 155° a la presión ordinaria;
- 25.
- 30.

338825 - 25 -



13 ABR. 1967

así se obtienen 6,75 m<sup>3</sup> de líquido L9, con una composición, por metro cúbico:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7kg, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,3 kg, Na<sub>2</sub>O 15,5 kg, K<sub>2</sub>O 17,3 kg,  
SO<sub>3</sub> 842 kg.

5. Este líquido se enfría a 45° y se mantiene varias horas a esta temperatura, La precipitación es mas rápida si se la induce con unos 10 kg de cristales procedentes de la operación anterior. Por escurrido se separan cristales de los que se retira eventualmente un peso igual a la cantidad de inductor agregado.

Se recogen 300 kg de cristales S3 de la composición siguiente,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,3 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,1 %, Na<sub>2</sub>O 1,4 %, K<sub>2</sub>O 5%, SO<sub>3</sub> 63 %  
el resto es agua de cristalización.

15. El filtrado L10 que representa 6,4 m<sup>3</sup> tiene la composición siguiente referida al metro cúbico,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,8 kg, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,2 kg, Na<sub>2</sub>O 15,7 kg, K<sub>2</sub>O 15,9 kg,  
SO<sub>3</sub> 859,2 kg.

20. Este líquido mezclado con las aguas L11 de lavado de los lodos, se recicla para el ataque de una nueva carga de esquisto calcinado.

Los cristales S3 y S4 se mezclan, obteniéndose así 1,1 toneladas de una mezcla de sulfato que contiene:

25. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 103 kg, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 110,7 kg, Na<sub>2</sub>O 12,7 kg, K<sub>2</sub>O 69,7 kg,  
SO<sub>3</sub> 566, 1 kg

siendo el resto agua de hidratación.

30. Se calcina la mezcla, lo cual implica la descomposición total del sulfato de hierro, y la descomposición del 50% aproximadamente de sulfato de aluminio. Por

338825<sup>-26-</sup>



lavado, se eliminan los sulfatos no disociados, y se aislan 116 kg de óxido de hierro con el 5% de alúmina, susceptible de utilizarse en siderurgia.

5. Por cristalización fraccionada del filtrado, se aísla sulfato potásico puro, correspondiente a 65 kg de  $K_2O$ .

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con los números PV.56.337 de 4 de Abril de 1966, y PV.56.338 de 4 de Abril de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:
20. "PROCEDIMIENTO DE VALORIZACION DE LOS ESQUISTOS CARBONIFEROS", caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento de valorización de los esquistos carboníferos, que tienen por efecto aislar de los mismos el aluminio en forma de sulfato neutro, el potasio en forma de sulfato y el hierro en forma de óxido férrico, caracterizado porque comprende atacar el esquisto por un exceso de una solución concentrada y caliente de ácido sulfúrico; separar la fase sólida y lavarla para aislar los insolubles que se desechan de los sulfatos que se reintroducen en el circuito; tratar la fase líquida por una
- 30.



338825

- solución acuosa de etanol para hacer precipitar de aquella sulfatos de aluminio, de hierro y de potasio; re-disolver en caliente estos sulfatos en una solución acuosa concentrada de ácido sulfúrico y hacer precipitar, por
5. enfriamiento, sulfato ácido de potasio que contenga muy poco aluminio y luego, después de la filtración y concentración del filtrado, hacer cristalizar en el mismo sulfato de aluminio que a continuación se purifica por una serie de cristalizaciones en una solución caliente de ácido sulfúrico al 50% aproximadamente; las aguas-madres y las aguas de lavado de estas cristalizaciones, se recuperan, se concentran, se separan por cristalización de una parte de los sulfatos de hierro y de potasio que contienen, y se usan de nuevo como solución de ataque del esquisto; los cristales de sulfato de hierro y de sulfato de potasio aislados durante el proceso, se reúnen, se calcinan y se lavan para separar el hierro en forma de óxido, y el potasio en forma de sulfato.
- 10.
- 15.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se tratan de 200 a 300 kg de esquisto bruto por m<sup>3</sup> de solución de ataque, cuya composición referida al metro cúbico es de 600 a 900 y, con preferencia próxima a 800 kg de SO<sub>3</sub>, de 10 a 20 kg de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 3 a 5 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 10 a 20 kg de Na<sub>2</sub>O y de 30 a 60 kg de K<sub>2</sub>O.
- 20.
- 25.

- 3.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se tratan de 200 a 300 kg de esquisto calcinado por m<sup>3</sup> de solución de ataque, cuya composición referida al metro cúbico es de 500 a 900 y, con preferencia, próxima a 700 kg de SO<sub>3</sub>, de 5 a 10 kg de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 3 a 5 kg
- 30.



338825

de  $Fe_2O_3$ , de 10 a 15 kg de  $Na_2O$  y de 15 a 20 kg de  $K_2O$ .

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca  
racterizado porque el sulfato ácido de potasio separado  
por cristalización en medio enérgicamente sulfúrico, se  
5. introduce de nuevo en el ciclo por disolución en las  
aguas-madres separadas por filtración de los sulfatos  
precipitados por el etanol.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca  
racterizado porque la mezcla de los cristales de sulfatos  
10. de hierro y de potasio, que contiene también sulfato de  
aluminio y sulfato de sodio, se somete a una calcinación  
a fondo para producir una disociación total del sulfato  
de hierro y una disociación parcial del sulfato de alumi  
nio, y luego por lavar con agua para separar óxido de hie  
15. rro que contenga como máximo 5 % en peso de alúmina; el  
sulfato de potasio se aísla en estado puro, del filtrado,  
por cristalización fraccionada.
- 6.- "Procedimiento de valorización de los esquis  
tos carboníferos", tal y como queda substancialmente des-  
20. crito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

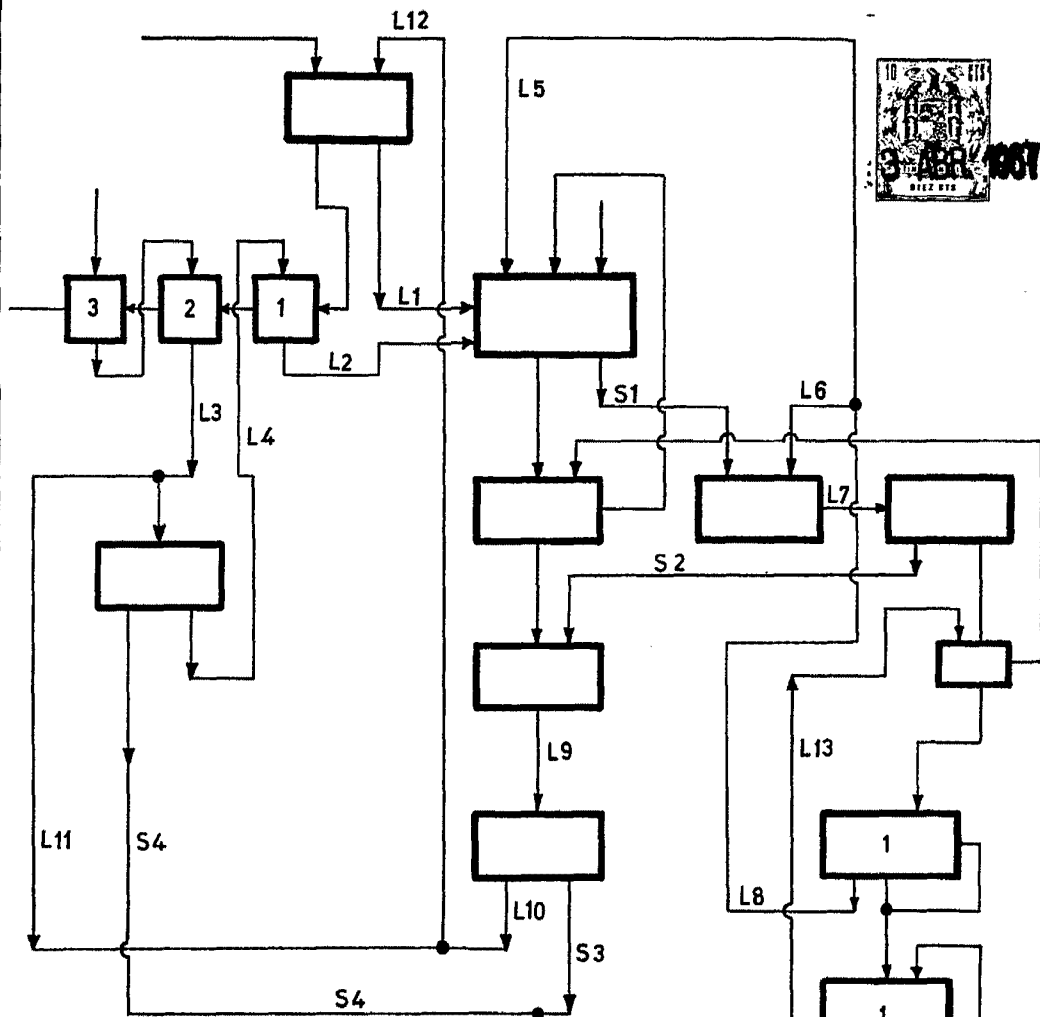
3 ABR. 1967

PECHINET, Compagnie de Produits  
Chimiques et Electrometallurgiques.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz



338825



ESCALA  
VARIABLE

3 ABR. 1987

MADRID. \_\_\_\_\_  
PECHINEY.

PECHINEY S.A. MADRID